

炼厂干气的综合利用研究

王永飞^{1,2}, 华 贲^{1,2}, 李亚军^{1,2}

- (1. 华南理工大学化工与能源学院 强化传热与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 华南理工大学天然气利用研究中心, 广东 广州 510640)

摘要:介绍了国内炼厂干气的综合利用现状,提出了一种利用炼厂干气提取轻烃和氢气的新工艺:采用变压吸附和精制生产技术同时生产乙烷/乙烯浓缩气和氢气。将该工艺应用于国内某生产能力 5.0 Mt/a 的炼油厂,并进行经济性评价。通过优化利用资源,解决了多余的炼厂气烧锅炉或放空的问题,具有较好的经济效益和社会效益。

关键词:干气;变压吸附;干气精制;乙烷;氢气

中图分类号:X701;TQ028.15

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)02-0069-03

Study on comprehensive utilization of refinery dry gas

WANG Yongfei^{1,2}, HUA Ben^{1,2}, LI Yajun^{1,2}

- (1. The Key Lab of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education, The School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. The research center of natural gas, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The current status of utilization of refinery dry gas in China is introduced. A process using refinery dry gas for light hydrocarbon and hydrogen production is developed. The concentrated gas of ethane/ethane and hydrogen is separated by adopting pressure swing adsorption (PSA) and purification technology. The new technology is applied in a refinery with production capacity of 5.0 Mt/a, and the economic evaluation is conducted. The problems of redundant dry gas for firing boiler or emitting into the air can be ultimately resolved by the comprehensive utilization process, and good economic and social benefits are achieved.

Key words: dry gas; pressure swing adsorption (PSA); dry gas purification; ethylene; hydrogen

1 国内综合利用现状

炼厂干气主要来自原油的二次加工过程,如重油催化裂化、热裂化、延迟焦化等^[1],其中催化裂化(FCC)产生的干气量较大,一般占原油加工量的 4%~5%。FCC 干气的主要成分是氢气(占 25%~40%)和乙烯(占 10%~20%)^[2],延迟焦化干气的主要成分是甲烷和乙烷。虽然炼厂干气中轻烃和氢气有较高的利用价值,但其通常都被送入瓦斯管网用作燃料气,有些甚至放入火炬燃烧掉,造成了资源的极大浪费。

目前国内炼厂干气的利用状况主要有:制备乙苯。催化裂化干气不需经任何特殊精制就可直接用作反应气,与苯烃化反应制乙苯^[3-5]。据统计,用干气制乙苯比用聚合级乙烯制乙苯工艺成本降低 6.2%^[3]。制备氢气。主要有轻烃水蒸气法^[6]和变压吸附分离法^[7-10],目前国内已有多家公司采用这 2 种方法来制取氢气。制备环氧乙烷。以催化

裂化干气为原料生产环氧乙烷的工艺技术,目前普遍采用的是氯醇法工艺路线,用该法生产的环氧乙烷产品还可以进一步生产乙二醇、乙醇胺、乙二醇醚等产品^[3-5]。制备二氯乙烷。以催化裂化干气中的乙烯为原料,经脱水和脱除 H₂S 后,与氯气在一定条件下反应生成二氯乙烷^[3]。制备氮肥。20 世纪 70 年代初,我国成功开发了利用炼厂干气制合成氨的新工艺,用催化裂化干气替代部分或全部石脑油作为氮肥的原料,1 t 催化裂化干气可代替 0.889 t 石脑油^[3]。精制乙烯,主要采用变压吸附分离技术,国内已有中国石油兰州石化公司运用该技术来分离催化裂化干气中的乙烯和乙烷,可回收乙烯 40.5 kt/a、乙烷 10.0 kt/a,替代裂解原料石脑油 128.0 kt/a,产生的经济效益 1.35 亿元/a^[5,7]。

虽然已有上述介绍的一些干气利用技术,但同时分离干气中的轻烃和氢气的技术则少有报道。笔者提出的炼厂气分离技术,通过变压吸附将炼厂气中的低沸点组分如氢、氮、甲烷、一氧化碳等分离

