

炼厂制氢与丙烷脱氢热联合的构思

张启云,高海见,许晨

(中石化宁波工程有限公司工艺系统室,浙江宁波315103)

摘要:基于制氢装置和丙烷脱氢装置的工艺特点,构思了3种制氢装置废热锅炉和丙烷脱氢装置加热炉热联合的方案。其中方案二,即废热锅炉(10万 m^3/h 制氢装置)替代再生空气加热炉(30万 t/a 丙烷脱氢装置)是优先建议的热联合方案。通过烟(Exergy)计算,方案二采用热联合后装置的烟效率从58.38%提高至67.09%,每年节省的装置操作费用可达1388.4万元。

关键词:丙烷脱氢;制氢;热联合;烟计算

中图分类号:TQ546.2;TE65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0121-04

Heat integration of hydrogen production and propane dehydrogenation in refinery

ZHANG Qi-yun, GAO Hai-jian, XU Chen

(Process Department, SINOPEC Ningbo Engineering Co., Ltd., Ningbo 315103, China)

Abstract: Hydrogen production plant and propane dehydrogenation plant may be constructed simultaneously in refinery. Based on the process characteristics of two plants, three plans for heat integration of hydrogen production waste heat boiler and propane dehydrogenation heaters are designed in this paper. In the second plan, replacing the regeneration air heater (300 kt/a propane dehydrogenation plant) by the waste heat boiler (100 000 Nm^3/h heavy oil gasification hydrogen production plant) is the recommended heat integration design. The exergy efficient of two plants after heat integration (2nd plan) increases from 58.38% to 67.09%, which can save operating cost up to 13.9 million yuan yearly.

Key words: propane dehydrogenation; hydrogen production; heat integration; exergy calculation

氢气是炼厂不可或缺的原料之一,受到原油劣质化及国内清洁燃油升级的影响,加氢能力及加氢深度的双重要求使得炼厂对氢气的需求逐步扩大,仅通过炼厂自身和传统的加工方式已难以解决全厂的氢气平衡和需求^[1],因此炼厂必须通过建设大型制氢装置来获得稳定氢源。

丙烯是仅次于乙烯的重要石油化工基本原料,也是大型炼化一体化产业链中的重要产品。近年来,巨大的丙烯供需缺口促使生产丙烯的新技术引起了石化企业的重视,而丙烷脱氢(PDH)制丙烯工艺成熟,经济效益突出,是近年来最有竞争力的丙烯生产技术^[2]。对炼厂而言,炼油副产的丙烷可通过丙烷脱氢装置转化成高附加值的丙烯,还可以获取大量副产氢气,作为加氢装置的补充氢源,可降低制氢装置规模。因此炼厂建设丙烷脱氢装置既能带来巨大经济效益,又能部分解决氢气需求,是很有竞争力的下游化工装置。

装置热联合是石油化工企业提高能源利用效率,实现节能降耗的有效措施之一^[3]。鉴于目前国内有多家炼厂同时规划建设制氢装置和丙烷脱氢装置,本文中结合二者的工艺特点,提出制氢装置和丙烷脱氢装置热联合的构思,为炼厂节能降耗和提高经济效益提供一种新途径。

1 制氢及丙烷脱氢流程简述

1.1 制氢装置

典型的炼厂制氢按照原料来分类,可以分为轻烃(天然气等)、重质原料(重质油、煤等)制氢^[4]。以天然气为原料的制氢工艺由于受天然气价格持续走高的影响,其制氢成本较高,因而目前炼厂新建的制氢装置一般选择重质原料气化工艺。重质原料气化工艺按照回收热量的方式不同可分为激冷流程和废锅流程。激冷流程通过向高温粗合成气中注入激冷水降温;废锅流程则废热锅炉回收粗合成气中的热量,副产蒸汽。

壳牌气化技术是制氢装置较为常用的一种气化技术,其气化原料可采用重质油或粉煤,粗合成气热量回收通常采用废锅流程。粉煤气化温度达到800~900 $^{\circ}\text{C}$ ^[5],重质油气化的粗合成气温度可高达1300 $^{\circ}\text{C}$ 。壳牌制氢工艺流程如图1所示,原料沥青首先经过气化炉部分氧化生成富含CO和H₂的粗煤气,粗煤气经废热锅炉冷却至350 $^{\circ}\text{C}$,冷却后的粗煤气经过洗涤、深度变换后生成纯度较高的H₂,然后进入低温甲醇洗单元脱除酸性气,最后通过变压吸附得到高纯度的氢气,丙烯制冷压缩机为低温甲醇洗提供冷剂。由于此工艺中粗合成气温度远高于

