

焦油汽化技术在炼化一体化化工厂的应用研究

张洪涛*, 王治龙, 雷凡浩, 祝海丽, 徐家裕
(浙江石油化工有限公司, 浙江舟山 316000)

摘要:利用焦油气化技术将石油炼制过程中副产的液体残渣(苯酚焦油、双酚焦油、乙烯焦油等)在高温高压下生成以CO、H₂为有效成分的粗合成气,作为制氢的原料气或燃料。该技术一方面将这部分原设计需焚烧处理的残渣用于生产工艺气体,大大提升了其中碳含量的利用效率;另一方面利用煤气化技术内含的酸脱技术有效脱除了残渣中的硫元素(硫也转化为H₂S,进而变成产品硫磺),大幅降低了脱硫成本,具有一定的环保意义。该应用可实现石油炼制高硫液体残渣的高效清洁利用,进一步提高原油的综合利用效能,可为同类型的炼化一体化化工厂生产流程优化和降本提效提供方向性参考。

关键词:焦油;炼化一体化;汽化;技术选择;环保

中图分类号:TE65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)11-0237-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.042

Research on application of tar gasification technology in integrated refining and chemical plant

ZHANG Hong-tao*, WANG Zhi-long, LEI Fan-hao, ZHU Hai-li, XU Jia-yu
(Zhejiang Petroleum & Chemical Co., Ltd., Zhoushan 316000, China)

Abstract: The liquid residues (including phenol tar, bisphenol tar, ethylene tar, etc.) by-products in the petroleum refining process are processed via tar gasification technology at high temperature and high pressure to generate crude syngas with CO and H₂ as active ingredients, which is used as raw gas or fuel for hydrogen production. On the one hand, part of the residues that were originally designed to be incinerated are used to produce process gas, which greatly improves the utilization efficiency of carbon content. On the other hand, the acid removal technology contained in the tar gasification technology effectively removes sulfur in the residues, which greatly reduces the cost of desulfurization and presents certain environmental protection significance. Sulfur is also converted into H₂S, and then becomes sulfur product. This technology can realize the efficient and clean utilization of high-sulfur liquid residues in petroleum refining, further improve the comprehensive utilization efficiency of crude oil, and provide a directional reference for the optimization of production process, cost reduction and efficiency improvement of similar refining and chemical integrated plants.

Key words: tar; refining and chemical integration; gasification; technology selection; environmental protection

为贯彻习近平总书记碳达峰、碳中和重要指示和部署,炼化行业采取有效、创新技术,深入抓好优化挖潜,降低能源消耗、减少碳排放,实现绿色低碳循环发展,适应新形势的要求。国家陆续出台、下发了《国务院关于加强建立健全绿色低碳循环发展经济体系的指导意见》、《关于印发“十四五”循环经济发展规划的通知》,对构建资源循环型产业体系,建设资源综合利用基地,提高资源利用效率,完善循环产业链条,推动形成产业循环耦合、资源循环利用和污染物集中安全处置等提出了明确要求。

1 炼化工厂的焦油何去何从

浙石化4 000万t/a炼化一体化项目投产后,产生大量的低价值副产物,如催化油浆、乙烯焦油、苯乙烯焦油、苯酚焦油等。通过资源化循环清洁利用,才能有效解决各类焦油的出路,实现低价值副产品的高效利用,消除环保隐患^[1]。通过焦油汽化工艺生产合成气,用于下游化工产业链原料,同时配套建设二氧化碳回收单元,回收汽化过程产生的高浓度二氧化碳,回收的二氧化碳部分作为干冰等产品。

1.1 落实控煤的环保要求

炼化企业从经济性考虑,常规采用煤汽化的生产路线得到加氢、加热等生产环节需要的氢气、合成气。而省政府要求,严格控制煤炭消费总量,高效发展清洁能源,有序推动煤电由主体性电源逐步向基础保障性电源转变。严控新增耗煤项目,新建、扩建项目实施煤炭减量替代。若炼化工厂通过焦油汽化产生氢气和合成气,替代约150万t/a原煤,有效控制原煤用量,契合地方环保和国家政策的要求。

