

# 炼油厂碳排放特征及催化裂化装置 CO<sub>2</sub> 减排研究

马丹竹, 贾冯睿\*, 方弘, 潘颢丹, 刘飞

(辽宁石油化工大学石油天然气工程学院, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:** 调研分析了2012—2014年我国炼油厂的碳排放特征, 运用物质流分析方法, 建立了催化裂化装置系统的碳素流模型和评价指标体系。在此基础上, 结合现场运行数据, 分析了催化裂化装置的碳素流动, 并运用数学规划方法对主要影响因素进行了优化分析。研究表明, 直接排放是炼油厂碳排放的主要形式, 催化裂化装置是石油炼制过程碳排放的主要装置, 反应再生子系统是催化裂化装置的主要碳排放源, 注入渣油量和加热炉燃烧效率是影响反应再生子系统的主要因素。

**关键词:** 碳素流分析; 催化裂化装置; CO<sub>2</sub> 减排; 炼油厂; 碳平衡

中图分类号: TE624; TQ016

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0138-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.035

## Characteristics of carbon emission and CO<sub>2</sub> reduction for catalytic cracking unit in oil refinery enterprise

MA Dan-zhu, JIA Feng-rui\*, FANG Hong, PAN Hao-dan, LIU Fei

(College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** As is known, oil refinery enterprise is one of the main sources of CO<sub>2</sub> emissions. The CO<sub>2</sub> emission characteristics of oil refinery enterprise in China in 2012—2014 are analyzed. The carbon flow model and evaluation indicators are established based on Substance Flow Analysis (SFA). The factors affecting the carbon emission are analyzed by mathematical programming for the catalytic cracking unit (CCU). The results show that direct emission is the main form of carbon emissions in oil refinery enterprise. The biggest contributor is CCU. 91.29% of CO<sub>2</sub> are released to the environment by the reaction-regeneration sub-system of CCU. The residue amount and combustion efficiency are the main factors affecting reaction-regeneration sub-system.

**Key words:** carbon flow; catalytic cracking unit; carbon emission reduction; oil refinery enterprise; carbon balance

随着经济高速发展, 减排压力日益增大, 环境问题日益严重。CO<sub>2</sub> 是导致全球气候变暖的主要温室气体之一。1909—2011年, 中国陆地区域平均增温 0.9~1.5℃; 到本世纪末可能增温 1.3~5℃<sup>[1]</sup>。石油炼制生产过程是石油石化领域 CO<sub>2</sub> 排放较为显著的部分<sup>[2-3]</sup>。可见, 炼油厂在我国石油石化行业乃至整个工业碳减排行动中扮演着异常重要的角色。

近年来, 有关钢铁行业<sup>[4-5]</sup>、电力行业<sup>[6-7]</sup>等的碳元素流动的跟踪分析、CO<sub>2</sub> 排放因素分析及量化研究报道已不少见, 但对于石油石化行业却鲜有报道。本文中重点以炼油厂为研究对象, 分析其碳排放规律, 并以催化裂化装置为重点, 采用物质流分析方法 (material flow analysis, MFA) 对碳元素的流动进行跟踪分析, 并对其 CO<sub>2</sub> 排放量进行优化研究, 所得结论有助于提高炼油厂 CO<sub>2</sub> 减排政策制定的

科学性和可操作性。

### 1 炼油厂碳排放特性

炼油厂碳排放按产生方式或重要程度分为直接碳排放和间接碳排放。以2012—2014年中国石化集团公司炼油生产装置基础数据为统计基础, 对我国典型炼油厂 CO<sub>2</sub> 排放特征进行了分析, 各类碳排放及各工艺装置碳排放计算结果如表1所示。研究中将各类碳排放量按下式统一折算为 CO<sub>2</sub> 排放量。

表1 我国炼油厂碳排放特征 %

	常减压	催化裂化	延迟焦化	催化重整	加氢裂化	制氢
间接碳排放占工艺总 CO <sub>2</sub> 排放量	6.1	3.4	5.9	15.7	6.3	1.6
直接碳排放占工艺总 CO <sub>2</sub> 排放量	93.9	96.6	94.1	84.3	93.7	98.4
工艺占总 CO <sub>2</sub> 排放量	17.8	31.0	11.2	25.6	4.2	10.3

收稿日期: 2015-10-11; 修回日期: 2016-03-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(71373003); 辽宁省教育厅高等学校科学研究一般项目(L2014146)