丙烷脱氢反应温度,因而存在粗合成气作为丙烷脱氢热源的可能。

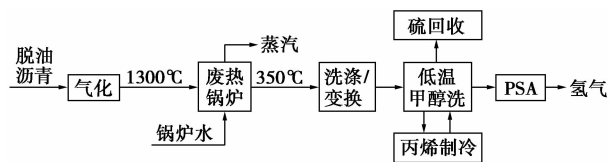


图 1 壳牌重质油气化制氢流程图

1.2 丙烷脱氢装置

目前,已工业化的丙烷脱氢工艺中,采用固定床和移动床催化脱氢是最为成熟的 2 种工艺^[6]。由于

二者脱氢反应温度接近,本文中将以固定床工艺为例进行论述。某专利商的固定床丙烷脱氢工艺流程详见图 2。新鲜丙烷和循环丙烷经气化、预热及加热炉加热至 590℃后,进入脱氢反应器(催化脱氢);反应物经逐级冷却后进入产品气压缩机增压,再送入冷箱进行低温分离(轻烃分离),分离出来的轻烃富含氢气,送至氢气提纯单元(PSA)副产高纯度氢气;经初步分离的碳三送入脱乙烷塔进一步分离,最终在丙烯精馏塔中分离后得到聚合级丙烯产品。冷箱及脱乙烷塔的冷量由丙烯、乙烯制冷压缩机提供^[7]。

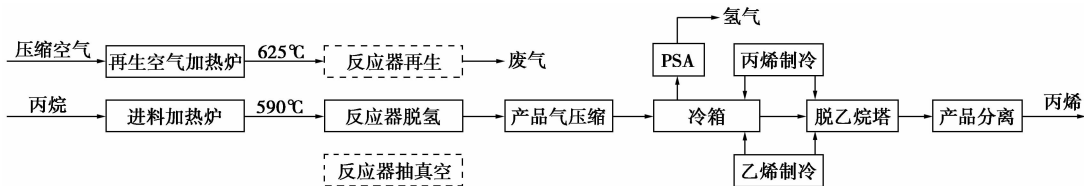


图 2 固定床丙烷脱氢流程图

2 制氢与丙烷脱氢热联合思路

2.1 热联合可能性

(1) 热联合前提条件

制氢装置和丙烷脱氢装置热联合的前提条件是同一石化企业中 2 套装置同时建设。以炼厂为例,大型炼厂副产丙烷往往作为廉价的 LPG 销售,如将此部分丙烷进一步深加工制备丙烯,其附加值可大大提升;另外,炼厂加氢装置需要大量的氢气,除部分装置内副产氢气外,还需要制氢装置提供氢源。因而,存在制氢装置和丙烷脱氢装置同时建设的可能。

(2) 技术经济可行

丙烷脱氢装置一方面可以提升炼厂副产丙烷的附加值,另一方面还可以提供大量的氢气,30 万 t/a 丙烷脱氢副产氢气 1.9 万 m³/h,由此可降低制氢装置规模,进而降低制氢装置投资和生产成本,两装置的联合在技术经济上十分可行。

(3) 工艺流程可行性

以壳牌气化工艺为例,其粗合成气温度为 800 ~ 900℃,甚至高达 1 300℃,粗合成气可提供大量的高位热,如将其用于副产蒸汽实际是降低了热量的品位,是高温热的浪费,如将粗合成气作为丙烷脱氢反应的加热热源,不仅节约了大量的燃料,也使得粗合成气的高位热得到有效利用。采用气化装置废锅替代丙烷脱氢进料加热炉,间接取代了燃料气产蒸汽的过程,在天然气价格日益高涨的背景下,燃料气产

蒸汽的过程是十分不经济的。如全厂范围内有锅炉装置提供充足的蒸汽来源,制氢装置和丙烷脱氢装置热联合是一种十分有效的节约成本的方式。

2.2 计算基础

要实现制氢装置和丙烷脱氢装置有效热联合,两装置热负荷和制氢规模需要匹配,即粗合成气产生的热负荷与丙烷脱氢加热炉负荷应匹配,丙烷脱氢副产氢气与制氢规模之和应等于全厂所需氢气总量。表 1 为气化炉出口的粗合成气的工艺参数,表 2 为以 30 万 t/a 丙烷脱氢为基准的进料加热炉和再生空气加热炉的工艺参数。

