

乙苯脱氢制苯乙烯反应出料 高温显热回收技术

刘文杰, 黄云群, 张洪宇, 缪长喜

(中国石化上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要:详细分析了传统工业装置中乙苯脱氢反应出料的高温显热回收工艺, 提出利用“L”型组合式三级换热器来回收反应出料的高温显热, 改善了以往工艺中第一段换热器换热管因操作不当等原因容易拉裂而影响生产稳定运行的问题, 该工艺在国内某 8 万 t/a 苯乙烯生产装置上得到成功应用。

关键词:乙苯; 脱氢; 苯乙烯装置; 组合式三级换热器; 稳定运行

中图分类号: TQ031.4; TQ025.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)03-0065-03

High-temperature sensible heat recovery technology for effluent from ethylbenzene dehydrogenation unit

LIU Wen-jie, HUANG Yun-qun, ZHANG Hong-yu, MIAO Chang-xi

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract: A detailed analysis is conducted of that traditional heat recovery processes for high-temperature effluent from ethylbenzene(EB) dehydrogenation unit, and a three-stage L-type complex heat exchanger is employed for effluent's sensible heat recovery from high-temperature reactor. the operational stability for heat exchanger is improved by avoiding the fracture of section tube of the No.1 exchanger, and the new process is successfully applied in an EB dehydrogenation unit with production capacity of 80kt/a of styrene.

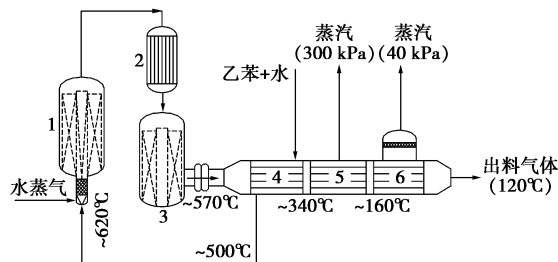
Key words: ethylbenzene; dehydrogenation; styrene unit; three-stage complex heat exchanger; operational stability

苯乙烯是石化工业中十分重要的化学品, 广泛用于电子、汽车、建筑、包装、日用轻工等领域^[1]。工业上, 苯乙烯主要采用乙苯催化脱氢法生产, 乙苯脱氢生产苯乙烯的主反应为: $C_6H_5-C_2H_5 \rightarrow C_6H_5CH=CH_2 + H_2$ ($\Delta H = 124 \text{ kJ/mol}$), 该反应是分子数增大的强吸热反应。从反应热力学上看, 提高温度、降低体系压力对反应有利^[2]。因此, 目前工业上大多数采用两段式负压脱氢装置, 并且将反应温度控制在 600℃ 以上^[3]。

1 传统高温显热回收方法

乙苯脱氢反应的工艺特性决定了乙苯脱氢反应后的气体出料温度高(560℃ 以上)、压力低(绝压 40 kPa 左右), 这部分热量非常可观, 必须加以回收利用, 并且反应器流出的高温物料应以最短的途径经过换热器, 以减少压降和热损失。为此, 传统乙苯脱氢制苯乙烯工艺在脱氢反应器后均设有三级组合式换热器以回收高温反应热^[4], 目前国内苯乙烯装置上通常采用卧式一字型三级组合式换热器来回收

这部分热量, 其流程见图 1^[5]。



1—第 1 反应器; 2—中间再热器; 3—第 2 反应器;
4—乙苯预热器; 5—低废热锅炉; 6—低低废热锅炉

图 1 卧式一字型三级组合式换热器
回收高温显热工艺流程图

传统工艺中, 通常采用 1 台连在一起的三级卧式换热器来回收反应器出口的高温气体(约 570℃)显热, 第 1 级换热器(乙苯预热器)是把经配汽的进料乙苯(约 95℃)过热至 500℃ 作为反应器进料; 第 2 级换热器(低废热锅炉)产生 300 kPa 蒸汽(表压, 以下若无特殊说明, 均指表压), 同时反应气体出料温度降至 160℃; 第 3 级换热器(低低废热

锅炉)产生 40 kPa 蒸汽,反应气体出料温度降至 120℃。

该流程明显的优点是:反应器流出的高温气体以最短的途径从三级换热器的管程通过,沿程压降小(< 7 kPa),并且热损失小,反应出料的高温显热得到充分回收。

2 存在问题及分析

2.1 存在的问题

上述流程虽然在热量回收和压降控制方面优点突出,但在实际工业装置运行中仍存在一些问题,据报道,国内采用该流程的某苯乙烯装置在运行不到 2 年时间内,三级组合换热器的第 1 级乙苯过热器就多次发生换热管与固定管板连接处被拉裂,壳侧的乙苯原料严重泄漏至管程而被迫全线停车,并且这种情况在不同规模的苯乙烯装置上时有发生,严重影响了苯乙烯装置的正常生产^[5-8]。

