

PDH装置循环碱液与高沸点重芳烃溶剂在实际生产中发生反应的分析讨论

范龙飞 任 金

山东滨华新材料有限公司 山东 滨州 256600

摘 要: 本文针对丙烷脱氢 (PDH) 装置中循环碱液与高沸点重芳烃溶剂在实际生产中发生的反应进行了深入的分析讨论。通过实验室研究与现场实际运行情况相结合,探讨了黑色沉淀物质的产生原因、性质及其分离方法。研究表明,循环碱液与高沸点重芳烃溶剂长时间接触后会产生黑色沉淀,主要为硫化亚铁等化合物。为减少黑色沉淀的产生,采取了降低碱液温度、控制碱液更换频率等措施。同时,采用旋流除固器和纳米膜除固技术有效分离了黑色物质,延长过滤器使用寿命,降低了生产成本。本研究为PDH装置的长周期稳定运行提供有力支持。

关键词: 丙烷脱氢装置; 高沸点重芳烃溶剂; 循环碱液; 黑色沉淀; 旋流除固器; 纳米膜除固技术

引言: 随着国内科学技术和社会经济的快速发展,聚丙烯等衍生物的需求量日益增加,市场对丙烯的需求量呈现出逐渐增长趋势。丙烷脱氢制丙烯工艺因其高丙烯产率、低成本等优点,成为当前丙烯生产的主要方式之一。然而,在PDH装置的实际运行中,循环碱液与高沸点重芳烃溶剂的反应问题日益凸显,严重影响了装置的长周期稳定运行。本文旨在通过实验室研究与现场实际运行情况相结合,探讨黑色沉淀物质的产生原因、性质及其分离方法,为PDH装置的生产运行提供理论指导和技术支持。

1 PDH 装置运行中存在的问题

在丙烷脱氢 (PDH) 装置的复杂运行体系中,碱洗塔扮演着至关重要的角色,其主要功能是去除工艺气体中的有害杂质,确保后续工艺流程的顺畅与高效。然而,碱洗塔内部,尤其是碱油预过滤器和碱油聚结器,却时常面临着严重的堵塞问题,这一问题不仅影响了装置的整体运行效率,还对企业的生产成本和安全生产构成了严峻挑战。具体而言,碱油预过滤器和碱油聚结器作为碱洗塔的前端防护,承担着过滤和分离工艺气体中微小颗粒和油分的重任。在实际运行过程中,这些滤芯却极易受到高沸点芳烃溶剂中杂质的侵袭,导致堵塞现象频发。尽管目前所采用的滤芯均来自国际知名原供应商,其精度高达10微米,材质也选用了性能优异的树脂纤维素,但即便如此,滤芯的平均使用寿命仍然只有短短的3个月,这无疑大大增加企业的运营成本和维护压力。更为严重的是,一旦碱油预过滤器发生堵塞,其除油效果将显著下降,导致大量未经充分处理的洗油直接进入后续工艺流程。这些含有杂质的洗油不仅会对压缩

机等关键设备造成严重的磨损和腐蚀,还会干扰正常的生产秩序,甚至引发安全事故。因此,碱洗塔的堵塞问题不仅是一个单纯的设备故障,更是一个关乎企业安全生产和经济效益的重大隐患。值得注意的是,这一问题在国内使用高沸点芳烃溶剂的PDH装置中普遍存在,且由于技术瓶颈和成本限制,尚未得到根本性的解决^[1]。许多企业虽然尝试了各种改进措施,如优化工艺流程、提高操作精度等,但效果并不明显。因此,碱洗塔堵塞问题已成为行业内亟待深入探讨与攻克的关键问题,它不仅考验着企业的技术实力和创新能力,更直接关系到整个PDH行业的可持续发展和竞争力提升。

2 实验与分析

2.1 黑色沉淀产生实验

为探究碱油预过滤器堵塞根源,对从碱液循环泵进口过滤器及碱油预过滤器处取出的黑色物质进行研究,经实验室判定部分为硫化亚铁。通过一系列实验室实验深入分析黑色沉淀产生机制。

2.1.1 首次实验

取200毫升正在使用的循环碱液(碱液浓度5.86%,硫化钠浓度4.34%)与200毫升循环洗油(高沸点芳烃溶剂),利用红外磁力加热搅拌器加热至115摄氏度并持续10分钟,结果产生大量黑色沉淀,冷凝后黑色物质进一步增多。同时发现循环碱液与循环洗油在102摄氏度时开始反应。

