

油田石化企业实现循环经济的多联产系统研究(I)

——系统集成与模拟

刘 宇¹, 李 政¹, 倪维斗¹, 黄 河¹, 张 斌²

(1. 清华大学热能工程系, 北京 100084; 2. 中国华能集团公司技术经济研究院, 北京 100036)

摘要:提出了一种新型的、利用基于石油焦的多联产系统实现油田石化企业产业链整合的循环经济模式。详细分析了 4 种系统方案的集成设计思路和优缺点, 并对其进行了流程模拟。结果表明 4 种方案在技术上均可行, 均能满足特定的产品需求。模拟数据为系统的进一步评价及系统优选提供了重要基础。

关键词:石油焦; 多联产; 循环经济; 系统集成; 流程模拟

中图分类号: TE09

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)02-0075-05

Research on Polygeneration System for circular economy in oilfield and petrochemical enterprises (I): System integration and simulation

LIU Yu¹, LI Zheng¹, NI Wei-dou¹, HUANG He¹, ZHANG Bin²

(1. Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Techno-economic Research Center, Huaneng Group, Beijing 100036, China)

Abstract: In this paper a novel circular economic development mode in oilfield and petrochemical enterprises is presented, which is based on the polygeneration system using discarded petroleum coke as feedstock. Four system schemes are proposed and analyzed in details, including integration patterns, merits and drawbacks. The simulation is made by Aspen Plus. Results show that all of the schemes are theoretically and technically feasible and can fulfill the design requirements of products. The simulated data will be an important base for system evaluation and selection in the next step.

Key words: petroleum coke; polygeneration; circular economy; system integration; flowsheet simulation

石油焦是炼油厂延迟焦化工艺的副产品, 具有热值高, 灰分低, 氮、硫含量较高, 水分高, 挥发分低等特点。随着世界原油的逐渐变重, 国内原油也出现了变重及稠油占原油的比例不断增大等问题。为保护环境达到可持续发展的目的, 我国石化企业面临大量加工重油和含硫原油的挑战。我国 2005 年延迟焦化能力为 4 315 万 t, 居世界第 2 位, 年产石油焦 964 万 t^[1-2]。我国石油焦市场存在部分地区产能集中而需求相对固定且有限的问题^[1]。如能经济地将大量废弃高硫焦进行循环再利用, 将为石化行业提高资源利用率提供一条新路。目前, 利用高硫石油焦主要有循环流化床(CFB)锅炉燃烧和气化 2 条技术路线。

1 多联产方案的提出

石油焦燃烧或气化后可以生产电力、蒸汽、N₂、

CO₂ 等多种产品, 通过气化还可以进一步生产甲醇和 H₂ 等化工产品, 构成多联产系统。其中, 蒸汽、N₂ 和 CO₂ 可以用于稠油油田注井提高采收率, H₂ 则可返回炼厂用于加氢精制和裂化等工艺。延迟焦化生产的石脑油还可以满足乙烯裂解原料的需求。从而, 通过在油田和炼厂相对集中的地区构建以石油焦为原料的多联产系统, 将油田石化企业的内部需求有机耦合起来, 把先进的能源转化技术推广到了传统的石油化工行业以及温室气体减排等新兴环保产业。进而实现了石化产业链上下游一体化的资源与能源集成优化配置, 构成了一种现代化循环经济发展模式, 是对传统石化产业链的一种补充^[3], 如图 1 所示(H₂ 和甲醇只有气化方式可以生产, 故用虚线表示)。

因此, 有必要研究如何高效合理地利用废弃石

收稿日期: 2007-10-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2005CB221207); 国家自然科学基金重大研究计划项目(90210032)

作者简介: 刘宇(1982-), 男, 博士生, 从事多联产能源系统设计、综合评价与应用研究; 李政(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事能源战略和可持续能源系统研究, 通讯联系人, 010-62795735, lz-dte@tsinghua.edu.cn。

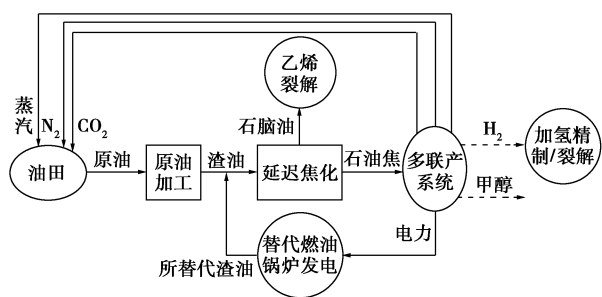


图 1 油田石化企业循环经济发展模式示意图

油焦,最大限度地实现资源再利用。研究工作以国内某油田地区为背景展开,本文主要选取 4 种典型多联产方案通过 Aspen Plus 软件进行了流程模拟,并对其系统集成过程进行了详细分析。

