

火炬气回收预分离流程的探讨

罗树林

(中国寰球工程公司,北京 100029)

摘要:介绍了火炬气回收的状况、变压吸附技术、火炬气回收流程。提出火炬气回收工艺中增设变压吸附预分离单元,以回收火炬气中有价值的 C_2 、 C_3 组分。对流程的特点、可行性及经济性进行了分析,指出对于 C_2 、 C_3 体积分数大于 5% 的火炬气,可采用变压吸附预分离流程回收其有价值组分,将作燃料的火炬气转为作原料更节能、更环保。

关键词:火炬气;回收;变压吸附;原料

中图分类号:TE992.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)06-0078-04

Analysis on flare gas recovery with primary separation

LUO Shu-lin

(China Huanqiu Contracting & Engineering Corporation, Beijing 100029, China)

Abstract: Status quo of flare gas recovery and pressure swing adsorption (PSA) technology are introduced. New process adding the PSA separation unit to the recovery system is used to recovery the valuable C_2 , C_3 composition. The characteristics, feasibility and economic analysis of the process are discussed. For C_2 , C_3 with volume concentration higher than 5%, the PSA primary separation unit to reuse the valuable compositions are recommended.

Key words: flare gas; recovery; PSA; feed

1 概述

1.1 火炬气回收的现状

炼油厂和化工厂日常生产和紧急事故时需排放一些可燃性气体或可燃有毒气体,使这些气体进入到火炬系统中进行燃烧无害化处理,以保证装置和人身的安全。因此,每年在火炬中烧掉的烃类等可燃气体数量相当可观。为了节约能源、降低成本和减少环境污染,需要对排放的火炬气进行回收利用。

从上世纪 80 年代开始,人们开始研究火炬气的回收工艺技术,并应用于生产,取得了很好的经济效益和环境效益。火炬气回收工艺的工业化也日趋成熟,形成了直接抽吸压缩回收、气柜贮存加压回收、无气柜不加压回收等回收工艺。其中应用较多的是利用压缩机加压回收。压缩机选用上主要有螺杆压缩机(如扬子石化、大庆石化等)和液环压缩机(如燕山石化、齐鲁石化等),而高速离心式压缩机和活塞式压缩机目前应用较少。

目前回收火炬气主要用作工业生产的燃料,如直接供给电厂锅炉使用或掺入到燃料气管网中。不过火炬气组分复杂,有些富含 C_2 、 C_3 等有价值组分,一并燃烧并没有最大限度提高其经济效益,而造成了极大的浪费。

1.2 变压吸附技术

变压吸附技术是一项用于气体净化、分离与提纯的新技术。其分离气体的基本原理是,利用吸附剂对不同气体在吸附量、吸附速度和吸附力等方面的差异,以及吸附剂的吸附容量随压力变化而变化的特性,在加压条件下完成混合气体的吸附过程,在降压条件下脱附被吸附气体的各组分,从而实现气体的分离及吸附剂的循环使用。变压吸附是以压力变化为主要操作参数,在吸附固定床上进行净化和分离的一种工艺流程。工业应用领域主要包括 H_2 、 CO_2 、 CO 的提纯,合成氨工艺的变换气脱除 CO_2 , 天然气净化,空分制氮气和氧气,煤矿瓦斯气浓缩 CH_4 和提纯乙烯等方面。变压吸附以其工艺简单、节能效果显著、基本无污染排放等特点显示出较广阔的应用前景。

1.3 问题提出

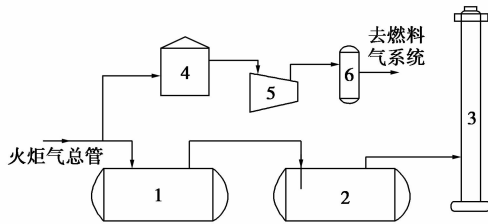
火炬气是组成复杂的混合气,对于从混合气中提取有价值的组分,早已有人做过相当多的研究和应用。如利用变压吸附从催化裂化单元排放的干气中提取乙烯^[1];利用变压吸附将煤层气浓缩^[2]等。由此可以想到,火炬气也可以进行有效地提纯或预分离,将其中有用的组分作为原料循环到合适的分离提纯单元或装置中去。

以回收的火炬气为原料的利用并不是一个新的

课题,先期已有文献提出这样的概念^[3],但对这方面更深入的分析报道并不多,工业应用也比较少。

2 火炬气回收流程

火炬系统包括火炬放空系统和火炬气回收系统,火炬放空系统主要由火炬管网、分液罐、水封罐、火炬及自动点火系统组成;火炬气回收系统主要由气柜、压缩机系统和缓冲罐组成。典型的工艺流程图如图1所示。



