

丙烯精制方法的选择与精制系统设计

赵国成*, 李振宇

(中国五环工程有限公司, 湖北 武汉 430223)

摘要: 详细介绍了丙烯中的杂质水、硫、O₂、CO、CO₂、砷、磷及不饱和烃等的危害及其精制方法, 并分析了精制方法选择的依据以及精制系统流程设计中需要考虑的因素。

关键词: 丙烯; 精制方法; 精制系统设计

中图分类号: TQ322.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)03-0124-03

Selection of propylene purification methods and design of purification system

ZHAO Guo-cheng*, LI Zhen-yu

(Wuhan Engineering Corporation, Wuhan 430223, China)

Abstract: The harm of the impurities in propylene such as water, sulfur, O₂, CO, CO₂, arsenic, phosphorus and unsaturated hydrocarbon is highly focused. The purification methods of propylene are also described. The basis of selecting purification method and the factors needed to be considered in the design process of purification system are analyzed as well.

Key words: propylene; purification method; purification system design

聚丙烯装置原料丙烯大多来自气分装置或甲醇制烯烃装置, 通常丙烯中的杂质水、硫、O₂、CO、CO₂、砷、磷、不饱和烃等含量均达不到聚合级丙烯的指标要求, 目前主流的聚丙烯工艺如液相本体法的 Spheripol 工艺、气相法的 Unipol 工艺和 Innovene 工艺均对聚合级丙烯的指标提出了较高要求, 因为丙烯的纯度影响到催化剂的性能和消耗、聚合反应的程度、产品质量及生产安全等诸多方面的问题, 所以丙烯精制系统是聚丙烯装置中必须要配置的, 以确保丙烯在进行聚合反应之前的杂质含量低于所要求的指标。丙烯精制方法的采用随炼油厂的实际情况而异, 以下分别介绍上述杂质的危害、精制方法及精制系统设计。

1 脱水

丙烯中的水不仅影响聚合催化剂三氯化钛的活性, 而且还可以和催化剂三氯化钛和助催化剂三乙基铝发生反应, 这不但增加了催化剂和助催化剂的消耗量, 而且增加了产品中灰分的含量, 严重影响产品的质量, 所以在进行聚合反应之前必须脱除至一定浓度以下。丙烯中水有游离水和饱和水 2 种存在形式, 通常脱水的方法有沉降脱水、聚结器脱水、固碱脱水和分子筛脱水。

1.1 沉降脱水

沉降脱水是通过把丙烯静置在容器内一段时间

后, 由于水的密度比丙烯的密度大得多, 水开始沉降到容器的底部并与丙烯分层, 然后通过定期打开容器底部的放水阀从而使丙烯和水分离。这种方法能脱除丙烯中粒径较大的游离水, 但是对粒径较小的游离水和饱和水却无能为力。丙烯储罐和沉降槽就是利用该方法进行初步脱水的。

1.2 聚结器脱水

聚结器是一个内部安装有聚结元件(金属丝网或纤维类滤芯等)的容器, 结构如图 1 所示。丙烯中的微量游离水被乳化以分散相的小液滴形式分布在丙烯连续相中, 当丙烯通过聚结元件时, 小液滴与聚结元件进行碰撞后被捕集、聚结形成大液滴, 最后在自身的重力作用下从丙烯连续相中沉降脱落。所以用聚结器脱除的水一般为采用沉降脱水不能使其沉降的粒径小于 10 μm 的游离水。聚结器对该种游离水的脱除效率达 99.5% 以上。

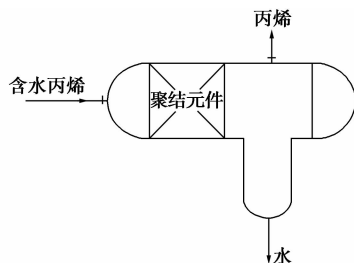
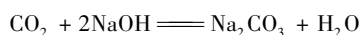
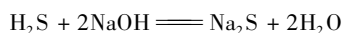


