

炼厂气中氢气、轻烃组分综合回收的工业应用

黄爱斌

中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司(浙江省宁波市 315207)

摘要: 介绍膜分离、吸收-稳定、PSA-冷凝精馏联合工艺等三种技术在镇海炼化分公司回收炼厂气中氢气、轻烃的工业应用情况,分析了三套工业装置的考核标定结果以及技术经济综合分析数据,提出了尽可能多回收氢气、轻烃以及催化裂化和焦化干气中乙烯等高价组分建议。

关键词: 氢气 轻烃 回收 应用

为了进一步提高资源的综合利用水平,挖潜增效,2003年以来,镇海炼化分公司利用膜分离技术、吸收-稳定工艺以及氢气、轻烃综合回收工艺回收氢气和轻烃,取得了较好的经济效益。

1 膜分离装置回收氢气(工艺 I)

2003年,镇海炼化分公司与中国科学院大连化学物理研究所天邦膜技术国家工程研究中心合作,率先利用分子膜技术,回收炼厂富氢气中的氢气。当年7月膜分离装置完成建设并投运。装置以加氢裂化干气、加氢低分气和重整 PSA 解吸气为原料,设计处理量 11 dam³/h,操作弹性 30% ~ 130%,氢气回收率大于 85%,氢气纯度大于 90%。2006 年公司对膜分离装置进行了膜件更换和适当改造,改造后进行了标定(标定共 3 d,总计 72 h)。

1.1 原料及产品情况

设计原料和标定原料组成见表 1,产品氢纯度和尾气氢含量见表 2。受上游装置工况影响,入膜原料气中氢纯度高于设计值。

1.2 物料平衡

标定期间的物料平衡见表 3。

1.3 装置能耗

标定期间的装置能耗见表 4。

1.4 技术分析

装置设计进料量 11 dam³/h,标定期间膜 01 开 6 组、膜 02 开 4 组,二段渗透气返回压缩机入口,处理量平均达 14.672 dam³/h,处理负荷率达

133.38%,由此可见该装置操作弹性大,适应性强。

标定期间计算氢回收率平均达 87.36%,高于设计值,渗透气的氢纯度一般都在 90% 以上,可满足后续加氢精制类装置的要求。

表 1 设计、标定的原料气组成(工艺 I)

组成	Table 1 Composition of feed gas in design and calibration (process I) mol, %	
	设计	标定
H ₂	67.97	70.30
C ₁	12.49	5.96
C ₂	6.65	8.88
C ₃	6.76	7.10
C ₄	5.48	4.68
C ₅	0.65	1.24
H ₂ S 浓度/mL · m ⁻³	≤200	≤200

表 2 产品氢纯度和尾气氢含量的标定值(工艺 I)

H ₂	Table 2 Hydrogen purity of product and offgas stream in calibration (process I) mol, %	
	产品氢	尾气
第 1 日	91.70	35.30
第 2 日	92.81	32.22
第 3 日	92.65	29.28
第 4 日	90.90	34.07
平均	92.01	32.72

收稿日期:2009-09-16;修改稿收到日期:2009-10-19。

作者简介:黄爱斌,工程师,1999年毕业于华东理工大学石油工程专业,2007年华东理工大学化学工程系工程硕士毕业,主要从事公司科研管理工作。联系电话:0574-86443742, E-mail: huangab@zrcc.com

表 3 标定的物料平衡(工艺 I)

Table 3 Material balance in calibration(process I)

项 目	收率, mol%	流量/dm ³
入方		
膜入口混合干气	100	1 056.400
出方		
一段渗透气(提纯氢)	66.90	700.611
尾气	33.10	355.789
合计	100	1 056.400

表 4 装置能耗(工艺 I)

Table 4 Plant energy consumption in calibration(process I)

