

Optimization and improvement of phenylene selective hydrogenation reactor

Qingsong Wang

SINOPEC SABIC TianJin Petrochemical Company Limited, TianJin, 300270, China

Abstract

Styrene by extraction process is derived from the C8C9 fraction of crude cracking gasoline hydrogenation section (DPG) of ethylene unit. The fraction contains about 15~25%wt of styrene. Through four processing processes of C8 cutting, phenylene hydrogenation, extraction distillation and decolorization refining, styrene products that meet the national standard are finally obtained. After the C8C9 raw material is passed through the C8 cutting tower, the C8 component contains 0.5~0.6%wt phenylene, which is similar to styrene in both molecular weight and polarity, so it cannot be effectively separated by extraction distillation. At present, the common way to remove this component is to introduce the cut C8 component into the phenylene selective hydrogenation catalyst bed, and reduce the phenylene content in the material to an acceptable range by selective hydrogenation, but the styrene in the material is often lost during the phenylene hydrogenation process. In this paper, the problem of styrene loss in hydrogenation process is solved through technical transformation and parameter control, and through optimization, the hydrogenation of phenylacetylene to styrene is controlled, and the yield of styrene products is increased. [1]

Keywords

styrene; Phenylacetylene; Selective hydrogenation; Hydrogen-oil ratio; Dispersion; C8C9

苯乙炔选择性加氢反应器优化改进

王庆松

中沙(天津)石化有限公司, 中国·天津 300270

摘 要

抽提法制苯乙烯原料来自乙烯装置粗裂解汽油加氢工段(DPG)的C8C9馏分,该馏分中含有约15~25%wt的苯乙烯,通过C8切割、苯乙炔加氢、抽提精馏和脱色精制四个处理过程,最终得到满足国标的苯乙烯产品。C8C9原料经C8切割塔后,C8组分中含有0.5~0.6%wt的苯乙炔,该组分不论分子量还是极性都与苯乙烯类似,因此,采用抽提精馏方式不能有效分离。目前,该组分通用脱除方式是将切割C8组分引入苯乙炔选择加氢催化剂床层,通过选择加氢降低物料中苯乙炔含量至可接受范围,但往往在苯乙炔加氢过程中会损失物料中的苯乙烯。本文通过技术改造和参数控制来解决加氢过程中苯乙烯损失的问题,并且通过优化,控制苯乙炔加氢成苯乙烯,最终,提高苯乙烯产品收率。^[1]

关键词

苯乙烯; 苯乙炔; 选择加氢; 氢油比; 分散度; C8C9

1 引言

本文工艺背景为抽提法生产苯乙烯,其产能为3.5万吨/年,2016年该装置首次开工,苯乙炔加氢反应器加氢过程中设计苯乙烯损耗3%,但在实际生产中3%的产品损失是可继续优化的,通过生产装置人员的不懈努力苯乙炔加氢反应器优化改进后,苯乙烯损耗可控制在0.5%。在C8C9原料中,C9及C9+占比50%~55%,混合二甲苯和乙苯占25%~30%,苯乙烯占15%~20%,其中苯乙烯为高附加值产品,可广泛用于合成树脂、制药、燃料、农药等,其高效的

回收有利于装置提高经济效益,因此,如何在此情况下继续降低苯乙炔反应器加氢过程中苯乙烯产品损耗就显得尤为重要。^[2]

2 工艺简介和工艺对比

苯乙烯是一种重要的基本有机化工原料,主要用于生产聚苯乙烯树脂(PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)树脂、丁苯橡胶和丁苯胶乳(SBR/SBR胶乳)、离子交换树脂、不饱和聚酯以及苯乙烯系热塑性弹性体(如SBS)等。此外,还可用于制药、染料、农药以及选矿等行业,用途十分广泛。目前,世界上苯乙烯的生产方法主要有乙苯脱氢法、环氧丙烷-苯乙烯联产法、裂解汽油抽提蒸馏回收法以及丁二烯合成法等。乙苯催化脱氢法是通过将制备的乙苯通过固定床催化剂

【作者简介】王庆松(1983-),男,中国天津人,本科,工程师,从事化工生产运行管理研究。

在高温条件下完成脱氢制备苯乙烯。乙苯氧化脱氢过程中引入氧或水蒸气进行两段反应，最终得到苯乙烯产品。PO/SM法又叫环氧丙烷-苯乙烯联生产工艺，是通过氧化后的乙苯和丙烯发生反应，最终制得苯乙烯和环氧丙烷的生产工艺路线。

相比于乙苯脱氢法的高温脱氢生成苯乙烯和PO/SM联产法的乙苯经氧化后和丙烯发生反应生成苯乙烯和环氧丙烷的生产方法，苯乙烯抽提工艺是通过萃取抽提的方法将乙炔装置裂解出的C8C9原料中含有的苯乙烯从该股物料中抽提出来，从而得到符合国家标准的苯乙烯产品。该工艺与乙苯脱氢法生产苯乙烯工艺的区别在于所生产的苯乙烯是来自原料本身，并不是通过反应生成，而是通过抽提萃取的方法将其分离出从而得到苯乙烯产品。该工艺操作温度在90-140℃，负压下进行操作，不要求设备具有较高的耐温性能；苯乙烯抽提法工艺较PO/SM联产法，该工艺并未引入丙烯与其进行反应，同样，该工艺苯乙烯产品为原料中抽提所得，并不是反应制得。在操作条件上，该工艺与PO/SM联产法相比，操作温度基本相同，但操作压力为负压。

