

乙烯装置氢气净化系统的问题分析与处理

罗永辉

延安能源化工有限责任公司 陕西延安 727500

摘要: 乙烯装置裂解原料经过热裂解后副产的氢气, 经过深冷分离之后含有少量的一氧化碳等杂质, 同时, 在除去一氧化碳的过程中, 会有副产物水的生成。因此, 本文主要对除去氢气中的一氧化碳、水的过程中所产生的问题进行分析以及探讨相应的处理措施。

关键词: 乙烯装置; 氢气净化系统; 问题; 处理

Analysis and treatment of hydrogen purification system in ethylene plant

Yonghui Luo

Yan'an energy and Chemical Co., Ltd. Shaanxi Yan'an 727500

Abstract: The by-product hydrogen of pyrolysis raw material of ethylene plant contains a small amount of carbon monoxide and other impurities after cryogenic separation. At the same time, in the process of removing carbon monoxide, the by-product water will be generated. Therefore, this paper mainly analyzes the problems in the process of removing carbon monoxide and water from hydrogen and discusses the corresponding treatment measures.

Keywords: ethylene plant; Hydrogen purification system; Problems; disposal

引言:

炼化生产企业需要大量氢气脱除油品中的杂质, 以满足日益严苛的行业和地方环保标准。当前炼化大规模生产氢气的主流方式有天然气转化制氢、轻烃(干气)转化制氢、石脑油转化制氢、煤气化制氢或混合石油焦制氢等, 重油汽化制氢应用较少。生产氢气的原料不同、工艺不同, 其氢气成本差距显著。目前国内煤炭价格下, 煤制氢的成本最低, 而天然气制氢和石脑油制氢等技术的整体经济性较差, 但是在天然气价格较低时仍有应用空间。

下文针对乙烯装置氢气净化系统的运行状态进行分析研究, 提出氢气污染源所在, 并提出具体的优化措施, 以提高外送炼厂氢气产品量, 同时减少乙烯裂解装置甲烷尾气中的乙烯损失, 最大限度提高装置的综合经济效益。

作者简介: 罗永辉(1988-), 男, 汉族, 陕西延安人, 大学本科, 助理工程师, 技师, 西北工业大学明德学院, 研究方向: 化工工艺。

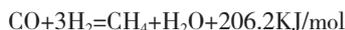
1 流程简述

来自深冷分离的粗氢经过冷量回收后, 经甲烷化进出料换热器和进料加热器加热至反应温度后, 从甲烷化反应器的上部进入甲烷化反应器, 在镍基催化剂的作用下, 一氧化碳以及极少量的二氧化碳与氢气反应生成甲烷和水, 并放出大量的热。反应后的物料经由进出料换热器、水冷却器初步冷却后, 再经深冷器(冷剂一般为丙烯)进一步冷却到12℃左右进入分水罐, 将反应所产生的水进行初步分离。罐顶出来的氢气, 一部分作为湿氢产品送往碳四加氢以及裂解汽油加氢单元^[1]。另一部分则进入氢气干燥器, 经3A分子筛吸附脱水后作为干氢产品送往界区。

2 杂质来源分析

在实际生产中, 分离系统不管是前冷工艺还是后冷工艺, 所得到的氢气产品中均含有一氧化碳, 一氧化碳是在石油烃裂解的过程中, 由于炉管中的碳和稀释蒸汽所发生的水煤气反应所产生。并且由于一氧化碳的沸点为-191.5℃, 远低于甲烷的沸点-161.5℃。因此, 在分离系统将甲烷以液态的形式分离之后。一氧化碳仍以

气态的形式存在于氢气之中。由于一氧化碳对大多数加氢催化剂都有毒化作用。对碳二、碳三加氢的钨基催化剂的活性产生抑制作用, 以及和裂解汽油加氢的镍基催化剂生成剧毒物质羰基镍^[2]。因此, 必须将一氧化碳除去, 为后续装置的加氢系统提供合格的氢气。在深冷分离工艺中采用甲烷化法。即一氧化碳和氢气在镍基催化剂的作用下发生如下反应:



在反应过程中产生的水和甲烷存在于氢气之中, 甲烷的含量为1%左右, 由于其化学性质稳定, 一般不与其他物质反应。因此, 在氢气中允许这部分甲烷的存在。而在反应过程中所生成的水, 则由于下游工段对于水含量要求的不同, 须进行不同的处理, 对于水含量要求不高的碳四加氢、裂解汽油加氢装置, 则以湿氢的形式提供, 以此来减少设备的投资以及延长氢气干燥器的使用寿命, 而对于水含量要求较高的装置, 则将氢气干燥后并网以供使用^[3]。

另外, 由于深冷分离操作不稳定因素的影响, 要严格控制带入甲烷化反应的氢气流中的乙烯含量。避免发生飞温而损坏催化剂。由于硫、氯、砷等是甲烷化催化剂毒物, 所以要特别注意进入甲烷化反应器的气体中带有这些毒物, 在运输、储存的过程中也要避免与之接触。

3 反应温度分析与调整

从甲烷化反应的方程式来看, 降低温度、提高压力有利于反应地进行, 但是, 反应温度的降低, 催化剂的活性也将降低, 反而不利于反应的进行, 另外, 由于甲烷化催化剂通常采用的是镍基催化剂, 载体通常使用氧化铝或硅藻土。该催化剂在低温的条件下(LUMMUS工艺的镍基催化剂在200℃以下, S&W工艺的低温镍基催化剂150℃以下), 会与一氧化碳生成剧毒物质羰基镍[Ni(CO)₄]。该物质不仅会使催化剂失活, 污染下游产品, 而且还会在卸剂和检修的过程中对操作人员产生危害, 使人员中毒。因此, 综合考虑化学平衡、反应速率以及副反应之间的矛盾, 宜采用合适的反应温度进行反应。