2.2 原因分析

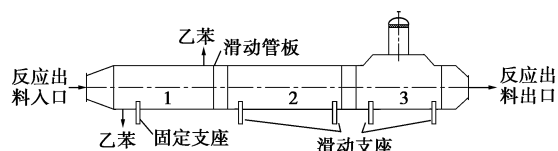
三级组合换热器的第 1 级乙苯过热器工艺操作条件十分苛刻,其典型操作条件见表 1。

从表 1 可知:乙苯过热器的管程平均壁温高达

表 1 第 1 级换热器工艺操作条件

	管程	壳程
进/出口温度/℃	570/340	95/500
进/出口压力/ kPa(绝压)	40/38	100/80
介质	乙苯脱氢反应产物(气相)	乙苯原料与水蒸气(气相)
程数	1	1

460℃,壳程平均壁温为 300℃,管、壳程温差达 150℃,特别是低温端(近第 2 级换热器处)温差达 250℃,这必然使两者的热膨胀量存在很大的差别,通过计算,该差值达 30 mm 以上。如果管/壳程的膨胀差得不到协调,将会导致换热管拉裂而使设备失效。为此,工业上常采用设置滑动管板来解决热膨胀不均的问题,并通过填料函实现管程和壳程介质的分隔(见图 2)。



1—乙苯过热器;2—低压废热锅炉;3—低低压废热锅炉

图 2 卧式组合式换热器吸收热膨胀结构示意图

(上接第 64 页)

3.2 中试试验结果与分析

ASH 中试试验结果见图 8。ASH 进水含油质量浓度平均为 909 mg/L,出水含油质量浓度平均为 227 mg/L,满足进入斜板隔油处理或两级气浮处理的进水水质要求。现场中试分离效率达到 74.7%,与小试实验结果相比约下降了 6%,这是受现场水质波动的影响。出水达到了该炼油污水处理场平流隔油池水力停留时间 4 h 时的处理效果,而 ASH 停留时间仅为 1 s 左右。

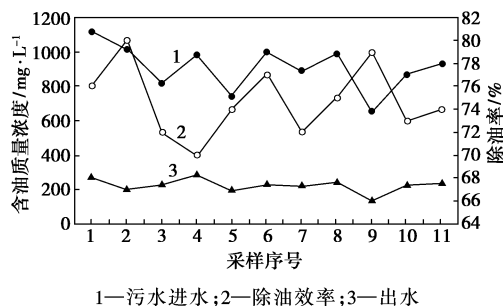


图 8 ASH 中试效果

4 结论

(1) 自制充气水力旋流器,并对其结构进行了优

化;实验室小试与现场中试中 ASH 均能成功地用于含油污水的净化。

(2) 将 ASH 用于含油污水净化实验,得出优化操作条件为:进料量 5.0 m³/h、气液体积比为 0.30 ~ 0.35、分流比为 0.16 ~ 0.18,上述条件下,ASH 分离效率最高达 82%,除油粒径的下限为 4 μm 左右。

(3) 在某炼油污水处理场开展现场中试,除油率达 74.7%,出水满足斜板隔油处理或两级气浮处理进水的要求;ASH 具有效率高、体积小、停留时间短等突出优势,具有替代常规隔油处理工序的潜力,在含油污水处理领域有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 赵立新,朱宝军,李枫,等.气携液-液水力旋流器分离性能影响因素[J].化学工程,2007,35(2):43-47.
- [2] 袁惠新,俞建峰,蔡小华.用旋流分离器处理含油污水的前景[J].炼油设计,2000,30(5):48-51.
- [3] 裴世瑜,汪华林,李小勇,等.含油污水气浮旋流耦合分离方法的研究[J].华东理工大学学报:自然科学版,2005,31(3):376-378.
- [4] Miller J D, Hupka J. Water de-oiling in an air-sparged hydrocyclone flotation[J]. Filtration & Separation, 1983(7/8):279-282.
- [5] 刘洪敏.充气水力旋流器处理含油污水的应用研究[D].北京:中国石油大学,2006. ■

但是上述换热器结构存在着以下较难克服的缺陷:

(1)第1级换热器的滑动管板受换热管管束质量(10万t/a装置规模的换热管束质量约为180t)的影响,其下部非常容易与壳体圆筒发生直接接触,在管板径向膨胀的同时作用下,滑动管板下部被圆筒紧紧包住而不能正常滑动^[9];