该工艺整个抽提精馏过程为纯物理过程，不发生反应。同时，该工艺生产的苯乙烯来自裂解汽油加氢装置C8馏分中的苯乙烯，成本低经济效益良好。本文主要研究该工艺路线中苯乙炔加氢反应的优化。^[3]

3 苯乙炔加氢反应的工作原理和改进措施

苯乙炔加氢反应器为镍系固定床层加氢反应器，该反应器分为上下两段床层，下段床层床高5.4米，上段床层床高3.6米。该反应器的作用是选择性地对切割C8馏分中的苯乙炔进行加氢反应，其理想状态是苯乙炔加氢后全部得到苯乙烯产品，但在反应过程中存在副反应，甚至由于C8馏分中苯乙烯含量远远高于苯乙炔，还存在苯乙烯加氢成乙苯损失苯乙烯的情况。^[4]

在生产过程中，理想状态下，所有苯乙炔都应加氢生产苯乙烯产品，即只发生反应（1），而不发生反应（2）和（3），但实际上以上三个反应是同时发生的，造成苯乙烯产品损失。根据数据统计，2018年3-6月苯乙烯损失0.28%，苯乙炔0.46%，与馏分中乙苯增量0.70%基本吻合，可以判断，在此工况下加氢反应存在苯乙烯损失。为了降低苯乙烯损失，提高苯乙烯收率进而提高经济效益，将从提高氢气分散度、变更控制模式、控制加氢反应器苯乙烯进料浓度和苯乙炔加氢反应器空速四个方面展开进行论述。

3.1 提高加氢反应器内氢气分散度

苯乙炔加氢反应器分为上下床层，氢气分别从上下床层进入，自装置开工以来，反应器稳态操作情况下，加氢后C8馏分中胶质含量平均176ppm，苯乙炔含量平均68ppm，且有一定量的苯乙烯损失。加氢C8馏分中胶质含量过高会促进苯乙炔加氢反应器结焦，降低反应器使用寿命，极有可

能达不到反应器再生周期反应器已失活；加氢C8中胶质含量过高对下游工段影响较大，一方面，胶质含量过高会造成溶剂组分偏重，溶剂再生系统负荷高，溶剂损失量大；另一方面，胶质含量过高也会影响苯乙烯选择性萃取效果，造成苯乙烯产品纯度不合格。加氢C8中苯乙炔含量过高有如下影响：①苯乙炔属于易发生交联物质，容易在系统中聚合成交联物质，造成组分偏重，给溶剂再生系统运行造成压力，溶剂损失量大；②环丁砜溶剂对苯乙炔和苯乙烯选择性基本相同，无法在抽提精馏单元实现分离，一方面，苯乙炔含量过高，例如：加氢C8中苯乙炔含量在800ppm以上，会造成后续苯乙烯产品纯度不合格；另一方面，苯乙炔更容易与脱色剂发生反应造成脱色单元堵塞或系统发生乳化。

因加氢C8馏分中胶质含量过高，考虑氢气在加氢反应器内的分散度不够，存在局部反应过于剧烈的情况，因此，装置在加氢反应器下部床层氢气进料线上引入一股氮气，对氢气起到分散的作用，避免了因局部加氢过于剧烈造成的胶质含量升高，也避免了因氢气分散不均匀造成的局部加氢效果不好。自反应器底部氢气进料管线引入该股氮气后，加氢C8中胶质含量、苯乙炔含量、苯乙烯损失都得到了改进。

表 1：苯乙炔加氢反应器引入分散氮气前后参数对比

项目	胶质含量 (ppm)	苯乙炔 (ppm)	苯乙烯损失 (%)
引入氮气前	176	68	0.28
引入氮气后	84	27	0.03

通过上表可知，在苯乙炔加氢反应器底部引入分散氮气之前胶质含量176ppm、加氢后C8馏分中苯乙炔含量68ppm、加氢后C8馏分中苯乙烯损失0.28%。引入分散氮气后加氢C8中胶质含量降低至84ppm，苯乙炔得到了有效的控制，同时，苯乙炔加氢反应过程中苯乙烯损失情况也得到了明显改善。通过该改变可知，氢气苯乙炔选择性加氢反应器内均匀分布不仅能够提高加氢效率还能起到在同等条件下降低氢气用量的效果，氮气作为惰性气体，与氢气一同注入能够对氢气起到很好的分散作用。

