

PDH装置产品气CO₂含量高的影响因素及改进措施

焦哲哲 杜翠萍 张舒越 柳 迎 刘开菊
江苏延长中燃化学有限公司 江苏 泰州 225400

摘要: 介绍鲁姆斯CATOFIN®丙烷脱氢技术反应系统的流程, 针对本项目产品气及后续分离单元低温回收段尾气、脱乙烷塔尾气中CO₂含量偏高, 分析CO₂含量偏高对装置的影响, 分析影响CO₂含量的因素, 并根据装置实际提出相应的改进措施。

关键词: PDH装置; CO₂; 催化剂还原; 循环时序器

前言

鲁姆斯CATOFIN®丙烷脱氢反应在循环运行的固定床反应器的催化剂上进行。多个反应器循环运行的系统为吸热的脱氢反应提供了一种方便可靠的供热方法, 同时保持主要工艺物流连续流动。反应周期以气相烃在热催化剂上脱氢开始。随着吸热反应进行, 催化剂逐渐降温。当温度过低不能促进反应时, 反应器就会被蒸汽吹扫, 然后用热空气加热催化剂, 燃烧掉在反应过程中沉积在催化剂上的少量焦炭。这个步骤之后反应器进入到下一阶段的抽真空(脱除空气)。在引入丙烷进料前, 向反应器中引入还原气缓冲罐(V-1008)来的低温回收段尾气一小段时间。该还原气用于除去催化剂床层吸附的氧气, 同时增加催化剂床层热量。通过加入此还原步骤, 避免了在线脱氢时由于燃烧而损失丙烷进料。然后另一个循环开始。一个反应器典型的循环时间为25分钟, 本装置配置5台反应器, 通过循环时序器既定49步顺序进行使烃和再热空气能够连续的流动, 它们可以简单地从一个反应器切换到另一个反应器。

1 产品气CO₂含量偏高对装置的影响

1.1 丙烷单耗增加

产品气中的CO₂是由反应系统中微量氧和丙烷或丙烯氧化生成, CO₂含量增加意味着丙烷与氧反应增加, 副反应增多丙烷单耗增加。

当产品气中CO₂含量增加, 在后续冷分离单元的低温回收段尾气中CO₂含量也随之增加, 当达到一定的浓度可引起冷箱产品气7#激冷器E-2017X冻堵。为了确保冷箱安全平稳运行, 需适当减小E-2017X冷剂乙烯侧流量, 尾气分离塔顶温度升高尾气中携带的丙烷、丙烯组分增加。低温回收段尾气温度、产品气中CO₂含量及尾气中丙烷、丙烯含量数据见表1:

6月6日低温回收段尾气中CO₂含量较高未投用E-2017X, 此时低温回收段尾气中丙烷、丙烯含量达到

3.55%, 当CO₂含量降低至1.5%左右时投用E-2017X, 此时低温回收段尾气中丙烷、丙烯含量约0.6%。

表1 低温回收段尾气温度与丙烷、丙烯含量数据

日期	6月6日	8月1日	10月25日
低温回收段尾气CO ₂ 含量 (v/v%)	2.09	1.27	0.70
尾气分离塔顶温度 (°C)	-63.59	-94.06	-101.22
低温回收段尾气丙烷含量 (%mol)	1.86	0.25	0.14
低温回收段尾气丙烯含量 (%mol)	1.69	0.35	0.17

当产品气中CO₂含量增加, 在后续脱乙烷塔中脱乙烷尾气中CO₂含量也随之增加, 当达到一定的浓度可引起脱乙烷塔顶冷凝器E-3001冻堵。为了避免冻堵引起塔压波动及尾气外送中断, 需适当减小E-3001冷剂乙烯侧流量, 脱乙烷塔尾气温度升高尾气中携带的丙烷、丙烯组分增加。脱乙烷塔顶尾气出口温度、脱乙烷塔尾气CO₂含量及尾气中丙烷、丙烯含量数据见表2:

表2 脱乙烷塔尾气温度与丙烷、丙烯含量数据

日期	6月29日	8月1日	10月25日
脱乙烷塔尾气CO ₂ 含量 (v/v%)	29.83	25.07	23.51
脱乙烷塔顶尾气温度 (°C)	-30.22	-63.11	-66.34
脱乙烷塔尾气丙烷含量 (%mol)	5.60	0.01	0
脱乙烷塔尾气丙烯含量 (%mol)	16.94	0.08	0.02

6月29日脱乙烷塔尾气中CO₂含量较高未投用E-3001, 此时脱乙烷塔尾气中丙烷、丙烯含量达到22.54%。当CO₂含量降低至25%左右时投用E-3001, 脱乙烷塔尾气中丙烷、丙烯含量小于0.1%。