2.1.2 二次实验

取200毫升10%新鲜碱液与200毫升新鲜高沸点芳烃溶剂混合,在水浴锅内将温度维持在40℃并保温30分钟,未观察到反应及沉淀产生;随后将温度提升至50℃并保

温30分钟,依然无反应与沉淀现象。但将混合物放置现场7天后,出现与现场相同的黑色沉淀,表明碱液和高沸点重芳烃溶剂中的某种物质发生了沉淀反应。

2.1.3 三次实验

取循环碱液(8%硫化钠+2%氢氧化钠,因新鲜碱液吸收硫化氢会使氢氧化钠浓度降低、硫化钠浓度升高)与新鲜高沸点芳烃溶剂各200毫升混合,在水浴锅内40℃保温30分钟无反应与沉淀,50℃保温30分钟同样无反应,放置现场5天后,在碱油分离界面及底部均产生黑色物质,且新鲜碱液由透明逐渐变为褐色,证实发生了反应,而这些黑色物质正是碱油预过滤器堵塞的重要诱因^[2]。

2.2 黑色沉淀物质分析

综合上述实验结果可知,碱液与高沸点重芳烃溶剂在一定条件下会发生反应生成黑色沉淀。从实验现象及物质变化推测,黑色沉淀的产生可能与碱液中的硫化物(如硫化钠)以及高沸点重芳烃溶剂中的某些成分有关。在加热或长时接触过程中,发生了复杂的化学反应,生成了难以溶解和分离的物质,其中硫化亚铁是已确定的成分之一,可能还存在其他有机或无机化合物的聚合或反应产物。

3 减少黑色物质产生的措施

基于对黑色物质产生原因的分析,采取了相应措施以减少其生成量。碱洗塔中10%碱液吸收RED再生的硫化氢后,主要生成硫化钠和硫氢化钠,导致氢氧化钠浓度降低、硫化钠浓度升高(最高可达10%)。为防止硫化钠结晶,以往碱液加热器加热温度设定为45℃,但通过实验室实验发现10%硫化钠溶液在20摄氏度不会有结晶析出。

3.1 温度调整策略

将循环碱液温度从45℃逐步降低至20℃,这一调整并非一蹴而就,而是一个精细调控的过程。首先,在装置的碱液循环系统中安装了高精度的温度传感器与智能温控设备,实时监测和反馈碱液温度信息。通过对加热装置的功率调节以及冷却介质流量的控制,实现碱液温度的精准下降。在降温初期,以较小的温度梯度进行调整,如每小时降低1-2℃,密切观察装置运行参数及碱液的化学反应活性变化。随着温度逐渐接近目标值20℃,进一步放缓降温速度,确保整个系统能够平稳适应温度变化,避免因温度骤降引发的其他潜在问题,如管道收缩、设备应力变化等。经过一段时间的运行观察,发现这一举措对减少黑色物质的生成数量效果显著。在温度调整前,碱油预过滤器的堵塞频率约为每3个月一次,而在温度稳定维持在20℃后,堵塞频率大幅降低至每6-8个月一次。这不仅减少了过滤器的更换次数,降低了设备

维护成本,同时也减少了因过滤器堵塞导致的装置停车时间,提高了生产效率。

3.2 碱液更换周期优化

同时,将更换新鲜碱液的频率控制在一周以内,这需要建立一套完善的碱液监测与管理体系。采用先进的在线分析仪器,对碱液中的关键成分如氢氧化钠、硫化钠、硫氢化钠以及可能与高沸点重芳烃溶剂反应的活性物质进行实时监测。根据监测数据,制定精准的碱液更换计划。在更换碱液时,采用高效的碱液置换工艺,确保旧碱液能够最大限度地被排出系统,减少残留。在新碱液加入前,对系统进行彻底的清洗和钝化处理,防止新碱液与系统内残留的杂质或反应产物发生二次反应。通过严格控制碱液更换周期,有效避免了碱液与高沸点重芳烃溶剂长时间接触,从而从源头上减少了黑色沉淀的产生^[3]。这一措施与温度调整策略相互配合,形成了一套有效的黑色物质生成抑制方案,为PDH装置的稳定运行奠定了坚实基础。

4 去除黑色物质的措施

在去除黑色物质方面,经过现场实验及实际运行验证,传统的高压水冲洗和蒸汽冲洗对碱油预过滤器堵塞的处理效果不佳,滤芯无法重复使用,导致使用成本居高不下。

4.1 旋流除固器的应用与优化

为改善这一状况,采用旋流除固器进行实验。旋流除固器的选型与安装位置经过精心设计,根据碱液的流量、压力、温度以及黑色物质的浓度和粒径分布等参数,选择了合适规格和型号的旋流除固器,并将其安装在碱液进入碱油预过滤器之前的关键位置,确保能够最大程度地拦截和分离黑色颗粒。在运行过程中,对旋流除固器的操作参数进行了持续优化。通过调整进口压力、流量分配以及溢流口和底流口的尺寸比例等,提高了黑色物质的分离效率。实验结果表明,其能够有效分离出大量黑色物质,使碱液在进入碱油预过滤器和聚结器之前先去除大部分黑色颗粒,从而大大延长滤芯的使用寿命,降低生产成本,这在丙烷脱氢行业属于首创应用。运行一段时间后发现,尽管旋流除固器能去除10微米以上的颗粒,但对于粒径低于10微米的颗粒却无能为力。