收稿日期:2007-10-09

作者简介:王永飞(1983-),男,硕士生;华贲(1937-),男,教授,博士生导师,主要从事过程能量综合优化及能源的高效利用方面的研究工作,通讯联系人,cehuaben@scut.edu.cn。

出去,再经过净化技术,得到乙烯、乙烷浓缩气,作为乙烯裂解原料;吸附废气(富含氢气)经过二次变压吸附提纯氢气,氢气可供给炼厂内各加氢装置,可缓解炼油用氢紧张的局面。提纯氢气后的废气(主要成分是甲烷)可送入炼油厂内瓦斯管网,多余的可进入城市燃气管网。

2 分离方法

2.1 基本原理

变压吸附法的基本原理是利用吸附剂对不同气体的吸附容量、吸附力、吸附速度随压力的不同而有差异的特性,在吸附剂选择吸附的条件下,加压吸附混合物中的易吸附组分(通常是物理吸附),当吸附床减压时,解吸这些吸附组分,从而使吸附剂再生。采用两塔或多塔交替循环操作,实现工艺过程的连续。对于变压吸附循环过程,有 3 个基本工作步骤:

高压吸附。在过程的最高压力下向吸附床通入需要分离的气体混合物,其中强吸附组分被吸附剂选择吸附,弱吸附组分从吸附床的另一端流出。减压解吸。解吸根据被吸附组分的性能,选用降压、抽真空、冲洗和置换中的几种方法使吸附剂获得再生。一般减压解吸过程,先是降压到常压,然后再冲洗、抽真空或置换。升压过程。吸附剂再生完成后,用弱吸附组分气对吸附床进行充压,直到压力上升至吸附压力为止。接着又在高压下进行吸附。

变压吸附过程是利用装在立式压力容器内的活性炭、分子筛等固体吸附剂,对混合气体中的各种杂质进行选择吸附。由于混合气体中各组分沸点不同,根据易挥发的气体不易吸附,不易挥发的气体易被吸附的性质,将原料气通过吸附剂床层,沸点低、挥发度高的气体基本上不被吸附而离开吸附床,而杂质则被吸附剂选择性吸附,从而达到与其他杂质分离的目的。

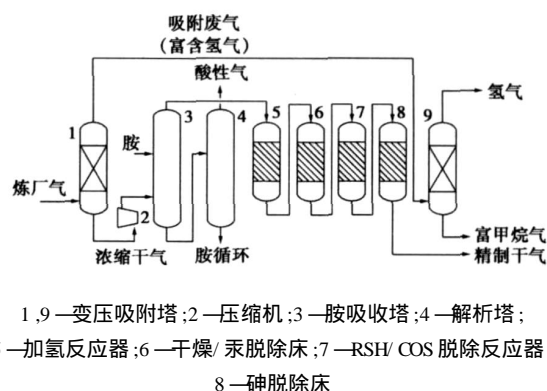
2.2 分离总流程

该分离工艺包括 3 部分,即干气浓缩、干气精制及氢气提纯单元。工艺流程如图 1 所示。

2.2.1 干气浓缩单元

未经浓缩的干气中含有体积分数 14%~20% 的乙烯,与乙烯裂解气相比,其浓度偏低,无法直接进入乙烯装置作为乙烯原料使用。因此须先对干气进行浓缩。

炼厂气在压力 0.7 MPa、温度 40 的条件下进入吸附系统,炼厂气从吸附塔的下部进入,自下而上通过装填有吸附剂的床层,炼厂气中常见组分在吸



1—变压吸附塔;2—压缩机;3—胺吸收塔;4—解析塔;
5—加氢反应器;6—干燥/汞脱除床;7—RSH/COS 脱除反应器;
8—砷脱除床

图 1 吸附精馏法工艺流程

附剂上的吸附能力顺序^[11]为: $H_2 < N_2 < CO < CH_4 < CO_2 / C_2H_6 < C_2H_4 < C_3H_8 < C_4$ 烃,因此可将炼厂气分离为 2 股:1 股富集有氢气和甲烷的馏分和 1 股富集有碳二以上组分的馏分。