综上所述, 当产品气中CO₂含量增加, 低温回收段

尾气及脱乙烷塔尾气中丙烷、丙烯含量增加,丙烷单耗增加^[1]。

1.2 冷箱E-2017X和脱乙烷塔顶冷凝器E-3001冻堵风险增加

当尾气分离塔顶温度低于一定CO₂分压下的凝固温度,即发生冷箱产品气7#激冷器E-2017X CO₂冻堵现象,

轻则引起燃料气管网波动,重则导致反应器下线装置停车。当脱乙烷塔顶温度低于一定CO₂分压下的凝固温度,即发生脱乙烷塔顶冷凝器E-3001冻堵现象,引起脱乙烷塔压力波动、燃料气管网波动,脱乙烷塔操作紊乱。CO₂凝固温度与压力数据见表3:

表3 CO₂凝固温度与压力数据

CO ₂ 压力/Pa	1×105	2×105	3×105	4×105	5×105
凝固温度(°C)	-78.2	-70.5	-64.5	-61	-58

2 影响产品气中CO₂含量的因素

2.1 抽真空总管压力

反应器进入抽真空阶段首先脱除再生阶段进入反应器的大量空气,抽真空总管压力越低,抽真空效果越好,能将反应器的压力抽的越低,空气脱除越彻底^[2]。

2.2 还原介质

正常生产期间还原气介质为低温回收段尾气,当低温回收尾气中的N₂、CO₂等杂质含量增加,有效还原组分减少,还原效果差。

反应器即将上线时系统无低温回收段尾气,还原介质为丙烷。当丙烷作为还原介质时装置运行数据显示产品气中CO₂含量明显增加。

还原过程中除把残余的氧气完全燃烧之外,催化剂床层和HGM需要得到还原。

氢气是一种强还原剂,还原反应中焓值更高,从动力学角度看氢气反应速率更快。丙烷或甲烷做还原介质时还原反应过程中产生CO₂,抽真空总管压力即使足够低依然会有CO₂残留。

2.3 还原气累积流量

就本装置而言,还原阶段进入反应器的还原气累积流量越大,反应器中残留的氧、催化剂及HGM被还原的越彻底,产品气中的CO₂含量降低。对于不同装置还原气累积流量设计与催化剂、惰性颗粒及HGM装填量有关。

2.4 有效还原时间

本装置循环时序器中,从检测到还原气阀门开到发出还原气阀门关闭命令共计95s,还原气累积流量设计需达到137kg,瞬时流量设计4727kg/h^[3]。装置实际运行过程中为了降低产品气中CO₂含量,还原气累积流量已达到165kg左右,还原气瞬时流量达到6300kg/h。此时废锅非甲烷烃含量最高达到45mg/m³,高于设计值7.8mg/m³。此数据表明少量还原气未经还原反应直接进入抽真空管网。在还原气累积流量一定的情况下,增加有效还原时间,降低还原气瞬时流量,提高还原效率同时避免非甲烷烃超环保指标。

2.5 产品气系统气密性

本装置自运行以来先后三次出现产品气压缩机三段入口氧含量在线分析数据异常上涨,经过现场仔细排查发现均为1#反应器烃出口管线与三通底座连接处焊缝泄漏。反应系统出现漏点,系统为负压工况,从泄漏处吸入空气导致反应系统氧含量增加,氧和丙烷在高温下氧化产生CO₂,导致产品气中CO₂含量增加。产品气压缩机三段入口氧含量见表4:

表4 产品气压缩机三段入口氧含量数据

日期	7月20日	8月28日	9月7日	正常
段间氧含量最大值ppm	183.1	210.6	73.2	15~30

3 产品气CO₂含量高的改进措施

3.1 降低抽真空总管压力

生产中通过调整抽真空喷射器EJ-1001入口蒸汽流量来控制抽真空总管压力。由表5可见抽真空总管压力降低,反应器压力降低有利于还原反应的进行,产品气中CO₂含量有所降低。

表5 抽真空总管压力与产品气CO₂含量

时间	9月26日	9月29日
抽真空总管压力MPa	-0.062	-0.058
还原反应器压力MPa	-0.045	-0.037
产品气CO ₂ (v/v%)平均值	0.824	0.861

现抽真空总管压力-62KPa左右,正在抽真空还原的反应器压力-45KPa,满足循环时序器压力真空度检测条件。当抽真空喷射器EJ-1001出口流程改至废锅抽真空总管压力上涨,产品气中CO₂含量有所上涨。