1.2 解决低值焦油的清洁高效利用

项目副产催化油浆28万t/a、乙烯焦油36万t/a、苯乙烯焦油5万t/a和苯酚焦油4万t/a。其中催化油浆、乙烯焦油为低值副产品,苯乙烯焦油、苯酚焦油等属于危险废物,不得出厂。根据国务院办公厅《关于印发强化危险废物监管和利用处置能力改革实施方案的通知》要求^[2],需要对焦油进行安全处置和清洁、资源化利用。采用焦油汽化技术,通过高温、高压、纯氧气流床汽化技术,将焦油进行汽化加工,用于生产氢气、合成气,实现高效、安全处置和清洁化、资源化循环利用。

2 主要产品用途和流向

本文中以浙石化为模型,利用各类焦油汽化生产粗合成气,粗合成气经变换及热回收单元回收余热后,去酸性气体脱除装置脱除 H_2S 和 CO_2 等酸性气体,制成富氢气和合成气。富氢气送界外 PSA 装置制取氢气;合成气分为 2 部分,第一部分合成气直接去深冷分离装置,产出合格的 CO 产品气外送;第二部分合成气送下游装置作原料气。酸性气体脱除装置的 CO_2 尾气经回收单元精制后副产食品级 CO_2 和干冰。

2.1 CO 气

装置产的部分净化气经 CO 深冷分离生产高纯 CO 气,用作醋酸装置的原料。醋酸装置消耗纯 CO 为 $5 \text{ 万 m}^3/\text{h}$,质量分数达 98.5%。

2.2 富氢气

装置产的富氢气,折纯氢为 13 万 t/a,送界外 PSA 产氢气,与重整氢提浓、富氢提浓、煤焦制氢装置、油渣制氢装置、天然气制氢等装置产出的氢气汇合,供炼化一体化项目各用户使用。

2.3 合成气

装置产的合成气进入全厂合成气系统(即低热值燃料气系统),供炼化一体化项目作燃料气使用。

2.4 食品级 CO_2 和干冰

食品级 CO_2 供应附近的啤酒、碳酸饮料和农业气肥等散客用户。干冰是液体食品级 CO_2 送入干冰机系统制取,供应工厂周边市场的工业模具、石化、食品、制药、印刷、汽车、电子、航空航天、船舶、干洗、美容、冷链物流、娱乐、消防灭火、人工降雨等领域。

3 原料特征及汽化技术的适应性

焦油在前序炼油过程中已经经过热处理,其中的分子结构中芳香环增多而使其晶格化有序化程度增强,形成了碳质硬结构,且含有的具有催化作用的金属元素较少,石墨化程度严重且结构致密,汽化反应活性较差,因此焦油的汽化反应活性本质是碳黑汽化,反应活性比烟煤低很多,因此在焦油汽化装置上应重点解决的问题是:①强化焦油与反应产物之间的混合(质量传递),有效提高转化率。②反应后的残留物(碳黑)颗粒较细,大多是微米级,而且比重低,容易被合成气带出,合成气洗涤单元需要提高洗涤效率,将合成气中的碳黑高效脱除^[3]。

焦油指标参数见表 1。

焦油在汽化炉内涉及高温、高压、湍流多相流动下复杂的热质传递过程的相互作用。汽化炉平均温

表 1 焦油指标参数

项目	催化油浆	乙烯焦油
密度(20℃)/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1051.8	1097
元素分析(质量分数)/%		
C	88.53	92.11
H	8.88	7
N	0.198	<0.1
S	0.801	0.33
O	<0.16	<0.56
运动黏度/($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)		
100℃	33.57	205.9
80℃	97.42	512.7
四组分质量分数/%		
饱和分	25.55	0.72
芳香分	59.63	63.63
胶质	14.53	10.89
沥青质	0.13	22.05
甲苯不溶物质量分数/%	0.16	0.17
残碳质量分数/%	17.74	19.84