	MJ/t
循环水	369.69
新鲜水	2.09
1.0 MPa 蒸汽	5 106.22
电	3 946.48
能耗合计	9 424.48

改造增设了三段膜,膜 03 的尾气可以进轻烃回收装置回收其中的液化石油气,为进一步提高经济效益创造条件。

工业运行结果表明,膜分离装置设计先进合理,流程简单,操作简便,能耗低,证明膜分离是一种低成本、无污染回收炼厂富氢干气中氢气的方法。

1.5 效益测算

1.5.1 基础数据选取

(1)项目总投资 $2\,000 \times 10^4$ RMB ¥,按 5 年计提全部折旧,维修费按投资的 3% 考虑,其他固定费用按照投资的 2% 考虑。

(2)原料气按燃料气价格 2 920 RMB ¥/t 计,氢气按 6 500 RMB ¥/t 计(纯度较低),公用工程按照相关价格计。

(3)年开工按照 8 400 h 计。

1.5.2 效 益

按照标定期间物料平衡,每年收入 2.755×10^8 RMB ¥,原料费用 2.112×10^8 RMB ¥、能耗费用 950×10^4 RMB ¥、固定费用 460×10^4 RMB ¥,效益为 5.02×10^8 RMB ¥。

2 吸收-稳定工艺回收轻烃装置(工艺 II)

2005 年,镇海炼化分公司采用传统吸收-稳定工艺,建设一套轻烃回收装置回收液化石油气,装置以两套常减压蒸馏装置初顶、常顶燃料气和系统低压燃料气为原料,设计处理量 9 000 m³/h,设计吸收剂为常减压蒸馏装置初顶油。当年 4 月装置完成建设并投用。为了回收膜分离尾气中的

液化石油气,结合装置开车运行中存在的缺陷,2006 年对装置又进行了消缺改造。2007 年 6 月对改造后的轻烃回收装置进行了考核标定。

2.1 原料情况

标定期间原料组成见表 5。吸收油为常减压蒸馏装置初顶油和常顶油的混合油。原料气密度为 1.796 6 g/m³,C₃⁺ 体积分数在 78% 以上。

表 5 原料气组成(工艺 II)

Table 5 Composition of feed gas in calibration

(process II)		$\varphi, \%$	
H ₂	2.30	C ₄	29.79
空气	10.62	C ₅	26.57
甲烷	1.00	CO ₂	0.52
乙烷	5.08	CO	0.10
乙烯	0.07	H ₂ S	0.67
C ₃	23.26	总计	99.98

2.2 物料平衡

标定期间物料平衡见表 6。

表 6 物料平衡(工艺 II)

Table 6 Material balance in calibration(process II)

	$w, \%$
原 料	100
吸收油	77.39
原料气	22.61
产 品	100
干气	1.61
液化石油气	19.68
石脑油	78.42
损失	0.29

2.3 装置能耗

标定期间装置能耗见表 7。

表 7 标定的装置能耗(工艺 II)

Table 7 Energy consumption in calibration

(process II)		MJ/t
项 目	标 定	设 计
循环水	61.55	89.6
除氧水	3.77	2.51
电	67.83	88.34
1.0 MPa 蒸汽	344.15	566.89
3.5 MPa 蒸汽	383.51	440.87
能耗合计	860.81	1 188.21

2.4 技术分析

标定时装置吸收油量 1 345 t/d,原料气量 393 t/d,合计 1 738 t/d,达到 600 kt/a 的装置设计值。

标定时装置液化石油气收率为 19.68%,液

化石油气组分得到有效回收,标定期间液化石油气硫浓度 240 mg/m^3 ,腐蚀 1 级,石脑油蒸汽压 56 kPa ,均达到设计产品质量要求。装置运行平稳,液化石油气脱硫系统运行正常。

标定能耗远低于设计值,说明装置消缺改造取得明显效果,特别是气压机运行工况明显改善,气压机蒸汽消耗量明显降低。

工业运行结果表明,采用简化型吸收-稳定工艺,将常规吸收-稳定工艺中的吸收塔和解吸塔合二为一,取消再吸收塔,流程大为简化,达到轻烃回收目的,但与其它工艺相比存在流程长、相关设备多等缺点。