1—分液罐;2—水封罐;3—火炬;4—气柜;5—压缩机系统;
6—缓冲罐

图1 火炬气回收系统典型流程图

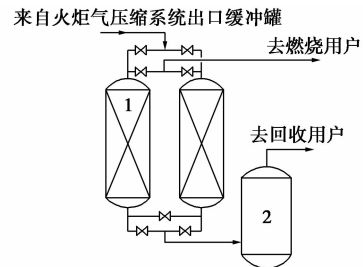
事故状态及非正常工况下排放的火炬气送至火炬系统后,进入分液罐分离携带的液体,随后突破水封,通过火炬筒体在火炬头处放空燃烧。正常排放的火炬气,由于压力低,不能将水封顶开,将进入火炬回收系统,首先进入气柜,缓冲后进入压缩机系统,压缩至一定的压力进入缓冲罐,然后送至全厂燃料气用户进行利用。

3 变压吸附预分离流程

3.1 流程介绍

将变压吸附单元引入到火炬气回收系统中,对

回收的火炬气进行预分离。其进料为图1所示的缓冲罐6的出料。图2为变压吸附预分离流程,将其与火炬气回收系统典型流程(图1)连接起来,组成一完整的含变压吸附的火炬气回收系统流程。



1—变压吸附单元;2—缓冲罐

图2 变压吸附预分离流程

变压吸附预分离单元是流程的重点,主要目的是脱除大部分的氮气组分。因为火炬气大部分来自火炬管网的连续吹扫,其中氮气的含量较高,无论是作为燃料或原料使用,都必须将氮气含量降至一定的浓度,因为前者对于燃料的热值有一定的规格要求,而后者则会因氮气混入到氢气或甲烷中,影响这些产品的品质,并增加深冷单元的能耗。因此,必须设置预分离单元,先脱除火炬气中的大部分氮。

变压吸附预分离单元流出有两股,该股1主要组分是氮气,并含少量氢气和甲烷等,该股如再分离提纯成本高,可直接去往燃烧用户或作为火炬筒体或分子封的连续吹扫气。该股2主要组分为 C_2 、 C_3 等组分及少量氮气(火炬气组分中如有 H_2S 、 CO_2 等酸性气体,则也在该股中)。该股2去回收用户,以进一步分离提纯有价值组分。预分离单元可以用变压吸附、膜分离等单元,但考虑投资成本、

(上接第77页)

- [9] Escudé R, Cresson R, Delgenès J-P, et al. Control of start-up and operation of anaerobic biofilm reactors; An overview of 15 years of research[J]. Water Research, 2011, 45(1): 1-10.
- [10] Reynolds PJ, Colleran E. Comparison of start up and operation of anaerobic fixed bed and hybrid sludge bed/fixed bed reactors treating whey waste water[C]. Amsterdam; In EWPCA Conference, 1986: 15-19.
- [11] 叶芬霞,徐向阳,俞秀娥,等.载体好氧预挂膜处理对厌氧消化反应器启动的影响[J].环境科学与技术,2001,24(1):24-28.
- [12] Heijnen JJ, Mulder A, Enger W, et al. Review on the application of anaerobic fluidized bed reactors in waste-water treatment[J]. The Chemical Engineering Journal, 1989, 41(3): 37-50.
- [13] 何强,龙腾锐,林刚,等.预挂膜加速厌氧生物膜反应器启动的试验研究[J].给水排水,2001,27(5):27-29.

- [14] 何星海,张惠祥,马世豪,等.对苯二甲酸(PTA)生物可降解性的研究[J].环境科学,1992,13(3):18-24.
- [15] 刘雨,赵庆良,郑兴灿,等.生物膜法污水处理技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2000:100.
- [16] Hidalgo M D, Garcia-Encina P A. Biofilm development and bed segregation in a methanogenic fluidized bed reactor[J]. Water Research, 2002, 36(12): 3083-3091.
- [17] 斯皮思 R E. 工业废水的厌氧生物技术[M]. 李亚新,译.北京:中国建筑工业出版社,2001:142.
- [18] Gjaltema A, Van der Mare N, Van Looprecht M CM, et al. Adhesion and biofilm development on suspended carriers in air lift reactors; Hydrodynamic conditions versus surface characteristics[J]. Biotechnol Bioeng, 1997, 55(6): 880-899.
- [19] 梅特卡夫和埃迪公司. 废水工程: 处理及回用[M]. 秦裕行, 史忠义, 杨文良, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2004: 461-462. ■

操作条件、装置规模及工业应用的成熟性,变压吸附相对是较合适的选择。

3.2 预期分离效果

火炬气组分复杂,各组分的含量也是经常波动的,综合一些化工装置的火炬气,其组分大致范围见表1中的流股1所示。回收后进行预分离,预期的分离要求、定性的分析见表1中的流股2和流股3。