2 多联产方案的系统集成

2.1 基本属性

本文选用的高硫石油焦组成及热值见表 1。用于油田提高采收率的驱油剂产品的参数要求为:①湿蒸汽。压力 18 MPa,干度 80%。② N_2 。纯度 95%以上,压力 18 MPa。③ CO_2 。纯度 99%,压力 18 MPa,液态,要求去除 SO_x 、 NO_x 、CO 和 O_2 等腐蚀性气体。

表 1 选用的石油焦组成及热值

组成(质量分数)/%							热值/ $MJ \cdot kg^{-1}$
碳	氢	氧	氮	硫	灰分	水分	
86.4	3.5	0.5	1.3	4.5	0.8	3.0	32.75

4 种方案中有 1 种为 CFB 锅炉燃烧方式,其他 3 种为气化方式。气化方式以具有石油焦气化运行经验的 GE 9E 级燃气轮机为核心构建联合循环发电模块。为便于比较,CFB 方式的发电规模参照气化方式设定。

2.2 循环流化床锅炉燃烧方案

循环流化床锅炉燃烧方案(Poly-A)采用燃煤锅炉,从低压烟气中分离 CO_2 和 N_2 ,联产蒸汽和电力。采用 2 台 CFB 过热蒸汽锅炉,给水压力 20.6 MPa,蒸汽压力 18.6 MPa,主蒸汽温度 $540^\circ C$,每台蒸发量 280 t/h,如图 2 示。主蒸汽分成 2 部分:一部分通过喷水减温,供应干度为 80% 的 18 MPa 湿蒸汽,注入到油井;另外一部分减压不减温,减压为 $485^\circ C$ 、5.29 MPa 的蒸汽,进入蒸汽轮机发电,总装机容量 150 MW。 CO_2 从烟气中用 MEA 法回收,回收率设为 90%^[4],剩余烟气通过纯化制得 N_2 。

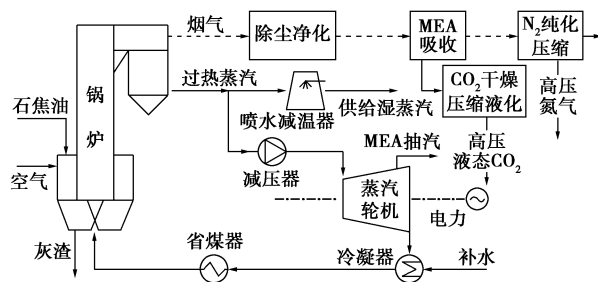


图 2 CFB 锅炉燃烧方案

该方案在燃烧过程中添加石灰石脱硫,可以保证 SO_2 排放满足环保要求,同时可以通过分级低温燃烧,降低 NO_x 排放量满足环保要求。灰渣作为良好的水泥添加剂可以再利用。由于石油焦的特性与无烟煤相似,难以燃尽,导致锅炉运行过程中飞灰含碳量很高,采用飞灰再循环技术后将有所好转。该方案采用 MEA 法吸收 CO_2 需要耗费大量的低压蒸汽^[4],且回收的 CO_2 压力较低(0.02 MPa 左右),压缩至 18 MPa 耗功较大。纯化获得的常压 N_2 压缩至 18 MPa 消耗的功率也较大。

2.3 气化方案

本文在气化方案中采用在国外有运行经验的水焦浆氧吹气化方式^[5],采用高压空分。空分出口 N_2 间冷压缩至 18 MPa,压缩比功耗(0.140 kWh/kg)大大低于 CFB 方案(0.247 kWh/kg)。气化模块参数依据文献[5]中的数据选取,水焦浆质量分数 65%,碳转化率 99%,反应温度 $1371^\circ C$ 。粗合成气用水喷淋,激冷至约 $250^\circ C$,进入常温湿法净化模块,流程为:旋风分离器→文氏洗涤器→Selexol 脱硫及 Claus/Scot 硫回收装置→饱和器。洁净合成气用于联合循环发电,配置一台 130 MW 级的 GE 9E 燃气轮机,由于供应蒸汽,蒸汽轮机的输出功率比常规联合循环法会有所降低。相比 CFB 方案,气化方案中空分可以保证 N_2 的纯度,省去了纯化设备。处理高硫石油焦时相比 CFB 方案需按含硫量投入大量石灰石掺烧更容易。