2.5 效益测算

2.5.1 基础数据选取

(1)项目总投资 $4\,000 \times 10^4\text{ RMB } \text{¥}$,按 10 年计提全部折旧,维修费按投资的 3% 考虑,其他固定费用按照投资的 2% 考虑。

(2)原料气按燃料气价格 $2\,920\text{ RMB } \text{¥/t}$ 计,液化石油气价格按 $5\,000\text{ RMB } \text{¥/t}$ 计,干气按燃料气价格 $2\,920\text{ RMB } \text{¥/t}$ 计,轻油价格按 $4\,800\text{ RMB } \text{¥/t}$ 计,公用工程按照相关价格计。

(3)年开工按照 $8\,400\text{ h}$ 计。

2.5.2 效益

按照标定期间物料平衡,年收入 $29.17 \times 10^8\text{ RMB } \text{¥}$,原料费用 $26.612 \times 10^8\text{ RMB } \text{¥}$ 、能耗费用 $1\,610 \times 10^4\text{ RMB } \text{¥}$ 、固定费用 $600 \times 10^4\text{ RMB } \text{¥}$,效益为 $2.336 \times 10^8\text{ RMB } \text{¥}$ 。

3 耦合集成新工艺回收轻烃及氢气(工艺Ⅲ)

2007 年镇海炼化分公司新建一套轻烃及氢

回收联合装置,率先采用变压吸附-压缩-冷凝-精馏的耦合集成新工艺,从炼厂气中回收氢气,同时从瓦斯气中回收液化石油气和轻石脑油产品。装置 PSA 系统采用成都华西化工科技股份有限公司的吸附剂、阀门、运行程序等成套设备,干燥系统采用成都赛普瑞兴科技有限公司的吸附剂、阀门、运行程序等成套设备。装置氢回收单元以加氢裂化干气、重整 PSA 解吸气、重整富气和加氢燃料气为原料,轻烃回收单元以常减压蒸馏装置初顶燃料气、PX 异构化气、歧化汽提塔顶气和氢回收单元 PSA 解吸气为原料,装置于 2008 年 3 月投料试车一次成功,并进行了标定。

3.1 原料气及产品氢情况

此次标定的氢回收单元原料气、产品氢和解吸气性质见表 8。从表 8 中看出,标定原料气中的氢含量稍高于设计值,仍具有一定的代表性。

表 8 氢回收单元原料气、产品氢性质(工艺Ⅲ)

Table 8 Properties of feed gas and hydrogen product in hydrogen recovery unit(process Ⅲ)

样品名称	原料气	产品氢	解吸气
$\varphi(\text{氢气}),\%$	61.09	98.48	9.32
$\varphi(\text{甲烷}),\%$	7.67	1.30	14.89
$\varphi(\text{乙烷}),\%$	10.64	0.10	26.71
$\varphi(\text{C}_3),\%$	12.73	0.06	30.90
$\varphi(\text{C}_4),\%$	6.84	0.03	15.51
$\varphi(\text{C}_5),\%$	1.04	0.02	2.64
H_2S 浓度/ $\text{mL} \cdot \text{m}^{-3}$	<1	<1	<1
气体密度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	0.572 7	0.101 4	1.206 8

轻烃回收单元原料气性质见表 9。从表 9 中看出,此次标定原料气与设计值虽有差距,但仍可以在操作的范围内。

表 9 轻烃回收单元原料气性质(工艺Ⅲ)

Table 9 Feed gas property in light hydrocarbon recovery unit (process Ⅲ)