表 1 粗合成气工艺参数

	组分(摩尔分数)/%					温度/℃	压力/MPa	焓值/(kJ·kg ⁻¹)
	CO	H ₂	H ₂ O	CO ₂	其他			
换热前	46.3	39.8	7.7	3.9	2.3	1300	6.27	2723
换热后	46.3	39.8	7.7	3.9	2.3	350	5.8	876.8

表 2 加热炉工艺条件

流量/(t·h ⁻¹)	成分	入口		出口	
		压力/MPa	温度/℃	压力/MPa	温度/℃
进料加热炉	95 丙烷	0.36	450	0.013	590
再生空气加热炉	565 空气	0.2	388	0.19	625

从表 1 中的数据可计算,以千标方产品氢气为基准,粗合成气可回收的热量为 1.69 GJ/h。根据表 2 的工艺参数,经模拟计算可得到进料加热炉和再

生空气加热炉燃料气消耗情况,结果详见表3。

表3 加热炉消耗

	进料加热炉	再生空气加热炉
功耗/(GJ·h ⁻¹)	46.35	153.65
燃料热值/(GJ·h ⁻¹)	58.25	156.8
天然气消耗/(m ³ ·h ⁻¹)	1618	4356

注:天然气低热值 LHV = 36 MJ/m³。

2.3 热联合思路

从表1结果可知,高温粗合成气从1300℃降温

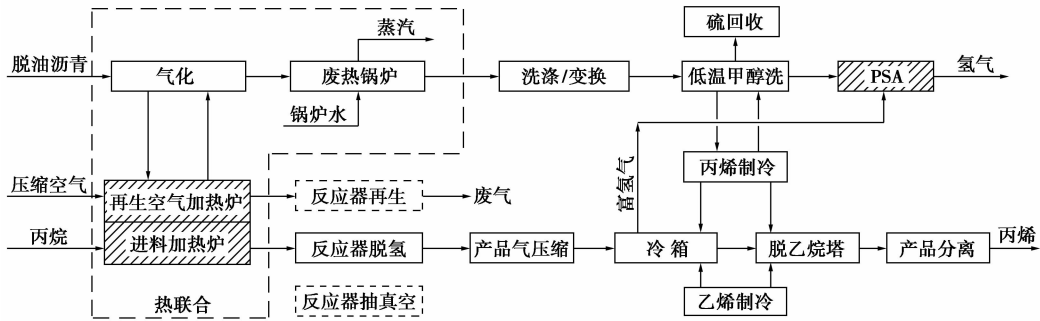


图3 制氢和丙烷脱氢热联合流程图

考虑到冷热物流之间一定的换热温差和热负荷的匹配性,两装置可以通过3种方式进行热联合。

方案一:粗合成气作为进料加热炉热源,合成气与丙烷换热后温度从1300℃下降到500℃,然后通过蒸汽发生器把合成气冷至350℃,丙烷温度由450℃加热至590℃。

方案二:粗合成气作为再生空气加热炉热源,合成气与再生空气换热后温度从1300℃下降到440℃,然后通过蒸汽发生器把合成气冷至350℃,再生空气温度由388℃加热至625℃。

方案三:粗合成气同时作为进料加热炉和再生空气加热炉热源,丙烷进料加热段和再生空气加热段把合成气温度从1300℃下降到440℃,然后通过蒸汽发生器把合成气冷至350℃,丙烷温度由450℃加热至590℃,再生空气温度由388℃加热至625℃。各换热方案详见图4。