图 1 聚结器结构图

1.3 固碱脱水

固碱是指固态的 NaOH, 俗称片碱, 具有强吸水特性。装填在固碱塔中的固碱吸附丙烯中的水会潮解直至变成浓碱液从塔底排出。该方法对于大粒径和小粒径的游离水都可以脱除, 但是当丙烯中含水量较大时, 固碱稀释过快, 消耗大量固碱, 需要在生产过程中频繁更换新碱, 增加了劳动强度。而且产生的废碱液不但污染环境, 而且处理起来需要消耗蒸汽和水。甚至当丙烯中的含水量太大时, 由于固碱稀释得过快, 造成切碱液线阻塞而排碱不畅, 碱液超过进口线而被丙烯携带至下游, 使固碱塔失去作用, 所以一般不建议固碱塔单独使用, 最好设置在聚结器后面与聚结器串联使用, 特别是丙烯中水含量较大时。固碱对游离水脱除效率几乎可以达到 100%, 但是不能脱除丙烯中的饱和水。

固碱除能吸水外, 还有脱除 CO₂ 和 H₂S 的功能, 因为固碱吸水后变成的浓碱液和丙烯中的 CO₂ 和 H₂S 反应生成 Na₂CO₃ 和 Na₂S, 反应方程式如下:



但是当丙烯中的水含量很小时, 碱液变少, CO₂ 和 H₂S 与碱液接触机会变少, 脱硫和脱 CO₂ 效果就会变差。所以固碱使用时含水量需达到一定值时, 才能起到脱硫作用, 但是碱液对 COS 等有机硫几乎没有脱除作用。

1.4 分子筛脱水

分子筛是一种硅铝酸盐晶体, 多孔结构, 具有极强的吸附性, 可以吸附直径小于孔径的小分子, 而大于孔径的丙烯分子则不被吸附, 丙烯脱水使用的分子筛主要有 3A 分子筛和 13X 分子筛, 这些分子筛在很低的水蒸汽分压下仍有较大的吸附容量, 所以可以脱除丙烯中的饱和水。3A 分子筛能使丙烯中的水的体积分数脱除至 1×10^{-6} 以下, 可以满足大多数聚丙烯工艺的要求, 而 13X 分子筛的平衡水吸附量比 3A 分子筛大, 所以常应用于对丙烯中杂质含量要求更苛刻的 Unipol 聚丙烯工艺, 该工艺要求丙烯中水的体积分数控制至 0.1×10^{-6} 以下。同时由于 13X 分子筛的孔径比 3A 分子筛孔径大, 可以吸附 CO₂、CO、醇、醚等一些杂质, 所以采用 Unipol 聚丙烯工艺时常把 13X 分子筛床层放在丙烯精制单元流程的最末端, 作为丙烯进聚合反应器前水和其他杂质指标的最后控制。由于 13X 分子筛制作工序复杂、价格较高, 如果丙烯中水含量较高, 常在 13X 分子筛床层前面串联价格较便宜的 3A 分子筛, 这样可以减少 13X 的装填量及再生次数, 以减

少建设投资和生产成本。

这些分子筛的寿命一般为 3~5 年。当使用一段时间床层被穿透后, 可用干燥的热氮气通过床层使水分子从分子筛中解吸出来, 从而使分子筛得到再生并重复利用, 但是设计时需配置再生系统。

如炼油厂中丙烯含水量较大时, 常采用以上几种方法的组合进行脱水, 即采用沉降法或聚结器脱除丙烯中的绝大多数游离水, 然后用固碱脱除剩余的游离水, 最后用分子筛脱除饱和水。因为固碱或分子筛需要更换或再生, 这样组合方法可以减轻固碱或分子筛的脱除水负荷, 从而减少更换或再生的频率, 减少劳动强度和生产成本。

2 脱硫

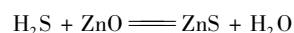
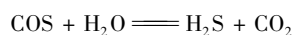
丙烯中的硫分为无机硫和有机硫, 前者如 H₂S, 后者如 COS、CS₂、硫醇和硫醚等。无论是有机硫还是无机硫对聚合反应都极其不利, 特别是 COS 和 CS₂ 能使催化剂活性下降, 产量降低, 并且使粉料产品中出现塑化块, 含硫量过高甚至能终止聚合反应链。所以各种聚丙烯工艺都对总硫含量和 COS 含量做出了严格的要求, 一般要求其质量分数限制在 1×10^{-6} 以下。目前炼油厂原油一般为高硫原油, 丙烯硫质量分数大部分在 10×10^{-6} 以上, 远远高于聚合级丙烯的要求, 所以必须设置脱硫系统。目前国内丙烯脱硫经常采用以下 2 种方法。