样品名称	解吸气		三常初顶瓦斯气		PX 异构化气		歧化汽提塔顶气	
	设计值	实际值	设计值	实际值	设计值	实际值	设计值	实际值
氢气	5.505	12.03		0.01	23.35	33.68	11.07	29.37
甲烷	14.976	16.12	3.07	2.44	15.52	15.16	4.36	13.59
乙烷	28.700	26.04	20.91	14.79	24.80	21.82	16.92	22.53
丙烷	28.01	28.08	45.07	42.38	22.33	19.25	57.9	25.02
C_4	19.03	14.45	23.33	30.15	10.64	8.07	8.65	7.68
C_5	3.76	3.26	7.39	9.15	3.36	2.00	1.06	1.80
H_2S	0.03	0.01	0.23	0.32		0.00		0.00
气体密度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$		1.158 5		1.637 6		0.844 0		0.911 0

3.2 物料平衡

标定期间物料平衡见表10。

表10 物料平衡(工艺Ⅲ)

Table 10 Material balance (process Ⅲ) w, %

入方	
加氢燃料气	3.04
加氢裂化低分气	7.86
重整富气	4.11
重整PSA解吸气	44.06
常减压蒸馏装置初顶燃料气	21.17
PX异构化尾气	8.32
歧化汽提塔顶尾气	11.44
合计	100.00
出方	
氢气	5.22
干气	43.25
液化石油气	41.55
轻石脑油	9.98
合计	100.00

3.3 装置能耗

标定期间装置能耗见表11。

表11 装置能耗(工艺Ⅲ)

Table 11 Plant energy consumption (process Ⅲ) MJ/t

循环水	288.05
除盐水	11.3
凝结水出装置	-22.61
电	1 804.51
1.0 MPa 蒸汽	516.23
3.5 MPa 蒸汽	157.42
能耗合计	2 754.91

3.4 技术分析

氢气回收单元产品氢纯度较高,高于设计值约3个百分点,氢回收率平均在92.0%左右,回收率较理想,装置运行工况非常平稳,达到设计要求。

轻烃回收单元可以回收液化石油气10.07 t/h,轻石脑油2.42 t/h,表明能有效回收公司燃料气中的液化石油气和轻石脑油产品。总体来看,轻烃回收单元工艺新颖,排除干燥效果不理想而导致操作温度未调整到位的原因,可以预期此工艺对液化石油气回收能力和干气产品中 C_3^+ 含量控制较传统的轻烃回收工艺有一定的优势。

干燥塔脱水效果欠理想,在部分设备温度降到一定程度后易形成轻烃类的水合物而堵塞阀门和管道,从而限制了氨的冷凝效果,导致部分 C_3^+ 组分未得到有效的回收,需要进行适当改造。

装置标定能耗2 754.91 MJ/t,稍低于装置运

行以来的平均值,但仍属于能耗较高的装置。

3.5 效益分析

3.5.1 基础数据选取

(1)项目总投资 1.54×10^8 RMB ¥,按10年计提全部折旧,维修费按投资的3%考虑,其他固定费用按照投资的2%考虑。

(2)原料气按燃料气价格2 920 RMB ¥/t计,液化石油气价格按5 000 RMB ¥/t计,干气按燃料气价格2 920 RMB ¥/t计,氢气价格按8 000 RMB ¥/t计,轻石脑油价格按4 800 RMB ¥/t计,公用工程按照相关价格计。

(3)年开工按照8 400 h计。

3.5.2 效益

按照标定期间物料平衡,年收入 8.6131×10^8 RMB ¥,原料费用 5.9798×10^8 RMB ¥、能耗费用 4.552×10^4 RMB ¥、固定费用 2.310×10^4 RMB ¥,效益为 1.9471×10^8 RMB ¥。

4 结束语

(1)镇海炼化分公司的工业应用表明,对于回收炼厂气中氢,膜分离技术具有工艺简单、操作弹性大、投资低、能耗低等优点,但产品氢纯度不是很高;变压吸附技术具有产品氢纯度高、流程简单、能耗低、自动化程度高等优点,但操作繁琐,投资相对较高^[1]。

(2)对于回收炼厂气中轻烃组分,传统的吸收-稳定法具有技术成熟、流程简单、投资低等优点,但回收率不高,同时装置受原料气性质、流量变动影响较大。冷凝-精馏法具有处理量大、产品回收率高等优点,但装置流程复杂,投资、能耗相对较高。