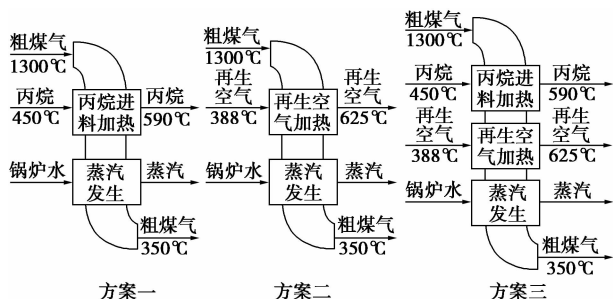


图4 热联合换热方案

至350℃,以千标方产品氢气为基准,废热锅炉可回收的热量为1.69 GJ/h;从表3的数据中可知,丙烷从450℃升温至590℃,热负荷为46.35 GJ/h;再生空气从388℃升温至625℃,热负荷为153.65 GJ/h。可见通过合理配比制氢装置和丙烷脱氢装置规模,废热锅炉与进料加热炉或再生空气加热炉之间的温度及热负荷存在匹配的可能,因此用废热锅炉替代丙烷脱氢加热炉的热联合方案具有一定的可操作性,热联合流程详见图3。

通过能量衡算,可以得到和30万t/a丙烷脱氢装置合建的制氢装置规模,见表4。

表4 3种方案热平衡计算

	方案一	方案二	方案三
进料加热炉/(GJ·h ⁻¹)	46.35		46.35
再生空气加热炉/(GJ·h ⁻¹)		153.65	153.65
废热锅炉/(GJ·h ⁻¹)	8.05	14.86	19.36
合成气供热量	54.4	168.5	219.36
制氢装置规模/(m ³ ·h ⁻¹)	3.2万	10万	13万
总产氢规模/(m ³ ·h ⁻¹)	5.1万	11.9万	14.9万

通过分析以上3种方案可知,通过调节制氢装置和丙烷脱氢装置规模配比,任意3.2万m³/h以上规模的制氢装置和30万t/a丙烷脱氢装置之间均可进行热联合。用户可以根据实际需求,通过优化,确定合适的规模配比。

3 热联合效果分析

3.1 焓分析

目前,能量系统的分析方法主要有2大类,一类是以热力学第一定律的能量平衡为基础的称为能量分析法(或称热平衡法);另一类是以热力学第二定律为基础,基于焓平衡的焓分析法^[8]。焓分析能够分析系统的能量有效利用程度。

以千标方产品氢气为基准,重质油气化制氢装置废热锅炉中的输入焓物流为粗合成气,其有效焓

为 1.197 GJ/h, 高压蒸汽为输出烟物流, 其有效烟为 0.837 GJ/h, 因此废热锅炉的烟效率为 69.9%。30 万 t/a 丙烷脱氢的加热炉的输入烟由天然气提供, 其有效烟为 215.05 GJ/h, 通过进料加热炉获得的烟为 21.9 GJ/h, 通过再生空气加热炉获得的烟为 89.88 GJ/h, 因此两加热炉的总烟效率为 51.98%。

基于 3 种热联合方案, 计算得到热联合前后装置的烟, 详见表 5。

表 5 3 种热联合方案烟计算

	方案一		方案二		方案三	
	未热联合	热联合	未热联合	热联合	未热联合	热联合
输入烟/(GJ·h ⁻¹)						
合成气提供	38.54	38.54	119.34	119.34	155.37	155.37
天然气提供	215.05	156.8	215.05	58.25	215.05	
输出烟/(GJ·h ⁻¹)						
废锅产蒸汽	26.95	3.99	83.45	7.36	108.64	9.59
进料加热炉	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9	21.9
空气加热炉	89.88	89.88	89.88	89.88	89.88	89.88
烟效率/%	54.70	59.27	58.38	67.09	59.50	78.12

从表 5 中可以看出, 单独制氢装置废热锅炉的烟效率为 69.9%, 丙烷脱氢装置 2 台加热炉总烟效率为 51.98%。按照方案一的规模(3.2 万 m³/h 制氢 + 30 万 t/a 丙烷脱氢)单独建设, 两装置的总烟效率为 54.7%, 如果采用热联合, 装置总烟效率提高至 59.27%; 方案二(10 万 m³/h 制氢 + 30 万 t/a 丙烷脱氢)不热联合时, 装置总烟效率为 58.38%, 热联合后装置总烟效率提高至 67.09; 方案三(13 万 m³/h 制氢 + 30 万 t/a 丙烷脱氢)不热联合时, 装置总烟效率为 59.5%, 热联合后装置总烟效率提高至 78.12%。可见制氢装置和丙烷脱氢装置采用热联合后, 装置的总烟效率显著提高, 这意味着装置的热量得到更有效的利用。考虑到丙烷在高温下易发生非催化热裂解, 对进料加热炉的热强度等设计有严格的要求^[9], 进料加热炉的设计上有较大的难度, 实现热联合也存在较大的困难。而再生空气加热炉则无太高的要求, 而且热负荷较大, 与废锅流程可以很好地匹配, 因此热联合方案二是最有可能实现热联合的方案。

