

提高丙烯收率的途径探讨

焦哲哲 姜伟 王琴 张舒越

江苏延长中燃化学有限公司 江苏 泰州 225400

摘要: 丙烯作为重要的化工原料,广泛应用于塑料、合成橡胶和合成纤维等行业。对丙烷脱氢装置来说,丙烯收率的高低直接关系到企业的经济效益和市场竞争能力。本文通过对丙烯收率的受制因素进行简要分析,从监控原料组成变化、提高反应苛刻度、减少丙烯跑损和调整产品分离塔的分度精度四大方面来探讨日常操作中提高丙烯收率的有效途径,这些措施在实践中不断优化,取得了良好的效果。

关键词: 受制因素; 丙烯收率; 工艺操作

前言

近年来,在丙烯产能逐年递增的同时,丙烷脱氢装置因其工艺流程短、占地面积小,投资少、收率高、路线简单,并可副产高附加值氢气等优势,工业化应用非常广泛。今年,PDH产能占比更是一跃而上,稳居第一。市场竞争激烈,供大于求,而原料多依赖进口,受丙烷原料价格影响较大,在成本优势下降后提高丙烯收率、产出更多合格产品成为企业效益最大化的关键。本文将从工艺角度,分析影响丙烯收率的因素,结合日常实践操作,探讨提升丙烯收率的方法。

1 丙烷脱氢工艺介绍

江苏延长中燃60万吨/年丙烷脱氢装置采用鲁姆斯CATOFIN丙烷脱氢工艺,用进口纯度为95mol%的低温丙烷作为原料,该工艺采用高效的氧化铬-氧化铝催化剂在五台固定床反应器中循环切换进行脱氢,压缩后的产品气经低温回收工段,利用丙烯和乙烯冷剂最大限度回收丙烷和丙烯,最后经产品精制,得到聚合级丙烯产品。

2 丙烯收率受制因素分析

在日常操作中,除了工艺本身特点导致转化率受限外,还有其他方面会影响丙烯的收率。从原料进装置,到丙烯产品出装置,在反应、回收、产品精制每一阶段的操作中,都有值得关注的地方,主要表现在以下四个方面:

2.1 原料组成变化

在反应过程中,原料的纯度、组成变化也会显著影响反应效率。进料中丙烯含量的增多会增加积炭的生成,生焦量加大,可能导致床层温度控制困难。对于乙烷、乙烯等组分,不仅稀释了物料,还会明显降低装置的丙烯生产能力,降低产能,应尽量控制在尽可能低的水平。^[1]丁烷、丁二烯等副组分,它们抢占催化剂的活性位点,更易生成焦炭,也会影响丙烯的收率,导致床层

温度难以控制。

2.2 热力学平衡受限

丙烷脱氢反应是一个强吸热反应,在反应生成目标产品丙烯和副产品氢气的过程中,需外界提供较高的热量。烃入口温度和空气入口温度的提高有利于丙烷的转化,但同时受热力学平衡的限制,高温不可避免会带来裂解和催化剂积炭的问题。当积炭出现不成比例增加,会导致床层温度上升过快,这时需要迅速调整各项参数以校正反应器热平衡。多少温度下既可以得到最大丙烷转化率,又能减少积炭,需要在实践中反复摸索。

2.3 丙烯损失

在低温回收阶段,大部分的惰性气体(氢气、氮气、一氧化碳和二氧化碳)和轻烃被除去,丙烷、丙烯和重组分冷凝下来,送到后续产品精制阶段。开工初期,冷箱的丙烯损失也降低了收率,这部分的跑损集中在富氢尾气和脱乙烷塔尾气中。在投用乙烯冷剂回收丙烯的同时,还需要密切关注尾气中的二氧化碳含量,防止二氧化碳含量过高使冷箱和脱乙烷塔出现冻堵现象。

2.4 产品分离塔分离精度

在产品精制提纯阶段,丙烯产品中的丙烷浓度、产品分离塔底丙烯含量也对收率至关重要。作为提纯产品的重要一环,产品分离塔的温度、压力、回流量、塔底物料抽出量等都直接或间接影响着丙烯收率。如果丙烯产品纯度高到99.99%,产品中的丙烷浓度很低,而塔底物料中丙烯含量高,势必会减少丙烯的采出,降低收率。在装置刚开工阶段,为保证产品质量,达到更好的分馏效果,增加回流比,降低产品抽出率,必然会导致丙烯的损失。