作者简介: 马丹竹(1983-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为炼厂节能减排, danzhuma@163.com; 贾冯睿(1983-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为炼厂节能减排, 通讯联系人, 024-56861820, frjia@lnpu.edu.cn。

$$E_{CO_2} = E_c \times (44/12) \quad (1)$$

式中,  $E_c$  为碳排放量, t/t;  $E_{CO_2}$  为折算后的 CO<sub>2</sub> 排放量, t/t。

据统计分析, 直接碳排放占炼厂总碳排放的 96.5%, 直接排放中燃烧排放和工艺排放对碳排放的贡献相当, 而间接碳排放仅占炼油厂总碳排放的 3.5% 左右。对炼厂中的主要装置进行碳排放分析, 结果表明, 各装置的直接碳排放量均高于 80%, 直接碳排放为工艺流程中各装置的主要碳排放形式; 其中催化裂化装置碳排放最为显著, 占炼厂总碳排放的 31.0%, 其次为催化重整装置、常减压装置、延迟焦化装置、加氢装置及加氢裂化装置。可见, 对于炼油厂 CO<sub>2</sub> 减排行动应侧重于催化裂化、催化重整、常减压及延迟焦化装置的减排技术创新及减排政策决策, 其中工作核心应为催化裂化装置。

## 2 催化裂化装置碳素流分析

### 2.1 物质流分析方法

物质流分析是在一个区域或系统范围内, 对特定的某物质进行工业代谢跟踪研究的有效手段, 当研究对象为某特定元素时又称为元素流分析 (substance flow analysis, SFA)<sup>[8-9]</sup>。催化裂化装置碳素流分析的理论基础是“质量守恒”, 跟踪系统碳元素的流动, 将系统排放物中所含的碳元素全部折算为 CO<sub>2</sub> 排放量进行评价分析。以重质油与回炼油由反应再生子系统边界进入催化裂化装置为碳素流计算起点, 先后经反应再生子系统、分馏子系统、吸收稳定子系统后, 由吸收稳定子系统边界流出催化裂化装置为碳素流计算终点, 分析碳元素在整个催化裂化装置中的流动过程及规律, 计算中不考虑间接碳排放部分。

### 2.2 碳素流评价指标

为评价分析催化裂化装置碳元素的流动, 引入 CO<sub>2</sub> 排放量、外购碳量、碳素资源效率及碳素环境效率 4 个评价指标, 其定义式及含义如下。

#### (1) CO<sub>2</sub> 排放量

$$E_{CO_2} = E_c \times (44/12) = \left( \sum C_{in} - \sum C_{out} \right) \times (44/12) \quad (2)$$

式中,  $E_{CO_2}$  指以 CO<sub>2</sub> 计的系统含碳排放的总和, t/t,  $C_{in}$  为输入系统碳量;  $C_{out}$  为输出系统碳量。

#### (2) 外购碳量

$$W_c = \sum C_{outsourcing} / \sum P_{product} \quad (3)$$

式中,  $W_c$  指催化裂化装置生产吨产品所需外购的碳

量, 是考核和衡量催化裂化装置在生产过程中所消耗的系统外界的碳素流指标, t/t;  $C_{outsourcing}$  为外购碳量, t;  $P_{product}$  为产品产量, t。

#### (3) 碳素资源效率

$$Re_c = \sum C_{product} / \sum C_{material} \quad (4)$$

式中,  $e_c$  指单位含碳原料在生产或工艺过程中所能提供的服务量, t/t。

#### (4) 碳素环境效率

$$Ee_c = \sum P_{product} / \sum C_{waste} \quad (5)$$

式中,  $e_c$  指与单位碳排放量相对应产品量, t/t。

根据图 1 所建立的催化裂化装置碳素流模型, 给出实际计算催化裂化装置和各子系统 CO<sub>2</sub> 排放量的具体公式:

$$E_{CO_2} = \left( \sum_{i=A,B,C} M_{i,in,m} \times c_{i,in,m} - \sum_{i=A,B,C} M_{i,out,n} \times c_{i,out,n} \right) \times (44/12) \quad (6)$$

