

天然气制乙炔工艺早期着火的影响因素及控制

成作康

陕西延长石油(集团)有限公司油田气化工科技公司

[摘要]通过某化工厂引进乌克兰天然气部分氧化制乙炔工艺生产中,发现早期着火是引起乙炔装置裂解炉小时段停车的最主要原因,早期着火会导致裂解炉频繁跳车,会引起反应产品乙炔气及合成气大幅波动以及对乙炔装置产量和下游供给装置的稳定生产带来极大影响和安全隐患。

[关键词]乙炔装置;天然气部分氧化制乙炔;早期着火

【DOI】10.12252/j.issn.2096-627X.2020.02.171

Abstract: Through the production of a chemical plant's natural gas partial oxidation to acetylene chemical plant, it was found that early ignition was the most important reason for the stop of the hourly section of the cracking furnace of the acetylene device, and the early fire would lead to the frequent jumping of the cracking furnace, which would cause the reaction product acetylene gas and syngas to fluctuate significantly, as well as the output of the acetylene device and the stable production of the downstream supply device.

Key words: Acetylene plant Natural gas is partially oxidized to acetylene Early ignition

前言

2017年陕西延长石油集团(有限)责任公司,引进乌克兰天然气制乙炔项目,针对开工初期乙炔装置关于裂解炉频繁因为早期着火而停车导致产品乙炔以及副产品合成气波动,短时间的停车处理严重影响到下游供给各生产装置的平稳运行。本文主要以此为切入点,以理论为基础和大量的实际操作技改上去解决天然气制乙炔工艺的早期着火的问题,并且应用于该生产装置,效果良好。

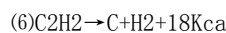
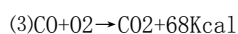
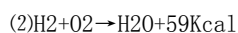
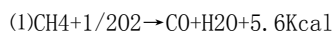
1 概述

现如今针对乙炔装置生产运行期间各种早期着火影响因素的分析,以及总结生产中的操作经验,提出了解决方案及建议,对降低天然气部分氧化制乙炔装置早期着火发生概率、降低乙炔生产单耗、提高装置生产稳定性、经济性具有积极的指导意义。

1.1 生产主要工艺流程

本技术以天然气为原料,氧气为辅助原料,在没有任何催化剂和热载体存在的情况下进行火焰反应,天然气部分燃烧提供热能,部分裂解生成乙炔的裂解气,反应温度1400-1500°C,裂解气经急冷、除炭黑、加压后送提浓单元,用N-甲基吡咯烷酮作吸收剂(NMP),对裂解气进行吸收、解吸,等工艺过程,制得乙炔、高级炔和合成气三种气体。

部分氧化裂解的机理如下:



2 影响天然气部分氧化制乙炔早期着火的因素及处理

2.1 反应温度以及反应时间

天然气裂解反应的温度是由两种原料气的预热温度以及甲烷部分氧化反应来提高。所以在两种原料气进入反应器前增加预热炉使两种气体分别流经氧气预热炉和天然气预热炉被加热到650°C,然后在裂解炉反应室1200-1500°C的高温下进行裂解反应。原料气预热温度如下表1-1所示:

表1-1天然气和氧气的预热温度

介质	参数	单位	正常值	控制范围	
氧气	预热温度	°C	625	600	650
天然气	预热温度	°C	628	600	650

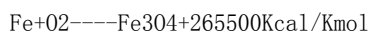
原料气被预热到600-650°C,在混合器中混合后已经具备燃烧三要素,自燃成为可能。在这期间就存在自燃和自燃诱导期:甲烷在氧气中的着火温度为650°C,但在工业化的乙炔炉中温度达到350°C就可能发生燃烧,这种燃烧不需要着火源,也就是自燃。天然气和氧气加热到上述温度并不会立即着火,而是要经过一段时间后才会上燃烧起来。这个时间称为自燃诱导期;预热温度越高,其诱导期间越短;温度为600°C时其诱导期为3S;当温度为1000°C时其诱导期缩短为0.01S;(乌克兰资料:在650°C条件下,氧气体积分数为37%的甲烷氧气混合物诱导期为2.4S);因此,必须使混合气体在混合器的停留时间小于其自燃诱导期,这个时间不大于0.03S^[1];