度 $1\ 350^\circ\text{C}$,火焰温度更高,汽化炉内发生化学反应的时间远小于混合的时间,即混合传递过程成为汽化过程的控制步骤,因此强化固体颗粒与流体间的传递过程、合理的汽化炉流场成为有效提高焦油汽化效率的关键措施。

4 焦油汽化加工的主要流程

本项目是以焦油为原料,为园区提供 CO 气、富氢气、合成气和燃料气。因此,流程上需设置给料及汽化系统、洗涤系统等。焦油汽化流程简图见图 1。

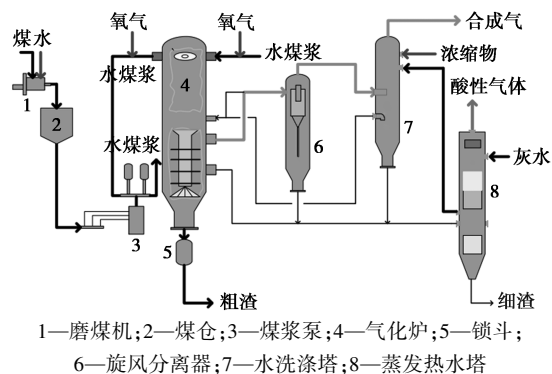


图 1 焦油汽化流程简图

4.1 给料及汽化系统

油浆加压泵送出的油浆、来自官网的蒸汽与空分来的氧气分别计量后,通过工艺喷嘴射流进入汽化炉内,在汽化炉内进行部分氧化反应,汽化反应的条件为 6.5 MPa(G) 、 $1\ 350^\circ\text{C}$ 。

4.2 洗涤系统

汽化炉内生成的粗合成气(H_2 、 CO 、 CO_2 及水蒸汽等的混合物)、炭黑并流向下穿过激冷水分布环,进

入汽化炉激冷室。油浆汽化产生的炭黑随黑水进入渣水处理系统。粗合成气在激冷室内经多层横向分割器破泡洗涤,完成激冷、洗涤、除尘后,通过混合器、旋风分离器对合成气中包含的细灰进行“粗分”,再进入水洗塔,进一步除尘,实现“细分”,使出水洗塔的合成气中含固量低于 1 mg/m^3 。水洗塔中下部有一黑水引出管,含固量较低的黑水由此引出经黑水循环泵加压后送入激冷室,作为粗合成气的激冷水使用。

5 焦油汽化加工的技术选择

通过焦油汽化技术将炼化副产品催化油浆、乙烯焦油、苯乙烯焦油、苯酚焦油等物质高效清洁转化,生产氢气、合成气。目前,国外的油汽化技术主要有壳牌 Shell 油汽化工艺、GE 油汽化技术、鲁奇 Lurgi 油汽化技术和国内华理油汽化技术。

5.1 Shell 汽化技术特点

壳牌汽化工艺是荷兰壳牌公司开发并专有的技术,该工艺以液态烃类为原料,通过非催化部分氧化产生氢气和一氧化碳,是一种高效、环保、安全的工艺。具有合成气产率高、氧耗低、少烟尘、运行安全可靠、关键设备使用寿命长等特点。该汽化技术能够处理多种原料,可为炼厂提供采购较重、较便宜的原油与诸如溶剂脱沥青、沸腾床技术或浆态床加氢裂化等最深转化工艺相结合的机会。壳牌 Shell 自 20 世纪 50 年代开始致力于研究油渣汽化技术,至今已经建成 170 多套反应器,其中 125 套已经运行。