合成气除用于发电,一部分还可用于制 H_2 、甲醇等, H_2 可以就近返回炼厂循环利用,甲醇作为一种基础化工原料也有广泛用途。气化方案还有进一步扩展为以多原料气化为核心的多联产系统的潜力,是一个长远的、可持续发展的方向^[6],可以作为资源型城市当资源濒于枯竭时的接替支柱产业。

根据不同的产品系列和集成方式,气化方案可以衍生出多种方案,本文选择典型的四联产(烟气分

离 CO₂)、五联产(变换制 H₂ 同时分离 CO₂)和六联产(增加甲醇产品)3种方案进行模拟和分析。

2.3.1 气化四联产方案

气化四联产方案(Poly-B)中合成气用于发电和联产蒸汽,从余热锅炉低压烟气中分离 CO₂,空分装置副产 N₂,如图3所示。脱硫后的洁净合成气通入饱和器加湿,以控制燃气轮机燃烧室的 NO_x 排放。

饱和器出口合成气进一步预热后进入燃气轮机做功。燃机高温烟气的余热主要用来产生 20.6 MPa 的饱和蒸汽,该蒸汽喷水减温后形成压力为 18 MPa、干度为 80% 的湿蒸汽,供给油田;余下的烟气显热用来产生 0.3 MPa 的低压蒸汽,用于 MEA 溶剂再生。CO₂ 利用 MEA 法从烟气中分离回收,后续 CO₂ 的压缩处理过程与 CFB 方案相同。

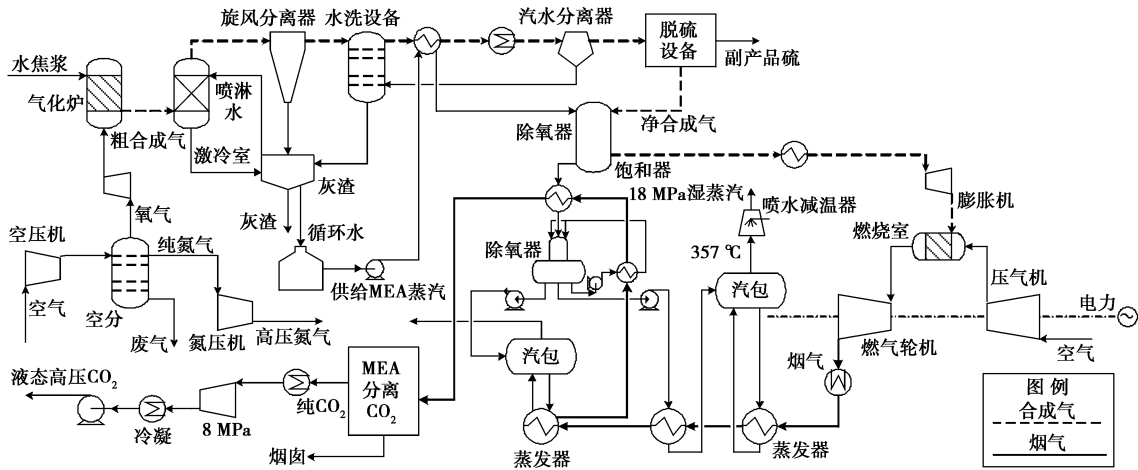


图3 气化烟气分离 CO₂ 的四联产方案

2.3.2 气化五联产方案

气化五联产方案(Poly-C)中合成气全部进行水煤气变换,并从合成气中直接分离出 CO₂ 和部分 H₂,并联产蒸汽、电力和 N₂ 等,如图4所示。在水洗除尘净化后,先用耐硫变换将合成气中的 CO 转化为 CO₂。由于采用激冷气化,合成气中有足够的蒸汽用于变换,其 H₂O/CO 摩尔比约 1.36,CO 转化率

较高。在进行脱硫及硫回收处理后,合成气中的主要成分是 H₂ 和 CO₂,CO₂ 分压约 2.6 MPa,可以采用 Selexol 物理吸收,回收率设为 90%。回收的 CO₂ 压力约 0.2 MPa,利用间冷压缩至 8 MPa,然后将其冷凝,用泵继续升至 18 MPa。计算表明整个 CO₂ 压缩过程的比功耗(0.085 kWh/kg)约为 MEA 烟气回收的一半。分离 CO₂ 后,合成气变为富氢燃气,H₂ 体积分数