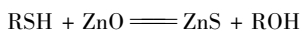
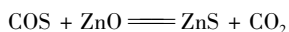
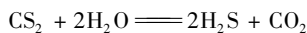
2.1 吸附法

直接用吸附剂吸附丙烯中的 COS、CS₂、硫醇和硫醚等, 如 BASF 公司的 selexsorb COS 和 selexsorb CD 吸附剂, 前者主要吸附 COS、H₂S 和 CS₂, 后者主要吸附硫醇和硫醚等含氧有机物, 经常把这 2 种吸附剂串联起来使用, 可以使丙烯中的总硫的质量分数降至 1×10^{-6} 以下, 羰基硫的质量分数降至 20×10^{-9} 。但该催化剂为进口催化剂, 价格偏高, 硫容含量不大, 导致一次装填量很大, 工程投资费用增高, 优点是可多次再生使用。目前这种吸附剂在国内已有可以替代的产品, 但是由于同样的缺点, 应用范围不是很广。

2.2 水解转化法

水解转化法采用 COS 水解剂和常温氧化锌脱硫剂串联的方式脱硫, 首先把 COS 转化为 H₂S, 然后用 ZnO 脱硫剂脱除 H₂S 和未被水解的 COS 和 RSH, 反应方程式如下:





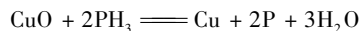
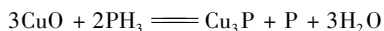
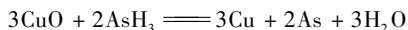
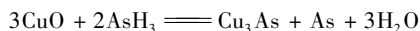
该方法简单易行,国内催化剂性能优异,COS 的转化率可以达到 99% 以上,脱硫效果与吸附法相当,而且价格便宜,硫容含量较高,装填量小,工程投资费用低,已在国内多套装置中有良好的使用业绩。缺点是不能再生,床层被穿透后必须更换。

需要特别指出的是,丙烯中水含量对 COS 水解反应有很大影响,水含量少则反应水量不足,COS 转化率较低,进而影响 ZnO 脱硫的效果;水含量多则会占据水解催化剂的有效表面活性位,研究得出 H₂O 和 COS 摩尔比为 2~10 时反应效果最佳^[1]。

在国内的很多聚丙烯装置中,常采用上述 2 种方法的组合进行脱硫,即在 COS 水解剂和常温氧化锌脱硫剂后再串联吸附脱硫剂,目的是当丙烯原料中硫含量波动较大时对硫含量指标进行最后把关。特别是对硫含量要求更高的气相法工艺,如 Unipol 工艺要求总硫的质量分数小于 0.1×10^{-6} ,Innovene 工艺要求总硫的质量分数不大于 0.5×10^{-6} ,采用上述组合脱硫是很有必要的。该吸附脱硫剂采用单塔装填即可,在上游 COS 水解剂和常温氧化锌脱硫剂能满足脱硫指标时可切出换剂,国内的吸附脱硫剂性能可以满足要求。

3 脱砷和磷

砷和磷在丙烯中以 AsH₃ 和 PH₃ 的形式存在,两者都为强还原剂,极易与聚合反应催化剂的活性组分反应而使其失活,所以各种聚丙烯工艺对砷和磷含量都有很严格的要求,如 Spheripol 工艺要求砷和磷的体积分数都小于 30×10^{-9} ,Unipol 工艺要求砷和磷的体积分数都小于 0.1×10^{-6} ,Innovene 工艺要求砷的体积分数小于 30×10^{-6} ,磷的质量分数小于 50×10^{-6} 。目前大部分的脱砷磷剂活性组分都是 CuO,分别与 AsH₃ 和 PH₃ 发生氧化还原反应,方程式如下:



脱砷磷剂也有极强的吸水性能和脱硫性能,所以在流程设计时应把脱砷磷剂放在脱硫和脱水后面^[2],因为吸收了硫和水的脱砷磷剂会影响其脱砷磷的效果,而且脱砷磷剂价格较昂贵,脱砷磷剂放在流程后面较经济,所以在进行脱砷磷之前,也必须严

格控制原料丙烯中硫和水的含量,一般要求丙烯中硫的质量分数要小于 0.5×10^{-6} ,水的体积分数要小于 10×10^{-6} 。

4 脱轻组分

丙烯中的轻组分主要有 O₂、CO、CO₂、CH₄ 和 C₂H₄ 等,其中 O₂、CO 和 CO₂ 对聚合反应影响很大,其中 O₂ 易把聚合催化剂氧化为无聚合活性的物质且 O₂ 含量的增加会导致产品等规度明显下降^[3]; CO 和 CO₂ 能使聚合链终止,降低催化剂的活性^[4]。

对于小本体法聚丙烯工艺,常采用固定床精制剂分别脱除 O₂、CO、CO₂,如用铜系精制剂脱除 CO,镍系精制剂脱除 O₂;而对于采用连续式气液本体法的大、中型聚丙烯工艺均采用汽提塔同时除去 O₂、CO 和 CO₂ 等轻组分杂质,因为这些组分与丙烯的挥发度差异很大。利用汽提法脱除轻组分具有操作简单、投资和生产成本都比较低等优点,缺点是会有少量丙烯单体随着轻组分而排出,增加了单体消耗。

5 脱不饱和和炔

丙烯中的不饱和和炔大多是丙炔(MA)和丙二烯(PD),它们会像丙烯一样参与反应,影响了聚合催化剂的活性和定向能力,严重时使聚合反应不能进行。目前脱除 MAPD 基本上是液相加氢法^[5],即丙烯为液态,在催化剂的作用下用 H₂ 把 MAPD 还原为丙烷或丙烯。液相加氢法的催化剂为钯系催化剂,该催化剂对丙烯中其他杂质比较敏感,少量的 O₂、CO、硫和砷等杂质都会使其活性大幅度降低,所以脱 MAPD 床层一定要设置在汽提塔、脱硫和脱砷磷等床层之后。

6 精制系统设计

通过上面分析可知,通常丙烯中的杂质水、硫、轻组分、砷和磷、不饱和和炔 5 种类型的杂质需要通过丙烯精制系统脱除,但是也不是所有聚丙烯装置都需要全部设置这 5 种脱除系统。这主要是通过比较界区原料丙烯纯度和所采用工艺技术要求聚合级丙烯纯度的差异来判断,只有当原料丙烯中某种杂质含量大于聚合级丙烯要求的含量,才需要设计该杂质的精制系统。

杂质含量的多少和波动情况也决定精制系统床层的设计,如脱水和脱硫,当水和硫含量较小且波动幅度不大,采用单一方式即可;反之,采用组合方式。

上述杂质的脱除流程顺序也需特别考虑,因为

(下转第 128 页)

自 2012 年 7 月开工以来,在加氢反应温度 282℃,氢气分压 1.85 MPa,氢油比 102,空速 4.34 h⁻¹的条件下,处理馏程 38 ~ 183℃,硫含量约 534 μg/g 的原料油时,精制石脑油各项指标均符合重整反应进料的要求。加氢反应器压力降一直稳定在 0.012 MPa 左右,表明加氢催化剂 FH-40B 并未出明显积碳。

常减压装置的原料为塔河原油,属于高硫中间基重质原油,其重金属、残炭及氯含量高,设备运行状况不佳,石脑油性质(终馏点 170 ~ 220℃,硫含量 1 200 ~ 1 600 μg/g)波动剧烈。2013 年 7 月底,常