3 工艺操作的优化

3.1 监控原料组成变化

装置中未转化的丙烷会循环回收,和界外预热后

的低温丙烷一起进入脱油塔，塔顶气相复温后和再生气返回的丙烷混合，作为总的进料量。在开工初期，更要时刻关注原料组成的变化，减少因原料引起收率下降或是损坏催化剂的现象。对于丙烷原料，丙烷含量要在95mol%min，乙烷控制在2mol%以内，正丁烷1mol%max，异丁烷2mol%max。多关注在线分析仪和采样分析数据结果，好及时做出调整。

虽然对可能存在丙烷进料中的杂质，催化剂具有一定的抗老化忍受力，但水、二氧化碳、氨、正丁烷、金属、卤化物等杂质必须控制在一定范围内，防止催化剂因杂质老化，加速催化剂失活。在新鲜进料组成中，正丁烷和异丁烷限制在约2.5mol%，防止更多焦炭产生；硫控制在35ppm以下，减少对设备的腐蚀；卤化物低于1ppm，金属不超过5ppm，氨小于1000ppm，在保证最大

丙烷转化率和反应速率的同时，减少对催化剂活性的影响。如若发现进料中丙烯含量增加，床层温度难控制，需要稍微降低空气和烃进口温度或是增加总进料量来维持床层温度，当发现原料组成有异常变化时，要提前调整操作，及时联系仓储倒罐。

3.2 提高反应苛刻度

脱氢反应的深度，直接影响丙烷的转化率。随着反应器升温、提负荷，需要不断优化反应器的操作温度、操作压力、空速，来提高目标转化率。提高反应温度和降低反应压力有利于反应向正方向进行，进而提高丙烷转化率。在装置试生产阶段，统计了空速一定的情况下，不同反应温度对应的脱乙烷塔底丙烷、丙烯的组成变化，见表1。

表1 不同反应温度下脱乙烷塔底物料组成对比

日期	加工量t/h	反应温度°C	再生空气温度°C	丙烯含量 (v/v) %	丙烷含量 (v/v) %
8.10	208	595	655	41.92	57.56
8.23	208	596	658	41.48	57.58
8.16	208	598	658	42.62	56.82

从表中可以看出，在装置100%负荷的情况下，反应温度598°C，再生空气温度658°C时转化率最大，脱乙烷塔底丙烯含量能到42.6%左右。

3.3 减少丙烯损失

低温回收工段，主要由一系列的换热器组成，也是丙烯易损失的地方。如果冷箱温度过高，特别是尾气分

离塔顶出口温度高，丙烯没办法完全冷凝下来。如果能控制好冷箱温度，及时投用、调整激冷器E-2017X乙烯侧和洗液，监控好富氢尾气在线分析仪AI20025-2中丙烷、丙烯含量，可有效减少丙烯通过富氢尾气跑损。在投用E-2017X乙烯侧过程中，尾气分离塔C-2013顶温度变化后富氢尾气中丙烷、丙烯的含量变化情况，见表2。

表2 投用激冷器乙烯侧后富氢尾气中丙烷、丙烯含量变化

日期	C-2013顶温°C	丙烷含量 (v/v) %	丙烯含量 (v/v) %	备注
6.5	-64	1.89	1.61	E-2017X投用前
6.7	-77	0.74	0.76	E-2017X投用后
7.8	-95	0.20	0.26	E-2017X投用后
9.5	-101	0.09	0.15	E-2017X、洗液投用后

从表中可看出，投用激冷器乙烯侧后，尾气分离塔顶温不断降低，同时随着洗液的投用，富氢尾气中的丙烯被回收下来，最终丙烷、丙烯总量可以降到0.2%~0.3%之间。

在脱乙烷塔的工艺控制中，要稳定脱乙烷塔的操作温度和压力，减少丙烯通过塔顶尾气跑损。在保证乙烷不带入产品分离塔的同时，控制好再沸量，防止整个塔热量过高，压力过高。正常塔压控制在0.59MPa，通过压控阀PV-30101来控制，如果超过0.6MPa来不及调节，会通过HV-30101放火炬，就会有更多丙烯损失掉。