(3)对于大型炼油厂,干气资源丰富多样,采用一些联合工艺可进行干气中多组分的综合回收利用^[2]。镇海炼化分公司轻烃及氢回收联合装置是变压吸附、压缩、冷凝、精馏耦合集成新工艺的首次工业应用和大胆尝试,该工艺充分发挥各个分离方法的长处,第一次实现了炼厂气的分子组分回收,实现了经济效益和社会效益的最大化。

(4)经过多年的应用实践,镇海炼化分公司已形成了独具特色的炼厂气综合回收利用路线,但占炼厂气比重较大的催化裂化和焦化干气(含有相当多的乙烯、丙烯和乙烷、丙烷等有价值组分),目前都作为燃料烧掉。2010年,镇海炼化分

公司 1.00 Mt/a 乙烯工程将建成投产,如何发挥炼油化工一体化优势,将上述干气中的高价值组分充分回收利用,从而将只能作为燃料烧掉的低价值干气变成高价值的乙烯、丙烯和优质裂解原料、制氢原料^[3],将是当前及今后公司重点研究和开发的课题。

参考文献

- [1] 王永飞,华贵,李亚军. 炼厂干气的综合利用研究[J]. 现代化工, 2008, 28(2): 69-71.
- [2] 蔡耀日. 催化裂化干气的加工与综合利用[J]. 炼油设计, 2000, 30(6): 35-38.
- [3] 赵光辉,李景艳,李小军. 炼厂干气中的乙烯分离技术及综合利用[J]. 化工中间体, 2008, 4(3): 25-29.

(编辑 漆 萍)

Commercial application of comprehensive recovery of hydrogen and light hydrocarbons in refinery gas

Huang Aibin

SINOPEC Zhenhai Refining & Chemical Company (Ningbo 315207, Zhejiang, China)

Abstract: The commercial application of three technologies, i. e. membrane separation, absorption-stabilization and combination PSA-condensation rectification distillation process in recovering hydrogen and light hydrocarbons in refinery gas in Sinopec Zhenhai Refining and Chemical Company is introduced. The performance test results of three commercial units and comprehensive technical economic data are analyzed. Maximized recovery of high-value components like hydrogen and light hydrocarbons as well as ethylene in dry gas from FCC and delayed coker units is recommended.

Key Words: hydrogen, light hydrocarbon, recovery, application

国内外动态

中海油惠州炼油厂

建成中国最大的加氢裂化装置

壳牌全球解决方案公司于 2009 年 12 月 2 日宣布,转让给中海油新建的惠州炼油厂的加氢裂化技术,已使装置成功开车,并确保了所有的性能。

这套 4 Mt/a (8×10^4 bbl/d) 的加氢裂化装置是中国最大能力的加氢裂化装置,并设计可生产满足未来严格要求的柴油和航空燃料,而生产的加氢蜡油可作为南海石化装置乙烯裂解原料。

加氢裂化已成为使低价值、高含硫的重质油馏分转化成为有价值产品的关键工艺技术,尤其对应对原油价格不断上涨的环境十分有用,不断上涨的原油价格已迫使

炼油厂考虑对劣质原油和困难的加氢裂化原料进行改质,并且以此解决严格的燃料规范和排放法规问题。

(钱伯章摘译自 Downstream today, 2009-12-02)

中国石油天然气集团公司兴建宁夏炼油厂

中国领先的石油和天然气生产商中国石油天然气集团公司于 2009 年 11 月 28 日宣布,正式在宁夏回族自治区建设加工能力为 5 Mt/a 炼油厂。建设将于 2010 年结束。建成后,该项目预计年产 1.73 Mt 汽油、2.38 Mt 柴油、0.21 Mt 液化石油气和 0.1 Mt 聚丙烯,而届时总营业收入将达到每年 150×10^8 RMB ¥。

(钱伯章摘译自 Downstreamtoday, 2009-11-28)