随着催化剂使用时间的延长, 催化剂会出现逐渐老化的现象, 而使催化剂的活性逐渐下降, 因此可增加反应物料的进口温度来补偿催化剂活性的损失。进口温度最大可升高10℃, 在满足产品中一氧化碳浓度不超标的前提下(一般要求经甲烷化反应后的氢气中的一氧化碳含量不高于 1×10^{-6}), 物料的进口温度应设定在最低温度, 以此来减缓由于温度高所带来的催化剂的热老化现象, 延长催化剂的使用寿命。为避免造成飞温, 在一

氧化碳含量过高以及来料烯烃超标时, 应密切注意操作。

在逻辑系统控制中, 甲烷化反应器的入口温度为分程调节, 通过调节入口加热器的蒸汽量以及旁路量的配比来调节反应器的入口温度。并设置有超温连锁, 防止反应器飞温。当甲烷化反应器上部、中部、下部的温度测点超过连锁值时, 连锁起跳, 甲烷化系统停车, 进出料切断, 进料改去其他系统, 反应系统内物料迅速排放泄压, 并通入氮气置换降温^[4]。

在甲烷化反应器的开车升温过程中, 为了避免在低温时剧毒物质羰基镍的生成而造成催化剂活性组分的损失, 一般使用高纯度的氮气(体积分数99%以上)进行升温, 而且升温速度要快, 当温度升到相应的温度后(LUMMUS工艺的镍基催化剂在200℃以上, S&W工艺的低温镍基催化剂150℃以上), 再切换成进料进行反应。在反应器降温的过程中, 当温度降至某一温度时(LUMMUS工艺的镍基催化剂在200℃, S&W工艺的低温镍基催化剂150℃), 应将进料切换成氮气进行保温保压, 以防止羰基镍的生成。

4 分水罐操作时的注意事项以及原因分析

由于甲烷化反应时有水的生成, 以及氢气干燥器吸附剂对于温度的要求, 甲烷化反应后的物料经过逐级冷却, 将反应时生成的水通过分水罐进行初步分离脱水, 然后送往氢气干燥器进一步干燥。而未经氢气干燥器干燥的湿氢所含的水含量已经能满足碳四加氢、裂解汽油加氢的工艺要求, 因此可将之送往这两个单元作为加氢原料。

在分水罐的操作中, 要控制好进入分水罐的物料温度, 该温度通过串级控制深冷器冷剂的蒸发压力来维持在12℃左右, 才能保证脱水效果。温度过低, 则物料中的甲烷和水在高压低温的环境下易生成类冰状的结晶物质, 即“可燃冰”[CH₄·8H₂O]。在设备、管道中易积聚而造成堵塞, 影响分水罐的操作。温度过高, 则易造成过多的水分无法冷凝下来而带到后路系统, 对湿氢用户造成影响, 也加大了氢气干燥器的生产负荷, 缩短了再生周期。分水罐的液位应控制在15%~30%之间, 液位太高, 气液分离效果变差, 水容易被带到后路系统。液位太低, 生产波动时, 氢气容易从罐底窜入其他系统造成其他系统的压力波动。

5 氢气干燥剂原理及操作分析

经过分水罐初步分水后, 氢气物料仍然带有微量的水, 这部分水能引起碳二、碳三加氢催化剂中毒。因此, 必须将这部分水脱除, 以制取合格的氢气。氢气干燥器通常采用分子筛(3A或4A)或活性氧化铝, 目前大多

数装置采用3A分子筛进行干燥。分子筛是一种人工合成的高效能离子型吸附剂。主要体现在以下四个方面：其一，可根据分子极性的强弱进行选择性的吸附，由于水分子有较大的极性，因此水容易被吸附。其二，分子筛的比表面积大于一般的吸附剂，一个空穴可以吸附很多分子，其吸附能力很强，即使氢气中的水含量极低，分子筛仍具有较强的吸附能力。其三，由于吸附过程是放热反应，因此吸附容量随温度而变化。其四，气体的线速度对分子筛的吸附容量影响很小。在高压低温的条件下，物料中的水分能得到彻底的脱除。而在低压高温的条件下，吸附的水容量很低，可进行脱附再生^[5]。

在装置运行的过程中，分子筛逐渐接近或达到吸附平衡，此时已经不能保证彻底地除去氢气中的水分，即分子筛失效。因此必须进行再生。在切换过程中，要求2台干燥器并行一段时间，以确保温度、压力的平稳过渡，在备用干燥器的温度下降后，才能切出原运行干燥器，对其再生。

6 结束语

总而言之，氢气净化系统的主要目的是除去一氧化碳和水。在操作中要密切注意进料组成，避免一氧化碳和乙烯超标。控制好甲烷化反应器的温度以及分水罐的温度和液位。密切注意氢气干燥器的脱水效果，保证产品质量。

参考文献：

- [1]郝代军, 刘林娇. 乙烯生产新技术研究进展[J]. 炼油技术与工程, 2020, 50(12): 1-5.
- [2]顾恒昌. 乙烯装置生产过程智能建模与优化研究[D]. 北京化工大学, 2020.
- [3]宋菲菲. 四氟乙烯生产中水分的脱除[J]. 上海化工, 2020, 45(05): 35-37.
- [4]黄燕青, 陈辉. 醋酸乙烯生产工艺对比[J]. 山东化工, 2020, 49(13): 57-60.
- [5]杨帆. 煤制乙烯及乙烯聚合生产现状[J]. 化工管理, 2020(01): 10-11.