通过吸附剂的选择性吸附,碳二及其以上组分和酸性气体等被吸附在吸附剂上,被强吸附的组分(碳二及其以上组分和酸性气体)饱和后,通过逆向降压过程从吸附剂上解吸出来,并从吸附塔底部排出,这部分物流称为富乙烯馏分。未被吸附的氢、甲烷和氮等组分作为吸附废气排出装置,进入二次变压吸附系统,用于分离提纯氢气^[11]。

2.2.2 干气精制单元

从干气浓缩单元过来的富乙烯馏分随后经压缩机压缩,经冷却后从胺吸收塔下部进入,大部分的 CO_2 、 H_2S 等在吸收塔中被自上而下的胺液(单乙醇胺)吸收。吸收了酸性气体的胺液从胺吸收塔底部引出,废胺液通过降压和蒸汽汽提而被再生,循环使用^[11]。

从胺吸收塔塔顶出来的富乙烯馏分进入加氢反应器,脱除 N_xO_y 和 O_2 ,防止在乙烯分离的冷箱低温区积累引起爆炸事故。馏分随后进入干燥/汞脱除床,脱除水和汞,使浓缩干气中汞质量分数低于 1×10^{-6} ,防止汞在乙烯分离的冷箱低温区积累形成“绿冰”而引起爆炸^[10,12]。经处理的馏分再进入硫醇(RSH)/羰基硫(COS)脱除反应器,使浓缩干气中 RSH、COS 质量分数小于 1×10^{-6} ,防止 RSH、COS 对砷脱除床的吸附干扰。馏分最后通过砷脱除床,使浓缩干气中砷质量分数小于 20×10^{-6} ,防止乙烯装置碳二加氢 Pd 系催化剂中毒。从砷脱除床出来的干气,即为精制干气。

精制干气进入乙烯装置裂解气压缩机的二段压缩工序后,经深冷分离及乙烯精馏塔生产乙烯和乙

烷,乙烷循环裂解可制备乙烯。

2.2.3 氢气提纯单元

从变压吸附塔塔顶出来的吸附废气(富含氢气和甲烷),经原料气缓冲罐进入气体压缩机加压至1.6 MPa,进入二次变压吸附系统,可得到纯度为99.95%的氢气。提纯氢气后的吸附废气主要成分是甲烷,可进入低压瓦斯系统作燃料。

3 工程实例

以国内某生产能力为5.0 Mt/a的炼油厂为例,炼厂气来自FCC、焦化工序,以及汽/柴油加氢装置。炼厂气的组分较为复杂,随油品的变化,组分比例变化较大,一般是取一段时间内的平均组成来进行计算。

3.1 干气组成

表1的数据来自该厂2套FCC装置、焦化装置及汽/柴油加氢装置。FCC干气中 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 和 C_2H_6 的含量较高,而 CO 、 CO_2 的含量较低,但其中各组分的含量变化范围较大,组成不稳定,微量组分还有硫化物、砷化物、炔烃、氮氧化物等。焦化富气中 CH_4 、 C_2H_6 含量很高,而 C_2H_4 的含量相对较低。

表1 炼厂各工段干气的体积分数 %

组成	一催脱后干气	汽/柴油加氢气体	二催脱后干气	焦化干气
H_2	33.85	46.40	38.67	8.53
空气	17.12		19.97	4.55
CH_4	21.78	15.40	19.26	58.25
C_2H_6	8.96	6.92	8.16	19.95
C_2H_4	11.27		8.74	3.96
C_3	1.57	9.43	0.92	2.52
C_4	0.71	18.16	1.54	0.32
C_5	0.28	3.69	0.16	0.05
C_6	0.07		0.06	
CO	2.06		1.17	0.44
CO_2	2.33		1.35	0.72