3.2 操作费用分析

在天然气价格日益高涨的背景下, 采用天然气作为加热炉燃料, 其操作成本较高, 制氢装置与丙烷脱氢装置的热联合其实质是采用煤燃烧热量替代天然气作为丙烷的加热热源, 在不降低热效率的情况

下, 可降低操作成本, 而原废锅副产的蒸汽可由全厂性锅炉装置进行补充。以下对几种热联合方案操作成本进行详细分析。

基于当前煤的价格, 全厂性锅炉装置产蒸汽成本介于每吨 165 元到 180 元之间, 而近年来部分地区工业用天然气的价格已经涨至 3.75 元/m³。以上述价格为基准, 表 6 计算各热联合方案的操作费用。

表 6 操作费用分析

	方案一		方案二		方案三	
	未热联合	热联合	未热联合	热联合	未热联合	热联合
产出蒸汽/(t·h ⁻¹)	-31.2	-4.6	-97	-8.6	-125.9	-11.1
蒸汽费用/(元·h ⁻¹)	-5616	-828	-17460	-1548	-22662	-1998
天然气消耗/(m ³ ·h ⁻¹)	5974	4356	5974	1268	5974	0
天然气费用/(元·h ⁻¹)	22402.5	16335	22402.5	4755	22402.5	0
总费用/(元·h ⁻¹)	16786.5	15507	4942.5	3207	-260.5	-1998
节省费用/(元·h ⁻¹)	1279.5	1735.5	1737.5			

从表 6 可以看出, 热联合后, 各方案的操作费用均有所降低, 以年操作时数 8 000 h 计, 3 种热联合方案每年可节约操作费用分别为 1 023.6 万、1 388.4 万、1 390.0 万元。随着天然气价格的不断上涨, 热联合方案可节省的操作费用将愈加明显, 以方案二为例, 如果天然气价格涨到 4.5 元/m³, 每年节省的操作费用可达 4 212 万元, 经济性十分可观。

3.3 其他

丙烷脱氢装置副产氢气, 可作为制氢装置的补充氢源, 从而降低制氢装置规模, 节省制氢装置投资成本和操作费用。制氢流程和丙烷脱氢流程中均采用丙烯制冷机组为系统提供冷量, 以及采用变压吸附(PSA)方式来提纯氢气, 在两装置中以上二者均可实现能量和物流的耦合, 从而有效地节省设备投资、占地及装置运行费用。

制氢装置和丙烷脱氢装置的热联合能有效地提高能量利用率, 节省操作费用、投资和占地。但也存在一些问题需要解决。

(1) 两装置之间操作的相互影响将制约两装置的稳定运行, 如制氢装置的气化炉不能长时间稳定运行将严重影响丙烷脱氢装置的平稳运行, 因而如何最大限度地降低两装置之间的相互制约是实现热联合要解决的首要问题。

(2) 粗合成气温度较高, 且需要定期除灰, 给换热设备的设计、制造和操作带来一定的难度。

(3) 超温或局部热点将造成丙烷的非催化热裂

(下转第 126 页)

液和复合胺液法,目前对纯 MEA、DEA 和 MDEA 溶液的性能研究比较深入,但活化 MDEA 溶液和混合胺液法对酸性气体具有较强的吸收能力,而且反应热小,解吸热量小,化学性质稳定,对设备的腐蚀性较低,无毒不易降解等优点,近些年来逐渐在天然气脱酸性气体装置上得到应用,并取得良好效果。该工艺脱碳压力低,操作较简单,但吸收剂再生需要蒸汽,电耗加蒸汽消耗成本较物理溶剂法高 20% ~ 30%^[5]。

2.2 膜分离法

膜分离工作原理就是利用一种高分子聚合物薄膜来选择“过滤”进料气而达到分离的目的。它以膜两侧气体压力差为驱动力,使得 CO₂ 溶解并渗透过膜,从而使该组分在膜原料侧浓度降低,而在膜的另一侧 CO₂ 达到富集,达到天然气脱除 CO₂ 的目的。因此,当原料气中 CO₂ 等酸性组分含量越高时,用膜分离法分离 CO₂ 等组分在经济上就越有利。该过程具有能耗低、一次性投资较少、设备紧凑、占地面积小、操作弹性大且简单、维修保养方便和设备容易放大等优点,是高效、节能和环保的新兴技术,已成为能源和环境领域中重要的研究开发课题,对解决当前石油行业中的天然气净化、回收与利用、降低生产成本等非常有效。但是由于气体分离效率受膜材料、气体组成、压差、分离系数以及温度等多因素的影响,且对原料气的洁净度有一定要求,