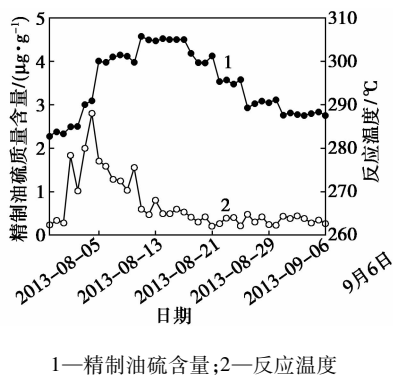


图 1 反应温度和精制油硫含量变化

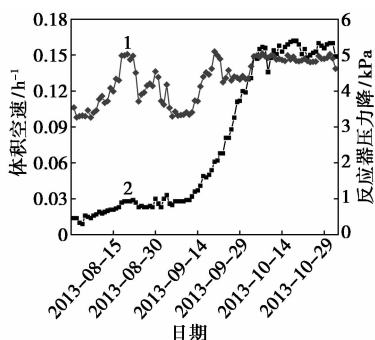


图 2 加氢反应器床层压力降趋势图

减压装置常压塔冲塔,精制石脑油硫含量随之上升,通过调整反应温度和原料性质,精制石脑油硫含量恢复正常值。但是,加氢反应器床层压力降出现明显上升,至 2013 年 11 月 2 日,反应器压力降已升至 0.167 MPa。其加氢反应温度调整、精制石脑油硫含量及反应器压力降变化趋势分别见图 1 和图 2。由图 1 可知,反应器压力降上升后,加氢反应温度较之前提高 6℃,精制石脑油硫含量才能满足重整进料的指标要求。说明部分 FH-40B 活性已受到积碳的影响甚至失去活性。

1.2 精制油硫含量超标

FH-40B 催化剂一直维持低温(282 ~ 288℃)操作,精制石脑油各项指标便能满足重整反应进料的要求。但自 2014 年 2 月 7 日起,精制石脑油硫含量长时间超标,导致重整催化剂硫中毒。精制油硫含量超标主要由 3 方面造成:一是加氢反应深度不足;二是换热器内漏^[1],三是汽提塔操作不当。从 2 月 8 日开始,通过降低反应空速、提高加氢反应温度、回炼加氢生成油、优化汽提塔操作等措施以期降低精制油硫含量,但未收到任何效果。其工艺参数调整情况见图 3。

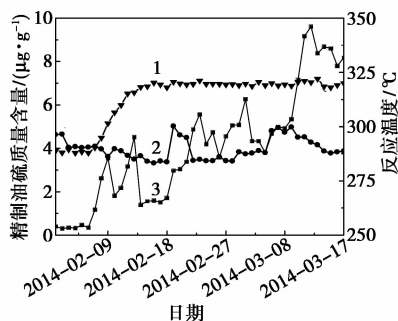


图 3 反应温度、空速及精制油硫含量趋势

由图 3 可知,提高反应温度、降低反应空速后,精制石脑油的硫含量并不能降低;回炼加氢生成油,

(上接第 126 页)

每种精制剂的特性不同,所以在精制系统设计时要使该精制剂在脱除杂质时其他杂质不会影响该精制剂的脱除性能,最好能使反应进行到最佳效果,如采用水解转化法脱硫时需要在适当的水含量下进行,床层最好设置在聚结器脱水和分子筛脱水之间;由于脱砷磷剂有极强的吸水性能和脱硫性能,脱砷磷剂床层应放在脱硫和脱水后面;而脱 MAPD 的精制剂对轻组分、硫和砷等杂质较敏感,所以脱 MAPD 床层一定要设置在汽提塔、脱硫和脱砷磷等床层之后。

参考文献

- [1] 谢苗诺娃,列伊捷斯. 工艺气体的净化[M]. 南京化学工业公司研究院,译. 北京:化学工业出版社,1982:213.
- [2] 李雪双,丁玲,姚庆,等. 聚丙烯生产中原料丙烯的精制[J]. 广东化工,2013,40(12):47-48.
- [3] 朱敏倩. 丙烯精制在生产过程中的作用及分析[J]. 应用技术,2013,40(12):47-48.
- [4] 乔建平,张东升,王素芳,等. Spheripol 聚丙烯技术用于原料丙烯精制研究[J]. 中国新技术新产品,2013,(17):24-25.
- [5] 赵炳义. 丙烯生产过程中丙炔、丙二烯的脱除[J]. 工业技术,1994,6(2):18-24. ■