表1 火炬气及预分离后组分情况 体积分数/%

流股	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
1	3~40	4~55	7~30	2~10	2~15	1~10	2~20
2	部分	大部分	部分	少量	少量	无	无
3	部分	少量	部分	大部分	大部分	全部	全部
流股	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ⁵⁺	H ₂ S	CO ₂	CO	
1	1~10	1~10	1~5	0~2	0~5	少量	
2	无	无	无	无	无	无	
3	全部	全部	全部	全部	全部	全部	

针对具体的火炬气组分和具体的变压吸附操作参数,从实验室中可以得到定量的分离效果。

3.3 工艺主要操作条件

目前工业应用上的火炬气回收出口压力基本要达到燃料气管网的压力,一般为0.45~0.80 MPa。因此变压吸附预分离单元进料操作压力为0.45~0.80 MPa,出料操作压力可满足下游乙烯装置的要求,在0.2 MPa左右,操作温度为常温。

3.4 流程特点

典型的火炬气回收流程是将日常排放的低压力火炬气通过气柜储存、压缩机加压等方式直接提供给燃料用户,其优点是工艺流程简单、投资成本低。同时鉴于火炬气组分较为复杂,回收其中某一组分在经济上不合算,一般石油化工厂的火炬气回收大多采用此流程。缺点主要有:①火炬气热值低、组分不稳定,作燃料时需掺烧,对燃料系统有影响;②燃烧了有价值的组分;③如燃烧H₂S时会有SO₂气体排放。

增设预分离单元(如变压吸附等)到典型火炬气回收流程,分离主要的C₂、C₃等高附加值组分,再作为原料并入到下游用户进行回收分离。其缺点主要有:①工艺流程相对较复杂,需要增加预处理单元,同时要有合适的分离提纯装置或单元可接收这股气。②整个流程需在全厂设计时统筹考虑,而且

回收某些组分在经济上可能不合算。鉴于以上两个主要的约束因素,将火炬气作为原料来利用,通常被忽略或没有引起重视。

但是,预分离流程的优点是显而易见的,主要有:①最大限度地回收有价值组分,符合节能减排的要求;②若可回收火炬气中含有毒有害气体H₂S等,避免用燃烧方式除去H₂S,而是通过其他方式(如碱中和)除去H₂S,减少有毒有害气体的排放,更加环保。

鉴于现代工厂装置数量多、规模大的特点越来越明显,同时社会对节能减排的要求增加。笔者认为,工厂回收的火炬气作为燃料利用并不是惟一合适的途径,火炬气作原料回收的流程将会引起更多的关注。

4 问题探讨

针对上述在火炬气回收流程中增设预分离单元流程,有以下问题需要进行分析。

4.1 预分离流程的可行性分析

火炬气预分离变压吸附单元是流程中的主要环节,变压吸附单元要将大部分的氮气分离,而吸附主要的C₂、C₃组分以达到分离目的。从原理上讲,分子在吸附剂上的吸附强弱顺序大致为H₂、N₂、CO、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、CO₂、H₂O、H₂S、C₃、C₄、C₅等。分割点是氮气和C₂的分离,两者的扩散系数差较大,相比N₂与H₂和CH₄,或C₁与C₂,C₂H₄与C₂H₆之间的分离容易得多。目前,关于这种分离的实验室研究或工业应用的报道和文章已有许多。

大连理工大学化工学院利用吸附分离试验装置进行了乙烯和氮气的吸附分离回收乙烯的实验,采用13X分子筛,吸附温度为常温,吸附压力0.3 MPa,回收乙烯体积分数达95%以上,乙烯回收率达80%以上^[4]。文献研究了使用不同吸附剂吸附分离乙烯和氮气,筛选出的炭分子筛是脱除高乙烯含量中少量氮气的理想吸附剂,乙烯的吸附量远大于氮气的吸附量,N₂的扩散速率常数为C₂H₄的25倍,理论上能获取100%的纯乙烯,其操作吸附压力为0.7 MPa^[5]。文献考察了C₂H₄、CO₂、N₂、O₂的吸附分离实验研究,当吸附压力为0.5 MPa,吸附时间90 s时,乙烯体积分数达96%以上^[6]。