膜组件价格昂贵^[6]。

我国在天然气膜法净化技术上也取得了一定进展,大连化学物理研究所采用引进的中空纤维卷式膜组件在海南釜山油田完成了 1 700 m³/h 工业现场试验,设计了三级带回流的工艺流程处理体积分数 50% CO₂ 的 CO₂/CH₄ 体系,经过分离可获得回收率为 90%、体积分数为 91% 的 CH₄ 和回收率为 91.2%、体积分数为 90% 的 CO₂;吉林松南气田在 MDEA 脱碳装置未投产前,应急建设了 40 万 m³/d 天然气膜分离脱碳装置,满足了商品天然气外输要求,但天然气中烷烃损失较大。

从技术上讲,膜分离技术具有操作方便灵活,能适应各种操作条件的变化,包括产能的变化等;分离后净化气露点低,可直接满足外输条件等优点。但它的最大缺点是一级膜分离后渗透气中烃类组分含量很高,约为原料气的 10% ~ 15%,进一步处理需要增压进行二级膜分离或采用其他方法处理。这使膜分离技术的应用受到了很大的限制。

2.3 物理吸收法

物理吸收法是以有机溶剂为吸收剂,对原料气中酸性组分如二氧化碳、硫化氢等进行物理吸收分离,适合于原料气含碳量较高(一般含碳体积分数 10% ~ 70%)或酸气分压较高且净化度不高场合。常用工艺方法有多乙二醇二甲醚法(Selexol 法)、低温甲醇法(Rectisol 法)和碳酸丙烯酯法(Fluor 法)

及占地。

参考文献

- [1] 钟湘生. 单套千万吨级炼油厂氢气平衡分析[J]. 炼油技术与工程, 2011, 41(3): 6-8.
- [2] 陶炎. 丙烷脱氢为何受热捧[J]. 中国石油石化, 2013, (18): 35-37.
- [3] 任京东, 林敏, 窦丽媛, 等. 我国石化行业节能减排的途径与措施分析[J]. 现代化工, 2010, 30(3): 4-10.
- [4] 张炜. 炼厂制氢技术路线选择和成本分析[J]. 化学工程, 2010, 38(10): 141-145.
- [5] 苏志强. Shell 煤气化装置激冷流程综述[J]. 广州化工, 2010, 38(8): 264-266.
- [6] 盖希坤, 田原宇, 夏道宏. 丙烷催化脱氢制丙烯工艺分析[J]. 炼油技术与工程, 2010, 40(12): 27-32.
- [7] 陈建九, 史海英, 汪泳. 丙烷脱氢制丙烯工艺技术[J]. 精细石油化工进展, 2000, 12(1): 23-28.
- [8] 作浩, 华贲. 烟的计算及应用[J]. 化工学报, 2007, 58(11): 2697-2704.
- [9] 李文辉. 丙烷脱氢炉设计要点[J]. 石油化工设备技术, 2013, 34(6): 30-39. ■

(上接第 124 页)

解和结焦,因而对热联合换热器的设计、制造以及温度控制系统提出了更高的要求,不允许换热设备中出现偏流、换热不均等情况。

4 结论与建议

制氢装置和丙烷脱氢装置的热联合能有效提高能量利用率,基于两装置的工艺特点,本文中提出 3 种热联合的方案。通过对 3 种方案进行焓分析,可知热联合后,3 种方案的能量利用率分别提高了 4.57%、8.71% 和 18.62%。

考虑到换热设备设计、制造的复杂性,认为热联合方案二是最佳的热联合方案,以 10 万 m³/h 制氢装置和 30 万 t/a 丙烷脱氢装置热联合为例,每年可节省操作费用 1 388.4 万元以上。

制氢装置和丙烷脱氢装置除废锅和加热炉的耦合外,用于提供冷量的丙烯制冷系统和氢气提纯单元(PSA)也可实现耦合,可减少设备投资、操作费用