式中,  $M_{i,in,m}$  为  $i$  子系统中输入物料或燃料的量, t;  $c_{i,in,m}$  为  $i$  子系统中输入物料或燃料中含碳量的折合系数;  $M_{i,out,n}$  为  $i$  子系统中输出物料或燃烧产物的量, t;  $c_{i,out,n}$  为  $i$  子系统中输出物料或产物中含碳量的折合系数; A 为反应再生子系统; B 为分馏子系统; C 为吸收稳定子系统;  $m$  为第  $m$  种输入物料或燃料;  $n$  为第  $n$  种输出物料或产物。

## 3 催化裂化装置碳减排优化

### 3.1 基础数据

某炼油厂催化裂化装置的处理量为 130 t/h, 加热炉热负荷为  $34.74 \times 10^6$  kJ/h, 催化裂化产物干气占 5%, 含碳量约为 77%; 液化气占 11%, 含碳量约为 82.3%; 稳定汽油占 48%, 含碳量为 86%; 轻柴油占 20%, 含碳量为 83%; 重柴油占 1.2%, 含碳量约为 89%; 油浆占 6%, 含碳量约为 75% 等。以该炼厂调研数据为基础, 计算该厂催化裂化装置及各子系统的碳素流, 其碳素流网络如图 1 所示, 过程计算误差小于 3%。

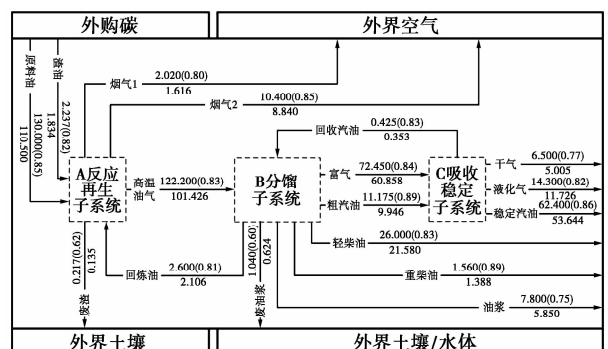


图 1 某炼油厂催化裂化装置碳素流网络

### 3.2 评价指标分析

碳素流评价指标计算结果如表 2 所示。

表 2 催化裂化装置及各子系统碳素流评价指标结果

分析系统	燃烧	工艺	吨原			占总	
	排放	排放	$W_c/$	$Re_c/$	$Ee_c/$	料油	$E_{CO_2}$
	比例/ %	比例/ %	$(t \cdot t^{-1})$	$(t \cdot t^{-1})$	$(t \cdot t^{-1})$	$E_{CO_2}/$	比例/ %
						$(t \cdot t^{-1})$	
反应再生子系统	68.96	31.04	0.90	0.903	9.67	0.367	91.29
分馏子系统	<47.89	>52.11	—	0.99	116.91	0.033	8.21
吸收稳定子系统	—	—	—	~1	—	0.002	0.50
催化裂化装置	68.40	31.6	0.61	0.88	8.67	0.402	100

由表 2 计算结果可知,催化裂化装置直接碳排放的主要形式为燃烧排放,反应再生子系统燃烧排放占直接排放的 68.96%,是工艺排放的约 2.2 倍;催化裂化过程需要消耗外购碳流,包括输入系统的原料油中的含碳量及外购燃料中所含的碳量;催化裂化装置及各子系统碳素资源效率均较高,其中吸收稳定子系统的碳素资源效率约为 1,说明碳元素在吸收塔与稳定塔中进行的吸收、精馏过程中提供了其全部的服务量,即消耗的碳元素全部转移至可用产品中,未向环境排污;分馏子系统的碳素环境效率最高,该子系统单位时间内每生产 1 t 柴油、富气及粗汽油等可用产品仅产生约 8.55 kg 的含碳排放物,污染物排放量最小,环境影响小,这一结论同样在 CO<sub>2</sub> 排放量的计算结果中得到验证;对于催化裂化装置,反应再生子系统处理吨原料油所产生的 CO<sub>2</sub> 排放量占整个催化裂化装置的 91.29%,可见催化裂化装置的 CO<sub>2</sub> 减排核心在于降低反应再生子系统的燃烧排放量。

### 3.3 CO<sub>2</sub> 减排优化模型

采用数学规划方法对影响催化裂化装置反应再生子系统 CO<sub>2</sub> 排放量的主要变量进行优化分析,考察的优化变量包括注入渣油量、燃烧效率、燃料碳氢比及过量空气系数,优化目标函数及约束条件如下:

$$E_{CO_2} = \sum_{i=1}^n C' \times X_i + E'_{CO_2}$$

式中,  $C'$  为碳排放因子,  $m^3/h$ ;  $X_i$  为优化变量;  $E'_{CO_2}$  为生产过程中的动力消耗的碳排放量,  $m^3/h$ 。CO<sub>2</sub> 减排优化的目的是确定主要影响因素,使得反应再生子系统碳排放实现最小。