2.2 机械杂质

伴随着原料天然气进入混合器的固体微粒杂质我们称之为机械杂质，机械杂质具体是指石油或石油产品中不溶于油和规定溶剂的沉淀或悬浮物，如泥砂、尘土、铁屑、纤维和某些不溶性盐类。机械杂质具有催化作用会与具有反应活性的混合气体燃烧；如从天然气中带入的固体粉末铁锈，在存在还原性物质（如H₂等），在570℃以上它会被还原成Fe；



在天然气加热过程中少量的高级烷烃往往会裂解C和H₂，甚至有时候从管网送来的天然气中也含H₂。由于有H₂存在和600~650℃的高温，有助于上面的反应进行。生成的活性很高的Fe在混合器与O₂相遇，在高温条件下迅速被氧化成Fe₃O₄，放出大量的热：



反应所放出的高热会形成火星，使起周围温度升高迅速点燃周围的具有活性的甲烷氧气混合物。因此在预热炉中加入0.5Mpa的抑制O₂，就是为了防止Fe₃O₄被还原（防止早期着火）其控制范围在30~80Nm³/h。

2.3 原料气的混合

原料气在进入反应器前的混合方式对早期着火有着一定的影响，所以对于原料气进入反应器前的混合需要严格的控制而且火焰会从反应室回传（即回火）。

在有利的氧比条件下，常温气体的火焰传播速度为0.5m/s。但是氧气的浓度变化对它的影响很大，在最危险的氧比（氧气/甲烷=0.49）时，其火焰传播速度可达55m/s，比正常值增加约140倍^[2]。

随着预热温度的提高，火焰传播速度也会升高。研究表明温度提高100℃，火焰传播速度提高30%，照此推算预热温度达到650℃时，其火焰传播速度为110m/s。对此问题可以通过提高烧嘴气流速度和稳定气体流量来解决。裂解炉的旋流烧嘴处于强湍流流速下操作，其混合器出口速度（乌克兰设计300m/s）大大超过了甲烷与氧气的混合气体在该工况下的火焰传播速度。

氧气和天然气出预热炉后分别沿轴向和径向进入裂

解炉顶部的气体混合室，在气体混合室有气体混合器（附图）可以使两种气体达到均匀的混合。并且气体压力以及流速产生的差异性差较大也关系着两种原料气的混合，会引起早期着火，所以要求控制氧气压力为0.25MPa、流速为2900~4800Nm³/h；天然气压力为0.27MPa、流速为5100~8100Nm³/h。最后以一种平衡状态进入裂解炉燃烧室发生裂解反应。如果没有意外原因导致气流波动，使气流速度过低外，回火的问题基本可以解决。

2.4 氧比的控制

氧比指裂解单元总氧气与原料天然气的量的摩尔比值，控制在0.580。其工艺装置氧气根据用途可以分为：主氧、抑制氧、稳定氧。其中主氧是作为原料气参与直接反应的主要介质，其控制范围在2900~4800Nm³/h；抑制氧的目的是为了防止早期着火，其控制范围在30~80Nm³/h；稳定氧是裂解炉反应炉为了稳定（固定）裂解炉火焰的燃烧，使得混合气体充分燃烧，其控制范围在90~260Nm³/h；参与反应的天然气的流量控制在4000~9000Nm³/h。将原料气的进料流速控制在以上范围可以即可降低早期着火频率。

3 结束语

通过本乙炔装置的长期运行的实际参数的技改与实验，使得乙炔装置裂解炉早期着火频率有起初的，减少到。现阶段以完全解决了早期着火对乙炔装置以及下游供给装置产生的影响，消除了隐患，确保了装置的安全稳定运行。整个方案在实施过程中，通过采用作业条件的危险性评价法，对裂解炉的各项操作进行了风险评估，并严格遵守安全控制措施，使得存在朝气着火的隐患得以克服，工作顺利完成，为类似行业设备的平稳运行提供了一定的参考依据。

参考文献

[1] 刘光明. 乌克兰天然气制乙炔裂解炉运行探讨[J]. 石化技术, 2018, 25(10): 209.

[2] 赵生斌, 张红东, 聂芙蓉. 天然气制乙炔早期着火影响因素分析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2017, 37(14): 110-111.