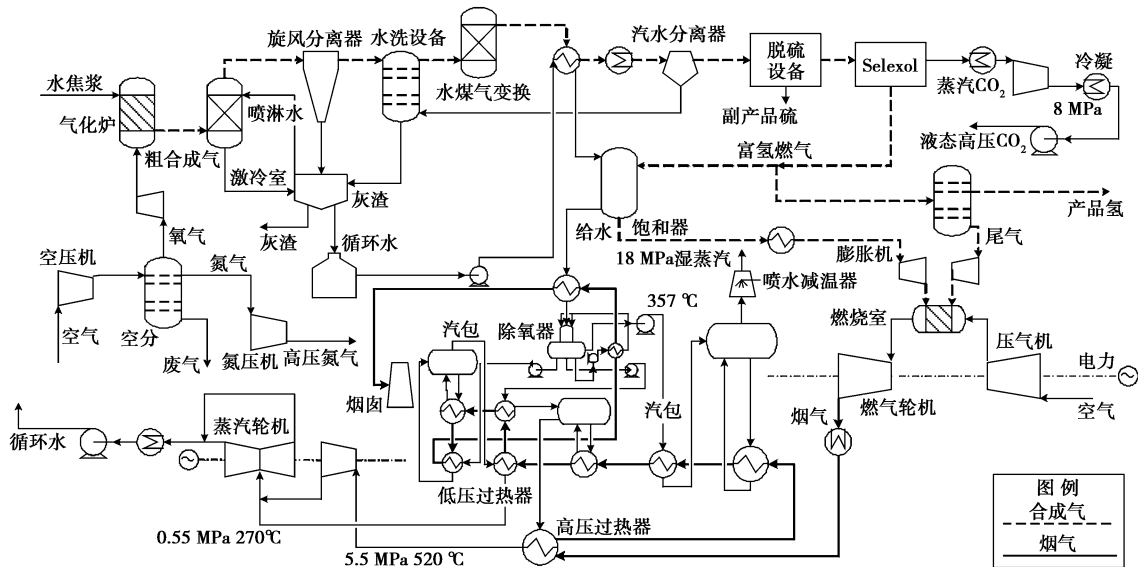


图4 气化变换分离 CO₂ 的五联产方案

92.8%。基于丰富系统产品线及提高项目盈利能力的目的,设计从中分出一部分用 PSA 变压吸附制取高附加值的 H_2 (取 40% 的分离比),回收率设为 90%,尾气送回燃机燃烧室。剩余燃气在通过饱和器加湿后,被预热到约 280℃,进入燃机做功。此时需要对燃烧室进行适当的改造,还需向燃烧室中注入一些 N_2 或蒸汽控制燃烧过程的 NO_x 排放。余热锅炉为双压型式,两级蒸汽参数分别为 5.5 MPa、520℃ 和 0.55 MPa、270℃。

2.3.3 气化六联产方案

基于 Poly-C 方案,可以将其改进为联产甲醇的

六联产方案(Poly-D),该方案主要添加了甲醇合成及精馏模块,如图 5 所示。考虑到甲醇合成及制取 H_2 的多重需求,对变换后合成气的氢碳比要求有区别,该方案中的变换部分与前述方案有所不同,采用两级耐硫变换工艺。为保证甲醇合成的需求,在变换反应器前设置旁路,使部分合成气进入高温变换反应器(HTS),其出口合成气温度约为 400℃。与旁路的未变换合成气混合后,分流 23.4% 的合成气进入甲醇合成工段,剩余合成气继续进入低温变换反应器(LTS)进一步转化剩余的 CO,变换后合成气中仅剩余体积分数为 0.4% 的 CO。