5.2 GE 油汽化技术特点介绍

GE 汽化工艺是美国通用电气开发的世界先进汽化技术之一,现被美国空汽化工集团 AP 收购^[4]。该技术在日本、新加坡和意大利等众多以重油为原料的项目中广泛应用,GE 油汽化技术已经获得了广泛的实际应用经验,并体现了 GE 汽化工艺的高可靠性。该技术应用范围涵盖了 $4.0\sim 8.7\text{ MPa}$ 、激冷式、废热锅炉(火管炉)式等种类汽化炉,可完全满足不同规模合成气产量的需求。通过合理配置,满足业主方对汽化系统稳定性、经济性、高能效的要求。GE 汽化炉内基本呈平推流,反应室无效体积所占比例小,单位体积反应器产气率高,反应器效率高。

5.3 液空公司汽化技术特点介绍

液空公司(前鲁奇 Lurgi)已有 40 多年的历史。目前 14 家工厂总计 43 台汽化炉在运行中。液空公司于 1997 年同时收购了 SVZ 烧嘴技术,以及有着 30 年运行经验的水煤浆及煤焦油汽化激冷技术,从此为客户提供自有的油渣汽化技术。原料油、氧气和蒸汽通过专门设计的烧嘴进入反应器,该烧嘴安装在汽化炉的顶部。特殊的烧嘴系统可确保将黏性

油雾化成细小液滴,并彻底混合,在 $1\ 200\sim 1\ 450\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下在汽化炉发生非催化转化反应,产生的高温粗合成气在其底部离开燃烧室进入激冷室,在激冷室中高温粗合成气被激冷水冷却。

5.4 华理油汽化技术技术特点

该技术是当前国际先进的工艺技术,具有流程简短、安全可靠、高效节能、设备结构简单、操作维护方便、能量利用充分、消耗定额及运行成本低的技术特点。该技术易于大型化,投资省,具有良好的投资效益;运行安全稳定、负荷控制调节灵活、运行周期长。各工序工艺操作、调节范围大,对原料适应性强,可用于汽化煤、石油焦、油浆等固态或液态的含碳化合物,整个装置有一定的富裕能力。该技术安全可靠,生产界区范围有完善的安全、卫生和劳动保护措施。正常运行时的“三废”排放量少,而且有严格的治理措施、处理费用低。生产装置内设备选型及材料选择满足装置生产工艺的特殊要求并经济合理。

5.5 油汽化技术方案选择

本项目可供选择的油汽化技术有 Shell 油汽化、GE 油汽化、Lurgi 油汽化和华理油汽化技术。相比与前 3 个国外汽化技术,华理汽化技术具有投资低、工艺包周期短的特点。同时考虑到本项目已经先行建设多台多喷嘴煤汽化炉,需在已建设多喷嘴煤汽化炉基础上进行原料变化的工艺流程优化及改造,选择华理汽化技术具有改造量小、降低投资等先天优势。因此,本项目考虑采用华理油汽化技术。

6 结语

本项目为了充分利用能源,降低消耗,采用了多种切实可行的节能措施。一是采用高效清洁汽化技术,原料消耗低,能源充分利用,汽化产生的有效气充分利用。二是全厂工艺流程整体呈高温向低温设置,避免能量的浪费;三是优化换热网络,充分利用热量,工艺装置富余的热量用于预热脱盐水,副产的低低压蒸汽用于除氧器供热,减少锅炉的燃料消耗。生产装置均采用成熟可靠的工艺技术,充分考虑了冗余措施,各项排放符合国家和地方环保法规及标准,可供同类型炼化工厂借鉴学习。

参考文献

- [1] 李家强,赵斌,张晓熙. 炼油碱渣的控制与清洁生产[J]. 当代石油石化, 2010, (12): 12-18.
- [2] 王永康,田艳荣. 常见炼油碱渣处理技术介绍及对比[J]. 化工环保, 2012, 32(6): 521-525.
- [3] 李志鹏,张小虎,张军民. 高温煤焦油的应用现状分析[J]. 广东化工, 2012, 39(11): 115-116.
- [4] 杜明明. 煤焦油加工技术现状及深加工发展方向[J]. 广州化工, 2011, (20): 11-17. ■