3.2 经济性评价

该炼油厂加工原油量为5.0 Mt/a,常减压、重油催化裂化、蜡油催化裂化、焦化以及汽/柴油加氢装置产生的干气总量有21.65万t/a,干气的平均组成见表2。

表2 干气的平均组成 体积分数/%

H_2	空气	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3	C_4	C_5	H_2S
27.50	18.30	23.90	1.69	1.82	15.10	9.96	1.03	0.34	0.01	0.82

从表2可知,干气中氢的体积分数为27.5%,乙烷和乙烯的总质量分数大约为25.0%,若将其分离出来,将会获得巨大的经济效益。从21.65万t/a炼厂干气中,可以获取乙烯乙烷浓缩气8.1万t/a和氢气 5.5×10^3 t/a。脱除酸性气、分离浓缩气和氢气后剩余的干气量为11.9万t/a,炼油厂自身需要9.5万t/a干气作为燃料,还剩余干气2.4万t/a,这些干气富含甲烷。如果这2.4万t/a干气可以外卖给煤气公司(进入城市燃气管网),那么干气资源几乎全部得到了合理利用,完全解决了多余的干气烧锅炉或放空的问题。

干气的价格按3000元/t,乙烯原料价格5000元/t,氢气15000元/t,脱氢后干气按2000元/t(根据热值推算出来),电价按0.55元/kWh来计算。经济效益评价如表3所示。

表3 干气制浓缩气和氢气经济效益评价

	流量/ 万t a ⁻¹	价格/ 元 t ⁻¹	金额/ 万元 a ⁻¹
原料(干气)	21.65	3000	64950
产品			
乙烯、乙烷浓缩气	8.1	5500	44550
硫化氢、二氧化碳	1.1		
氢气	0.55	15000	8250
瓦斯气(燃料烧掉部分)	9.5	2000	19000
瓦斯气(外卖部分)	2.4	2000	4800
公用工程			
循环水	640	0.15	96
蒸汽	8.0	100	800
电耗/kWh	2937	0.55	1615
效益			9139

4 结语

通过采用变压吸附、精制工艺来分离回收乙烯乙烷和氢气,该炼油厂可获得的经济效益为9139万元/a。按变压吸附装置和酸性气洗脱装置的投资1.74亿元,运行费用0.18亿元/a来计算,设备投资回收期为1.9年,不到2年即可收回全部投资,经济效益明显。

参考文献

- [1] 陈平. 轻烃资源优化及其经济效益分析[J]. 化工技术经济, 2003, 21(6): 10-12.

(下转第74页)

表 3 出水水质情况

COD 质量浓度/ mg L ⁻¹	pH	Cl ⁻ 质量 分数/ %	色度	悬浮物质量浓度/ mg L ⁻¹
72	7.0	0	20 倍	0

3.1.2 试验结果分析

由正交试验极差分析可知,试验参数对出水浓度和 COD 去除率变化的影响顺序是:反应温度 > 反应时间 > 反应压力 > 氧气过剩比。分析原因为:温度升高引起反应速率常数变大,使反应加快,有利于有机物的分解氧化。当反应时间较短时,流出液的颜色呈红棕色,这说明残釜液还含有未完全分解的中间产物,随着反应时间的增加,中间产物也迅速分解成 CO₂ 和 H₂O。压力的影响可能来自 2 个方面:首先,超临界水是可压缩流体,压力升高,水密度增大,使反应物浓度升高,从而使反应速率加快;其次,压力升高可以直接影响到反应速率常数,通过增大反应速率常数使反应速率加快。Cl⁻ 在超临界水氧化过程中生成无机盐而沉淀析出,悬浮颗粒物由于不溶于超临界水而沉淀分离。