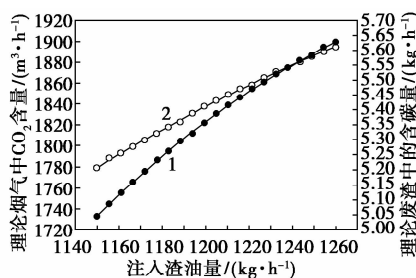
约束条件包括加热炉热负荷约束、燃料的燃烧效

率约束、碳元素平衡约束、硫元素平衡约束、氮元素平衡约束、物料平衡约束、环保条件约束及非负性约束。

### 3.4 优化结果分析

#### 3.4.1 燃料消耗量的影响

注入渣油量对反应再生子系统碳排放量的影响如图 2 所示。在其他变量不变且满足约束条件的前提下,随着注入渣油量的增大,反应再生子系统排放出的烟气中含有的 CO<sub>2</sub> 量增加了 9.62%,排放的废渣中的含碳量增加了约 7.68%;注入渣油量的改变对反应再生系统的碳排放量影响较为显著,提高注入渣油量使反应再生子系统的理论 CO<sub>2</sub> 排放量增大了 9.61%。

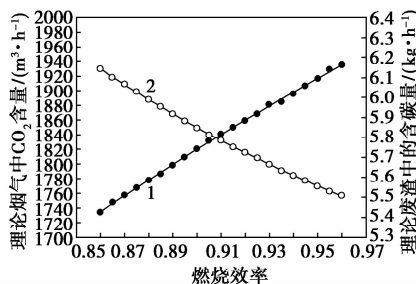


1—理论烟气中的 CO<sub>2</sub> 含量;2—理论废渣中的含碳量

图 2 注入渣油量对反应再生子系统碳排放的影响

#### 3.4.2 加热炉燃烧效率的影响

如图 3 所示,随着反应再生子系统中加热炉燃烧效率的增大,理论烟气中的 CO<sub>2</sub> 含量显著增大,增幅达 11.65%,而排污废渣中的含碳量降低了 10.26%,可见,加热炉燃烧效率是影响反应再生子系统碳排放的主要因素;将理论烟气中所含 CO<sub>2</sub> 与理论废渣中的含碳量折算为 CO<sub>2</sub> 排放量,提高加热炉燃烧效率可使反应再生子系统 CO<sub>2</sub> 排放量增大 11.51%。



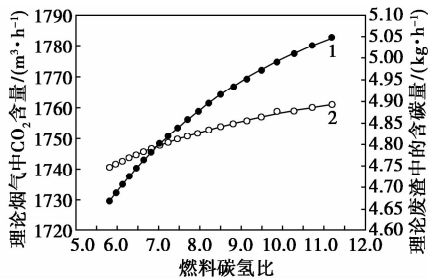
1—理论烟气中的 CO<sub>2</sub> 含量;2—理论废渣中的含碳量

图 3 加热炉燃烧效率对反应再生子系统碳排放的影响

#### 3.4.3 燃料碳氢比的影响

图 4 给出了当燃料碳氢比改变时,反应再生子系统的碳排放量的变化趋势。当输入反应再生子系

统的燃料的碳氢比增大时,子系统排污烟气中 CO<sub>2</sub> 的含量和排污废渣中碳的含量均随之增大,增幅分别为 3.07% 和 2.95%;改变燃料的碳氢比能在一定程度上影响反应再生系统的碳排放,但其并不是主要影响因素。