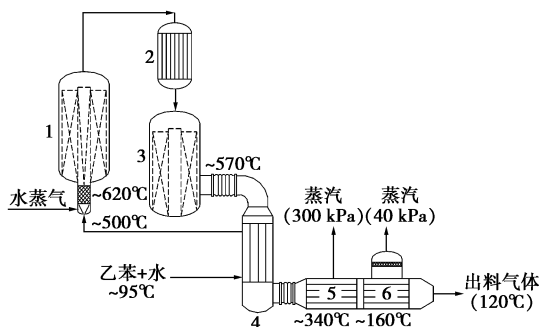
(2)苯乙烯非常容易聚合,换热器壳体底部聚合物以及结垢情况随时间延长而不断增加,影响了滑动管板的自由滑动;

(3)由于滑动管板受管束热胀冷缩的影响,在壳体内要有大约50mm的位移伸缩量,为保证滑动管板自由滑动,尽可能减少约束,对换热器壳体的圆度提出了相当高的要求,随着苯乙烯装置的大型化,对该换热器制造加工的要求也不断提高,否则极易造成滑动管板滑动困难。

通过以上分析,笔者发现:滑动管板的自由滑动困难是造成换热管拉裂而迫使装置停车的主要原因,特别是由于操作等原因而频繁开/停车时,这一现象会更加严重,随着装置的大型化,这一缺陷将日益突出。

3 L型组合式换热器新技术

L型组合式换热器新技术的开发,解决了传统的卧式一字型组合换热器工艺乙苯过热器容易泄漏的问题,同时又充分回收了反应出料的高温显热,其流程见图3。



1—第1反应器;2—中间再热器;3—第2反应器;
4—乙苯过热器;5—低压废热锅炉;6—低低废热锅炉

图3 L型组合式换热器回收反应出料
高温显热流程图

图3中三级组合式换热器的乙苯过热器由原来的卧式改为立式,第1级换热器和第2级换热器之间通过加设膨胀节相连,3台换热器形成L型,其余工艺操作参数均不变。

该工艺方案与传统的卧式一字型方案相比具有以下优点:

(1)乙苯过热器改为立式放置后,换热管管束的热膨胀方向与换热器自重方向一致,乙苯过热器的滑动管板不再受换热管管束质量的影响,滑动管板与壳体圆筒不发生直接接触,保证装置在开/停车及操作温度变动较大时也能正常滑动;

(2)换热器壳体底部聚合物以及结垢在壳侧四周增加均匀,不会累积在一侧而影响滑动管板的自由滑动;

(3)换热器壳体四周受力均匀,降低了对换热器壳体圆度的要求,换热器制造加工的难度降低;

(4)保留了原工艺热量回收率高的优点,且流程占地面积减小,沿程压降经计算仅增加1kPa,其值可忽略不计。

4 工业应用

L型组合式换热器在原理上改善了原反应出料显热回收工艺中乙苯过热器容易泄漏的问题,并且该技术已在国内某8万t/a苯乙烯装置上首次得到应用。该装置于2006年开车,到目前为止,乙苯过热器未发生泄漏,整个L型换热器组运行良好,反应出料气体出口温度达560°C,经换热器组换热后,第3级换热器出口温度降至110°C,高温显热得到了充分回收,并且整个换热器组沿程压降为6kPa,低于设计值,该工艺得到了成功应用。

参考文献

- [1] 崔小明. 苯乙烯的供需现状及发展前景[J]. 化学工业, 2005, 25(5): 43-50.
- [2] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology[M]. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1993.
- [3] 缪长喜. 苯乙烯生产技术进展及展望[J]. 工业催化, 2004, 12(增): 268-273.
- [4] Hancock E G. Benzene and Its Industrial Derivatives[M]. 穆光照, 译. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- [5] 胡忆涛, 杨梅, 梁亮, 等. Lummus/Uop装置苯乙烯单体收率下降原因分析及换热器填料函的改进[J]. 化工机械, 2004, 31(4): 217-221.
- [6] 田春霞, 仇性启, 张兵, 等. 苯乙烯装置过热器组支座受力分析[J]. 石油化工设备, 2006, 35(1): 48-50.
- [7] 宋永兰, 马永平. 过热器管束断裂分析及修复[J]. 石油化工设备, 1999, 28(5): 23-24.
- [8] 赵维, 吴刚, 罗弘, 等. 乙苯气-反应混合气换热器开裂分析及改进[J]. 石油化工设备, 2004, 33(4): 71-72.
- [9] 师树才. 乙苯蒸汽过热器失效分析及技术改进[J]. 压力容器, 2000, 17(2): 63-65. ■