3.2 降低低温回收尾气中杂质含量

日常加强监控大阀密封氮气用量,发现氮气流量异常增加,及时排查处理。避免过量氮气进入产品气系统,增加低温回收尾气杂质含量。

通过增加还原气累积流量、降低抽真空总管压力等措施降低低温回收段尾气中CO₂含量,提高有效还原组分含量。表6为2023年7月、8月、9月低温回收段尾气组分平均数据与设计数据。

表6 低温回收段尾气组分实际数据与设计数据

组分	氢气	氮气	CO	CO ₂	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯
7月	41.14	3.97	14.77	12.21	17.32	3.47	2.50	2.02	2.60
8月	43.40	2.96	13.04	12.15	17.48	5.11	3.18	1.16	1.51
9月	46.54	0.36	14.36	10.44	18.82	3.14	3.84	1.06	1.44
设计数据wt%	41.87	4.74	17.51	2.33	11.35	19.69	2.12	0.04	0.23

从上表中可以看出装置低温回收段尾气中无效还原组分N₂、CO₂总和由7月份16.18wt%逐渐下降至9月份的10.80wt%，低温回收段尾气CO₂含量降低了1.77%，但与设计数据相比仍有一定差距。

3.3 增加还原气累积流量、修改还原气压力控制方案

根据装置目前运行情况，已将进反应器还原气压力设定值由设计的0.1MPa逐渐调整为0.185MPa，还原气累积流量增加至165kg左右，产品气中CO₂有所下降。表7为反应器还原气累积流量与产品气CO₂在线数据：

表7 反应器还原气累积流量与产品气CO₂在线数据

时间	8月24日 0~4时	9月18日 12~16时	9月18日 17~21
还原气累积流量平均值kg	161	164	169
产品气CO ₂ 平均值%mol	1.036	0.905	0.827

现继续通过提高还原气压力设定值的方法增加还原

气累积流量，会出现还原结束后还原气管线超压的问题，还原气累积流量提升受限。国内相同工艺PDH装置也遇到相似问题，已通过修改还原气压力控制方案，将还原气压力控制放置在循环时序器中，还原开始时压力控制阀给固定开度，延时投入自动，还原结束压力控制切手动并关闭随后投入自动，这样还原气流量相对稳定，压力控制阀快速关闭不会引起还原气管线超压，压力设定值可进一步提高，增加还原气累积流量。

3.4 延长有效还原时间

国内相同工艺PDH装置单台反应器还原气累积流量设计91.2kg，有效还原时间132秒，从表8脱乙烷塔尾气CO₂含量可看出，还原效果远高于本装置还原效果。联系工艺包商协调延长循环时序器还原时间，还原时间延长，降低了还原气瞬时流量，提高还原效率，同时避免非甲烷烃超环保指标。

表8 脱乙烷塔尾气组分、设计数据及同类型装置数据

组分	氢气	氮气	CO	CO ₂	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯
本装置实际数据wt%	0.51	0.90	2.18	38.67	7.74	34.71	15.03	0.02	0.24
设计数据wt%	3.38	0.87	5.35	8.60	10.76	62.54	8.38	0.01	0.05
宁波金发数据wt%	1.45	0.87	1.71	19.68	8.26	52.19	15.31	0.06	0.48

3.5 控制烃出口管线温度

日常生产中重点监控产品气压缩机三段入口氧含量在线数据，出现异常上涨及时进行排查处置。1#反应器烃出口管线与三通底座连接处焊缝频繁泄漏，分析原因为1#烃出口总管7个膨胀节吹扫蒸汽总流量过大，导致烃出口温度在脱氢结束后由545℃快速下降至393℃，变化频繁且幅度较大。9月12日漏点处理后，停1#烃出口总管7个膨胀节吹扫蒸汽，烃出口温度在515℃~550℃之间，严格控制烃出口温度波动不大于50℃，截至目前再未出现漏点。2023年12月按计划对此三通进行更换，同时日常操作中严格控制烃出口管线温度，避免温度波动过大^[3]。

结束语

本文针对延长中燃项目丙烷脱氢装置产品气中CO₂含

量偏高的原因进行分析，并提出降低抽真空总管压力、降低低温回收段尾气中杂质含量、延长有效还原时间、增加还原气累积流量、修改还原气压力控制方案、控制烃出口管线温度等措施来降低产品气中CO₂含量，控制措施实施后，产品气中CO₂含量有所降低，降低装置丙烷单耗，提高装置生产经济效益。

参考文献

- [1]Lummus Technology CATOFIN Reactor Cycle Sequencer Section 14.0
- [2]陈尊仲,刘晓成,张波杰,等.丙烷脱氢装置反应器抽真空系统:CN219317283U[2023-12-15].
- [3]延长中燃化学有限公司年产60万吨的聚合级丙烯的CATOFIN®工艺丙烷脱氢装置操作手册