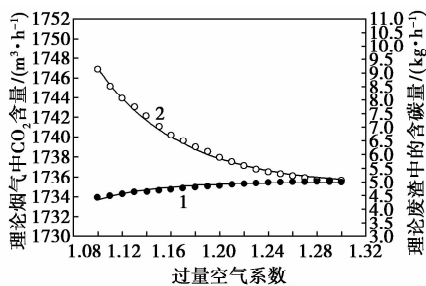


1—理论烟气中的 CO<sub>2</sub> 含量;2—理论废渣中的含碳量

图4 燃料碳氢比对反应再生系统碳排放的影响

### 3.4.4 过量空气系数的影响

对过量空气系数对反应再生子系统碳排放的影响进行了优化计算,结果如图5所示。随着过量空气系数的增加,反应再生子系统排放的烟气中 CO<sub>2</sub> 含量略有增加,废渣中的碳含量显著降低,但二者最终均趋于一个稳定值。考虑反应再生子系统不同碳排放形式的权重比,当过量空气系数由 1.10 增大至 1.29 时,该子系统 CO<sub>2</sub> 排放量仅降低了 0.34%。可见,过量空气系数不是影响反应再生子系统碳排放的主要因素。理论上,当过量空气系数为 1 时,已可实现燃料与空气的完全燃烧,当过量空气系数取为 1.10 时,可实现燃料消耗量最小,燃烧后获得经济混合气。



1—理论烟气中的 CO<sub>2</sub> 含量;2—理论废渣中的含碳量

图5 过量空气系数对反应再生子系统碳排放的影响

综上所述,能够显著影响反应再生子系统碳排放的主要变量为注入渣油量和加热炉燃烧效率;燃料碳氢比对该子系统碳排放有一定影响,但影响作用并不显著;过量空气系数不是影响该子系统碳排放的主要因素,当取理论优值 1.10 时已能够满足反应再生子系统碳排放要求;所考察的 4 个变量间存

在着相互作用关系,即存在最适配比值,可使反应再生子系统 CO<sub>2</sub> 排放量达到最小;碳素流分析结果与碳减排优化结果显示,燃烧排放是反应再生子系统直接碳排放的主要形式,该子系统碳减排的核心是加热炉工艺、技术的改进及工况的优化,这亦是炼油厂催化裂化装置碳减排的核心。

## 4 结论

(1) 分析了 2012—2014 年典型炼油厂的碳排放规律,直接碳排放为炼油厂碳排放的主要形式,占总碳排放的 96.5%;石油炼制工艺中,催化裂化、催化重整及常减压装置为其主要碳排放源。

(2) 对催化裂化装置碳元素的流动进行了跟踪评价,结果表明,反应再生子系统是催化裂化装置碳排放的核心,且燃烧排放是该子系统直接碳排放的主要形式。

(3) 对反应再生子系统的碳排放进行了优化分析,分析表明,注入反应再生子系统的渣油量和子系统加热炉燃烧效率是影响其碳排放的主要因素;其加热炉的工艺、技术改进及工况条件的优化应是催化裂化装置的碳减排核心工作。

## 参考文献

- [1] 侯露露,王海林. 中国“第三次气候变化国家评估报告”在利马发布[N]. 人民日报,2014-12-08(22).
- [2] Jessen K, Kovscek A R, Franklin M O. Increasing CO<sub>2</sub> storage in oil recovery[J]. *Energy Conversion and Management*, 2005, 46(2): 293-311.
- [3] Blume A M, Garrett T B, Goldhammer B P, et al. Securing fuel supply and reducing GHG emissions[J]. *Petroleum Technology Quarterly*, 2008, 46(2): 303-311.
- [4] Xu W Q, Cao W J, Zhu T Y, et al. Material flow analysis of CO<sub>2</sub> emissions from blast furnace and basic oxygen furnace steelmaking systems in China[J]. *Steel Research International*, 2015, 86(9): 1063-1072.
- [5] Lgarashi Y, Daigo I, Matsuno Y, et al. Dynamic material flow analysis for stainless steels in Japan reductions potential of CO<sub>2</sub> emissions by promoting closed loop recycling of stainless steels[J]. *ISIJ International*, 2007, 47(5): 758-763.
- [6] Steinmann Z J N, Venkatesh A, Hauck M, et al. How to address data gaps in life cycle inventories: A case study on estimating CO<sub>2</sub> emissions from coal-fired electricity plants on a global scale[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(9): 5282-5289.
- [7] Lin S J, Liu C H, Lewis C. CO<sub>2</sub> emission multiplier effects of Taiwan's electricity sector by input-output analysis[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2012, 12(2): 180-190.
- [8] Huang C L, Vause J, Ma H W, et al. Using material/substance flow analysis to support sustainable development assessment: A literature review and outlook[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2012, 68: 104-116.
- [9] OECD. Measuring Material Flows and Resource Productivity[Z]. In: *The OECD Guide*, 2008, vol. 1. OECD, Paris, France. ■