3.2 残釜液超临界水氧化过程中热能分析

分析第二级分离器顶部阀门排放气体中 CO、CO₂、H₂O、O₂ 等的含量,并通过分离器底部阀门测量出超临界水氧化后排出水的质量,换算出超临界流体中各组分的质量分数,查阅手册中相关的热焓值^[4-5],采用内插法计算出 26 MPa、510 时,所测试到的超临界流体中各气体组分的热焓值,再计算出超临界流体总的热焓值,其结果见表 4。

4 结语

(1) 利用容积为 2.2 L + 1.7 L 超临界水氧化反应

(上接第 71 页)

- [2] 乔映宾. 炼厂气的综合利用技术[J]. 石油炼制与化工, 1997, 28(6): 20 - 24.
- [3] 吴茨萍, 孙利. 炼厂干气的分离回收和综合利用[J]. 现代化工, 2001, 21(5): 20 - 23.
- [4] 高玉婵, 王连义, 冯志霞. 大庆催化裂化干气的利用[J]. 黑龙江石油化工, 1997(1): 11 - 12.
- [5] 蔡耀日. 催化裂化干气的加工与综合利用[J]. 炼油技术, 2000, 30(6): 35 - 38.
- [6] 龚建友, 魏家禄. 催化裂化干气制氢新工艺的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(6): 30 - 34.

表 4 超临界参数与超临界流体热焓值关系

流体成分	CO	CO ₂	H ₂ O	O ₂	NO _x	其他	混合流体
质量分数/ %	1	22	53	11	10	3	100
热焓值/ kJ · kg ⁻¹	548.98	378.35	3146.5	500.07	320.47	812.78	1867.81

注: 参考空气的热焓值。

中试装置对残釜液进行处理,当温度 480、压力 26 MPa、反应时间为 300 s 时,其 COD 去除率可以达到 99.93%。

(2) 通过正交试验极差分析知,对该废液 COD 去除率的影响因素由大到小是:反应温度 > 反应时间 > 反应压力 > 氧气过剩比。

(3) 处理后的排水 COD、pH、色度、悬浮物指标均达到《废水综合排放标准》(GB8978—1996)的要求,可以回用。

(4) 测试超临界水氧化过程中排放的流体成分,分析热焓值,间接计算出混合流体的热焓值,其值为 1 867.81 kJ/kg,热值较高,可以作为热流体发电、供热等利用。

参考文献

- [1] Giffith J W, Raymond D H. The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant [J]. Waste Management, 2002, 22(4): 453 - 459.
- [2] Serikawaa Roberto M, Usuia Takashi, Nishimuraa Tatuya, et al. Hydrothermal flames in supercritical water oxidation: Investigation in a pilot scale continuous reactor [J]. Fuel, 2002, 81(9): 1147 - 1159.
- [3] 马承愚, 姜安玺, 彭英利, 等. 超临界水氧化法中试装置的建立和思考 [J]. 化工进展, 2003, 22(10): 1102 - 1104.
- [4] 彭英利, 马承愚. 超临界流体技术应用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 35 - 50.
- [5] 朱自强. 超临界流体技术: 原理和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 15 - 17.
- [7] 杜红岩. 变压吸附分离技术用于催化裂化干气提纯氢 [J]. 石油炼制与化工, 1998, 29(4): 8 - 12.
- [8] 张沛生. 重油催化裂化干气氢提纯技术的开发 [J]. 炼油设计, 1998, 28(3): 8 - 10.
- [9] 李恒泰, 陶志林, 孙秀芬. 炼厂干气的综合利用 [J]. 石油化工动态, 1997, 5(5): 19 - 23.
- [10] 林泰明, 谷育生, 李吉春, 等. 催化裂化干气的综合利用 [J]. 石化经济与应用, 2004, 22(5): 315 - 319.
- [11] 张惊涛. 炼产气分离回收收烃的先进技术 [J]. 炼油技术与工程, 2003, 33(1): 18 - 21.
- [12] 王建, 麻毅进, 王崇明. 催化干气变压吸附精制生产乙烯技术的应用 [J]. 乙烯工业, 2006, 18(1): 60 - 64.