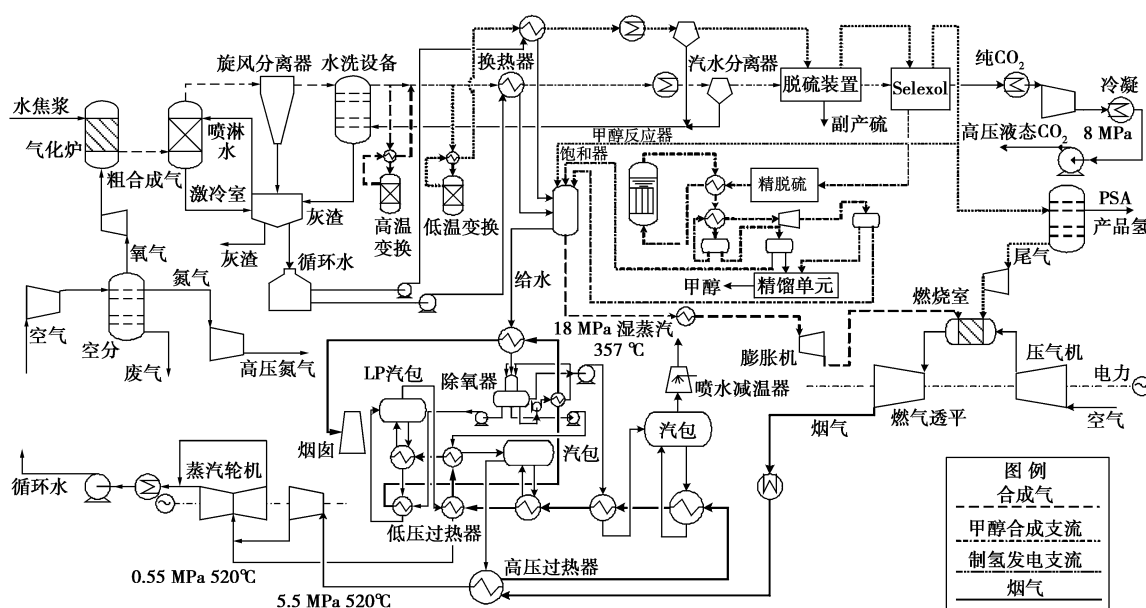


图 5 气化变换分离 CO_2 的六联产方案

甲醇合成采用浆态床液相甲醇合成技术,该技术由于床层中液体有良好的散热能力,可以及时移走反应热,可获得比传统气相法高得多的单程转化率,更适用于应用在多联产系统中。为使系统获得相对较高的合成转化率,又不致于消耗更多的循环压缩功,采用未反应气循环的方式,循环比取较低为 2.0。合成反应条件为 6 MPa、250℃,催化剂采用国产 C301 $CuO - ZnO - Al_2O_3$ 催化剂,空速 4 500 $L/(kg \cdot h)$,此时甲醇合成工段的 CO 总转化率为 84.8%。合成后的粗甲醇经闪蒸除掉轻组气体,经过精馏和回收得到质量纯度 99.9% 的精甲醇^[7]。LTS 出口的合成气同 Poly-C 方案类似,分流出一部分(40%)送往 PSA 制取 H_2 ,剩余部分经饱和及回收膨胀功后送往燃机发电。

3 系统流程模拟结果

本文利用 Aspen Plus 对以上设计的 4 种利用石油焦的多联产系统进行了模拟仿真,表 2 和表 3 是各产品年产量和各方案发电及耗电情况明细(假设年利用率为 90%)。从表中可见,在 CFB 方式中蒸汽轮机和气化方式中燃机 2 个基础发电模块发电量一致的情况下,气化方式由于产品线逐渐丰富,上下游产业链耦合更紧密,石油焦耗量也逐渐增大。同样, CO_2 和 N_2 产量也逐渐增多,但 CFB 方式中石油焦基本完全燃烧,且 CO_2 和 N_2 全部回收, CO_2 和 N_2 产量相对石油焦耗量的比例比气化方式大。Poly-B 方案中 MEA 装置消耗了大量蒸汽,而 Poly-C 和 Poly-D 方案中为保证系统净发电量,有部分蒸汽送往蒸汽轮机做功,因而总体看气化方式的湿蒸汽产

量要比 CFB 方式小很多。气化方式中从合成气中回收的单质硫可以作为副产品出售,符合系统实现循环经济的要求。

表 2 各方案原料耗量及产品产量

	Poly-A	Poly-B	Poly-C	Poly-D
石油焦/万 t·a ⁻¹	31	43	70	85
高压 CO ₂ /万 t·a ⁻¹	80	120	177	192
高压 N ₂ /万 t·a ⁻¹	140	157	254	311
高压湿蒸汽/万 t·a ⁻¹	150	79	79	79
产品硫/万 t·a ⁻¹	—	1.94	3.15	3.83
H ₂ /万 t·a ⁻¹	—	—	4.59	4.23
甲醇/万 t·a ⁻¹	—	—	—	17.8
净输出功率/MW	48.8	56.5	79.9	57.8
发电量/10 ⁸ kWh·a ⁻¹	3.85	4.45	6.30	4.56