3.2 优化苯乙炔加氢反应器控制方式

苯乙炔加氢反应器原有控制方式为下部床层氢气进料与C8馏分进料串级控制，通过调节氢油比来控制氢气进料量，上部床层氢气进料设定值控制。这种控制方式上部氢气进料量不能根据进料量变化随时调节，调节较为滞后，因此，通过改造将上部床层氢气进料同样设置成与C8进料串级控制，一个加氢反应器上下床层分别采用氢油比控制的方式进行控制。这样改动的好处在于，上下床层氢气加入量都能够随进料的变化而变化，使苯乙炔加氢反应器灵敏调节，消除滞后操作。

改造后，苯乙炔加氢反应器氢气进料滞后性得到了明显改善，能够随负荷波动及时进行调整。如下表所示，胶质含量改造后降至42ppm，苯乙炔含量也得到了改善，在此同时加氢C8中首次出现苯乙烯含量增加的情况，C8馏分中

苯乙烯含量增加 0.13%，高附加值产品的增加，使反应器经济效益也更加明显。

表 2：苯乙炔加氢反应器控制方式优化前后对比

项目	胶质含量 (ppm)	苯乙炔 (ppm)	苯乙烯含量增加 (%)
改造前	50	25	-0.03
改造后	42	18	0.13

3.3 控制 C8 馏分中苯乙烯含量

抽提法苯乙烯原料来自乙烯装置 DPG 单元，该单元所供 C8C9 原料组成取决于乙烯裂解工段投料类型和 DPG 单元脱 C6 塔运行参数情况，因此，C8C9 原料中苯乙烯含量波动较大，其范围在 16%~25%，经分离出 C9 馏分后，C8 馏分中苯乙烯含量在 25%~45%。苯乙炔加氢反应器进料组成变化较大，会造成过加氢或加氢不完全，造成反应器加氢不稳定，影响加氢效果。

为稳定反应器进料 C8 中苯乙烯含量，装置引 C8 抽余油至 C8 切割塔回流罐，其流量与苯乙炔加氢反应器入口在线分析串级控制，通过数据分析和实际检测数据比对，控制苯乙炔加氢反应器进料 C8 馏分中苯乙烯含量。通过半年的数据积累，C8 馏分中苯乙烯含量控制在 30%~35%，可进一步提高反应器选择加氢效果。

表 3：引入 C8 抽余油控制反应器进料浓度前后对比

项目	胶质含量 (ppm)	苯乙炔 (ppm)	苯乙烯含量 增加 (%)
引入 C8 抽余油前	50	25	0.13
引入 C8 抽余油后	42	18	0.18

通过上表可知，稳定反应器进料苯乙烯在 30%~35%，加氢 C8 中苯乙烯增量提高到 0.18%，增产了高附加值产品，提高了经济效益。

3.4 苯乙炔选择性加氢反应器空速控制

空速对苯乙炔选择性加氢反应器运行也有一定影响，按照反应器技术资料文件，该反应器空速设计值在 0.5~1.5h⁻¹（反应器进料）。空速过高，循环 C8 与氢气达不到有效接触，容易降低加氢效果，造成加氢 C8 中苯乙炔含量过高；空速

过低，C8 馏分在反应器中停留时间过长，与氢气过度接触，容易造成胶质过度生成和 C8 馏分中苯乙烯产品过度加氢损失。因此，空速控制对于反应器加氢效果和反应器运行周期有较大影响。

反应器在初始开车阶段，循环量为 25 吨 / 小时，即空速 0.83h⁻¹，运行至 24 个月后，为保证反应器正常运行，循环逐步开始降低，运行至 36 个月后循环量基本维持在 19 吨 / 小时，即空速 0.63⁻¹。新的再生周期内，通过调整反应器其他参数，例如：反应器压力、氢气进料等，可将反应器初始循环量 25 吨 / 小时延长至 36 个月，这也给反应器其他优化措施提供了更好的环境。

4 结论

苯乙炔选择性加氢反应器，作为抽提法苯乙烯装置唯一固定床层式反应器，其运行效果和运行周期对该装置至关重要，本文详细阐述了抽提法制备苯乙烯工艺中苯乙炔加氢反应器的优化过程，通过提高加氢反应器内氢气分散度、优化苯乙炔加氢反应器控制方式、控制 C8 馏分中苯乙烯含量和控制反应器空速四种方式可有效提高加氢反应的选择性延长反应器运行时间，提高苯乙烯收率。按装置设计 C8 总量 10500 吨 / 年计算，较之以前可多回收高附加值苯乙烯产品 483 吨，经济效益明显；同时，加氢 C8 中胶质含量得到有效控制，有利于下游溶剂再生和苯乙烯的抽提精馏；另外，加氢 C8 中苯乙炔含量得到了优化，提高了苯乙烯产品的品质。

参考文献

[1] 《裂解汽油抽提苯乙烯工艺中苯乙炔加氢技术》庞海舰，阚一群，曾元森，广东化工，1007-1865（2014）16-0246-03

[2] 3.5万吨/年苯乙烯抽提装置工艺包[D]，中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院

[3] 《C8抽提苯乙烯技术研究》孙正平；化工进展，2004年第23卷增刊；

[4] 《苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢过程的研究》肖剑，工业催化，100821143（2004）0720007205