4.2 纳米膜除固技术的引入与整合

通过与科研院所合作,采用镜像分析法研究发现,这些黑色颗粒直径90%都在1-2微米之间,普通过滤器和旋流除固器难以将其彻底除去。为此,提出采用纳米膜除固技术。在纳米膜除固系统的设计与建设过程中,充分考虑了碱液的特殊性质和工艺要求。选择了具有高

耐碱性、高孔隙率和合适孔径分布的纳米膜材料，并设计了高效的膜组件结构，以确保在高流速和高压力差的条件下，纳米膜能够稳定运行^[4]。同时，配备了完善的膜清洗和再生系统，采用化学清洗与物理清洗相结合的方式，定期对纳米膜进行清洗和维护，防止膜污染和堵塞，保证其长期稳定的过滤性能。先将碱液中的1-2微米黑色颗粒去除，再利用聚结器除去碱液中的油类物质，使过滤液油含量低于1ppm，以满足生产要求，从根本上解决过滤器和聚结器的堵塞问题，保障PDH装置的长周期稳定运行。

5 新措施实施后的效果评估与监测

5.1 过滤性能指标监测的深化分析与效果

在实施了一系列旨在减少和去除PDH装置中黑色物质的措施后，为了确保这些措施的有效性，迅速建立并启动一套全面且细致的过滤性能指标监测体系。该体系不仅涵盖了碱油预过滤器和碱油聚结器的核心过滤性能指标，如过滤效率、压力降以及滤芯的使用寿命，还融入了实时监测与定期数据分析的双重机制。监测结果显示，相较于措施实施前，过滤器的过滤效率呈现出显著的增长态势。具体而言，过滤效率从以往的80%-85%区间跃升至95%以上的高水平，这意味着更多的杂质和污染物被有效拦截在过滤器之外，保障了后续工艺流程的清洁与稳定。同时，压力降指标也实现了明显降低，这反映了过滤器内部流道的顺畅与高效，进一步提升了系统的整体性能。在滤芯使用寿命方面，同样观察到了令人鼓舞的改善。新措施的实施使得滤芯的平均使用寿命从原先的3个月大幅延长至12-18个月。这一变化不仅减少设备更换的频率，降低备件采购的成本，还显著减轻维护人员的工作压力，提升了工作效率。

5.2 产品质量与装置稳定性的综合评估与优化

在成功去除黑色物质并优化过滤性能的同时，对PDH装置的产品质量和整体稳定性也进行了全面而深入的评估。评估结果显示，产品质量的提升尤为显著。由于黑色物质等杂质的有效拦截，丙烯产品的纯度得到了前所未有的提高，杂质含量更是实现了大幅度的下降。

这不仅满足了市场对高品质丙烯的迫切需求，还为企业赢得了良好的市场口碑。在装置稳定性方面，也取得令人瞩目的成就。随着过滤器堵塞问题的有效解决，因堵塞而导致的停车次数大幅减少，装置的连续运行时间显著延长^[5]。装置的平均连续运行时间从以往的3-4个月提升到了6-8个月，这一变化直接提高了生产效率，降低了生产成本，为企业带来了显著的经济效益。通过实施新措施并建立全面的监测与评估体系，不仅优化了PDH装置的过滤性能，还显著提升产品质量和装置稳定性，为企业的持续发展和市场竞争力奠定坚实的基础。

结束语

采用高沸点芳烃溶剂的丙烷脱氢装置，都存在这个问题，当遇到这个问题后，我们积极采用实验室理论与现场实际装置操作相结合的方法，找到了黑色沉淀的来源，又积极优化调整工艺措施，调整工艺参数，减少了黑色物质产生的数量，开创性的采用旋流出固器，减少黑色物质进入碱油聚结器的概率，同时积极研究纳米膜对碱液固体颗粒的除去效果，节约了更换滤芯的成本，提高装置效率，保证了丙烷脱氢装置长周期稳定运行。

参考文献

- [1]付子生.PDH装置反应器检修方法[J].石油工程建设,2023,45(10):83-85.DOI:10.3969/j.issn.1672-9323.2023.10.028.
- [2]焦哲哲,杜翠萍,张舒越,等.PDH装置产品气CO₂含量高的影响因素及改进措施[J].工程学研究与应用,2024,5(18).DOI:10.37155/2717-5316-0518-13.
- [3]唐晓东,张婷,李晶晶,等.催化柴油多环芳烃制备基础炭材料研究[J].石化技术.2022,29(10).DOI:10.3969/j.issn.1006-0235.2022.10.035.
- [4]张锐,鞠雪艳,李云,等.催化裂化柴油加氢处理生产高密度喷气燃料的研究[J].石油炼制与化工.2022,53(1).DOI:10.3969/j.issn.1005-2399.2022.01.009.
- [5]山东赛尔化工科技发展有限公司.高沸点芳烃溶剂加工设备:CN202420368546.1[P].2024-08-02.