表 3 各方案发电/耗电明细表 MW

	Poly-A	Poly-B	Poly-C	Poly-D
燃气轮机	—	135.08	134.80	133.88
蒸汽轮机	135.0	— ^①	50.36	50.34
膨胀机	—	—	2.53	0.20
空分设备	—	-22.13	-35.86	-43.94
CO ₂ 回收及压缩	-14.78	-22.39	-20.68	-22.49
N ₂ 压缩	-43.81	-25.05	-47.67	-58.40
MEA 抽汽及耗电	-27.56	-6.09 ^②	—	—
其他	—	-5.54	-3.63	-1.79
净输出功率	48.84	56.50	79.86	57.80

注:①该系统中不设蒸汽轮机,除产生湿蒸汽外,余热锅炉内产生的蒸汽全部用来供给 MEA;②此方案 MEA 抽汽导致的系统出功减少已经在流程中体现,此处仅为 MEA 耗电量。

CFB 方式中由于从烟气中回收处理 N₂,比气化方式中处理空分出口的 N₂ 耗功更多,因而 Poly-A 比 Poly-B 方案在 N₂ 产量相近的情况下 N₂ 压缩耗功量高约 75%。Poly-D 比 Poly-C 方案的空分、CO₂ 和 N₂ 处理等环节耗功更多,因而在联合循环出功相近的情况下系统净发电量约少 27%。

本文设计的多联产系统在实现循环经济的同时客观上也达到了 CO₂ 回收的目的,图 6 所示为系统的碳回收率和单位净发电量 CO₂ 排放,注意此时系统回收的已经是可以直接利用的高压液态 CO₂。Poly-B 方案碳回收率为 88.2%,相对最高;同样采用 MEA 吸收的 Poly-A 方案由于 CFB 锅炉中未燃尽碳较多,回收率稍低;Poly-C 和 Poly-D 方案受到合成气变换率和物理吸收回收率的双重限制,同时 Poly-D 方案中更是有 9.1% 的碳元素进入甲醇产

品,导致两方案碳回收率低于 80%。由于较低的 CO₂ 回收率和净输出功 Poly-D 方案的单位净发电量 CO₂ 排放最高,达到 1 149 g/kWh,其他方案均低于 750 g/kWh, Poly-B 方案最低,为 362 g/kWh。但是,由于 Poly-D 方案的产品线更丰富,仅将 CO₂ 排放全部折算至发电量下不尽公平,此处数据仅作为参考,更全面的结论将通过本研究后半部分的经济性评价得出。

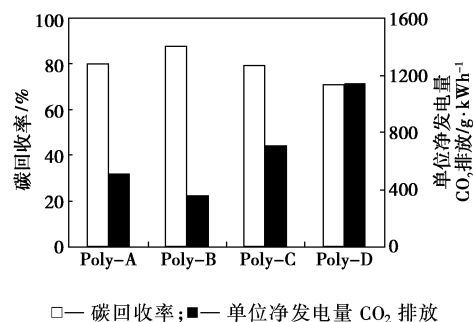


图 6 系统碳回收率及 CO₂ 排放

4 小结

本文探讨了利用基于石油焦的多联产系统实现油田石化企业上下游产业链整合的循环经济发展模式,提出了 4 种整合方案。详细分析了 4 种方案的集成设计思路及优缺点,利用 Aspen Plus 软件进行了流程模拟。结果表明 4 种方案在技术上均可行,且能满足各自特定的产品需求。模拟获得的详细技术数据是本研究后半部分系统经济性评价的重要基础,相对最优的系统方案有待于通过进一步分析来确定。

参考文献

- [1] 刘述才.石油焦市场需求分析[J].中国石油企业,2006(5):82-83.
- [2] 瞿国华,黄大智,梁文杰.延迟焦化在我国石油加工中的地位和前景[J].石油学报:石油加工,2005,21(3):47-53.
- [3] 邹昭晞.石化产业发展循环经济产业模式与对策研究[J].现代化工,2006,26(1):2-5,7.
- [4] 朱世勇.环境与工业气体净化技术[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [5] Marano J J. Refinery Technology Profiles Gasification and Supporting Technologies[R]. Washington, DC: US DOE, National Energy Technology Laboratory, 2003.
- [6] 倪维斗,郑洪波,李政,等.多联产系统:综合解决我国能源领域五大问题的重要途径[J].动力工程,2003,23(2):2245-2251.
- [7] 黄凤林,杨伯伦,向小凤.甲醇四塔精馏过程模拟分析[J].现代化工,2006,26(S2):324-327. ■