同时根据脱乙烷塔尾气中二氧化碳含量及时投入塔顶冷凝器E-3001，将尾气中带走的较重组分冷凝下来；随着E-3001乙烯冷剂流量的增加，根据液位及时投用洗液泵，将冷凝下来的液相送到尾气分离塔进一步回收，以提高丙烯回收率。如表3所示，在投用塔顶冷凝器E-3001和洗液后，脱乙烷塔尾气里丙烷、丙烯含量最低可降至0%。但投用过程中，要监控好各点的温度和压力、压差，减少脱乙烷塔压力、液位和温度的波动，防止冻堵。

表3 脱乙烷塔尾气丙烷、丙烯含量

日期	FI-30102乙烯流量t/h	丙烷含量 (v/v) %	丙烯含量 (v/v) %	备注
7.3	0	5.55	18.62	E-3001投用前
7.5	2.52	0.95	5.81	E-3001投用后
9.6	9	0.13	0.98	开始投洗液
10.17	11	0	0	正常投用洗液500kg/h

3.4 调整产品分离塔分离精度

在进料组成相对稳定之后,控稳产品分离塔的压力,有利于精馏塔的操作。受循环水温度和塔顶、塔底温度的影响,塔压也会相应发生变化,这时需要及时调整产品分离塔回流比,在保证产品质量的前提下提高丙烯产品采出量。^[2]如果回流比过大,塔顶丙烯产品纯度很高,会导致循环丙烷中丙烯含量过大,丙烯在循环丙烷中损失,塔底过多丙烯进入反应部分,还会导致反应器

生焦。^[3]

日常操作中,反应压力维持在0.94MPa~1.0MPa之间(设计1.22MPa),回流量在1400t/h~1500t/h(设计1597t/h),就可以实现优质产品的采出。后续改善分离精度,主要通过降低回流比,使循环丙烷中的丙烯含量下降,塔顶丙烯产品中的丙烷含量略升,来实现丙烯产量的提高。回流比的调整变化对应产品中丙烷、丙烯含量的变化,见表4。

表4 丙烯产品中丙烯纯度和丙烷含量的变化

日期	循环丙烷中丙烯含量mol%	产品中丙烷含量 (v/v) %	产品中丙烯含量 (v/v) %	回流比
6.8	0.57	0.0137	99.98	26.8
6.29	0.44	0.0177	99.97	23.4
7.13	0.15	0.0927	99.90	20.5
10.18	0.11	0.1616	99.84	18.9

减少循环丙烷中的丙烯含量,在降低回流比的同时可以实现,按设计要求,塔底物料中的丙烯浓度要维持在1.5~3.0wt%之间,但实际操作下来,可以降低到0.1~0.2%,在保证塔盘MAPD(甲基乙炔和丙二烯)低含量的前提下产品质量依然优等。

在实际操作中,调整回流量时可以129层塔盘和178层塔盘上的分析仪作为参考,塔底的丙烯含量分析仪稍微滞后,也可根据每次丙烯产品取样分析结果进行调整。但是在塔底丙烯含量控制较低时,要关注分析仪MAPD(甲基乙炔和丙二烯)的浓度,防止MAPD(甲基乙炔和丙二烯)在塔盘的积聚,分解放热而产生危险。

结束语

现如今,PDH装置上新如雨后春笋,丙烯行业的格局正在转变。在装置日常运行操作中,除去设备本体状况、裂解的工艺条件这些不可控因素外,通过监控好原

料组成变化,优化工艺操作来提高丙烯收率,在每一次实操中,寻找一个个突破口,释放产能,力争做到效益的最大化。在装置满负荷的情况下,将反应温度调整至598℃,再生空气温度调整至658℃,减少丙烯损失将富氢尾气中的丙烷、丙烯总量降到0.2%~0.3%之间,脱乙烷塔尾气里丙烷、丙烯含量降至0%,改善产品分离塔精度将塔底丙烯含量降到0.1~0.2%,这些措施都能不同程度提高丙烯的收率。

参考文献

- [1]60万吨/年丙烷脱氢装置操作指南.[M].2020,06:3-11.
- [2]阮海燕,方玉华.提高丙烯和混合碳四产品收率的对策与措施.[J].乙烯工业.2006,18(3):33.
- [3]李景耀.优化操作工艺提高丙烯收率.[J].炼油与化工.2010,21(4):52.