中石化的发明专利将氮含量高的烃类组分的废气引进到包括有置换流程和抽空冲洗操作的变压

吸附单元处理,将其中的烃类组分和氮气分离,烃类气体和氮气分别回收利用^[7]。

变压吸附技术的工业应用比较多,包括氢气提纯、煤层气提纯、尾气回收等方面。相关的专论和综述都比较详细^[2,8-9]。

上述事实表明,从理论到实验室研究,再到工业应用,变压吸附用于回收火炬气的预分离单元,脱除其中的氮气组分,实现分离目的,具有可行性。

4.2 下游用户分析

变压吸附分离后的 C₂、C₃ 组分(流股3)作为回收原料,需考虑是否可以进入到乙烯装置压缩机一段,以及并入后对装置有没有影响。

以某 80 万 t/a 乙烯装置为例,正常火炬气量以 1 500 m³/h 考虑,回收火炬气通过变压吸附预分离后氮气体积分数小于 4%。乙烯装置的工艺气体进入压缩机一段前的主要杂质含量与回收火炬气(流股3)的杂质含量对比见表 2。

表 2 工艺气体与回收气杂质组分对比表 m³/h

杂质	N ₂	H ₂ S	CO ₂	CO
工艺气体	88	47.4	33	191
回收火炬气 (流股3)	<60	满足要求	满足要求	满足要求
装置的后续 处理单元	无分离,伴 入燃料气及 产品氢气中	在碱洗单 元中脱除	在碱洗单 元中脱除	甲烷化反 应中脱除

从表 2 可以看出,预处理后的火炬气除增加部分烃类组分外,同时也增加了杂质的含量。如果流股 3 中 H₂S 和 CO₂ 过高,会导致碱洗单元需补充一部分新鲜碱量。当杂质含量的增加比较少,在各单元的操作允许范围内时,对乙烯系统并无影响。回收火炬气组分进入用户后,新增加负荷的质量分数为 0.8%,总体上讲在正常操作范围内。

4.3 经济性分析

由于火炬气组分的不确定性,以及火炬气正常排放量不是很大,经济性分析需要做一些定量的比较。火炬气处理量为 1 500 m³/h 的变压吸附(简单的一级变压),其新增加投资额约 260 万元。经计算,1 m³ 的乙烯作为燃料气或产品使用,其差价约 6.53 元/m³,丙烯的差价约 15.17 元/m³。当火炬气中含体积分数为 5% 的乙烯或丙烯时,回收后的经济效益情况如表 3 所示。

表 3 体积分数 5% 的乙烯、丙烯回收经济性比较表

	成本回收期/月	年增加利润/万元
乙烯	7.4	352.5
丙烯	3.2	819.0

如组分中含有乙烷、丙烷时,实际在乙烯装置中也是作为原料循环利用的,可以一并考虑进去。通过分析,笔者建议当工厂火炬气的 C₂、C₃ 组分高于体积分数 5% 时,可以考虑建设原料回收型火炬气回收流程。

5 结语

(1) 在典型火炬气回收流程中增设变压吸附预分离单元,将燃料用的火炬气转换成原料利用,相比更加节能。

(2) 回收的火炬气作原料循环利用,减少含 H₂S 等有毒气体的燃烧排放,采用碱洗中和等方法对其进行无害化处理,更加环保。

(3) 利用简单的一步变压吸附预处理单元,达到了低投资、高收益的目的。

(4) 预分离流程对火炬气回收系统的安全性无负面影响。

(5) 针对回收的火炬气富含 C₂、C₃ 组分(大于体积分数 5%)的企业,建议考虑增设预分离流程进行原料回收。

参考文献

- [1] 张传江,赵永勤,杨书春. 变压吸附法从催化干气中回收乙烯[J]. 石油与天然气化工,2002,31(6):295-298.
- [2] 杨云. 变压吸附分离技术的研究进展[J]. 广西化工,1999,28(1):26-28.
- [3] 陈永江. 火炬气回收系统的设计[J]. 石油化工设计,2002,19(3):11-13.
- [4] 李德伏,曾海,张艳,等. 分子筛吸附分离乙烯和氮气性能研究[J]. 低温与特气,2000,18(6):22-25.
- [5] 张雄福,殷德宝,王金渠. 吸附法脱除乙烯中少量氮气的研究[J]. 离子交换与吸附,1998,14(5):445-449.
- [6] 黄利华,张茂林,李保定,等. 变压吸附法回收乙烯的实验研究[J]. 郑州大学学报(自然科学版),1999,31(4):78-81.
- [7] 中国石油化工总公司. 一种聚乙烯装置尾气完全回收利用的方法:中国,200910038599[P]. 2009-09-16.
- [8] 郭璞,李明. 煤层气中 CH₄/N₂ 分离工艺研究进展[J]. 化工进展,2008,27(7):963-968.
- [9] 刘克万,辜敏,鲜学福. 变压吸附浓缩甲烷/氮气中甲烷的研究进展[J]. 现代化工,2007,27(12):15-19. ■