

工艺与设备

应用 C_4^+ 混合轻烃液相脱水技术对 天然气处理装置进行工艺改造

戴海林¹ 赵立国² 陈萍¹ 李锋¹ 王冬梅¹ 张文强¹ 刘元直¹ 崔吉宏¹

(1. 中国石化中原油气高新股份有限公司天然气化工厂, 河南 濮阳 457162;

2. 河南中原绿能高科股份有限公司, 河南 濮阳 457000)

摘要: 针对天然气处理装置稳定塔底轻烃水含量偏高而影响一系列高新技术产品的质量, 采用 C_4^+ 混合轻烃液相脱水技术对其进行工艺改造。介绍了工艺改造的主要方案和新工艺的主要特点, 并对技术改造前后的经济效益和运行效果进行了对比。

关键词: 混合轻烃; 液相脱水; 天然气; 处理装置; 工艺改造

中图分类号: TF644

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)12-0038-03

Technological modifications of natural gas processing units by using liquid-phase dehydration of C_4^+ mixed light hydrocarbon

DAI Hai-lin¹, ZHAO Li-guo², CHEN Ping¹, LI Feng¹, WANG Dong-mei¹,
ZHANG Wen-qiang¹, LIU Yuan-zhi¹, CUI Ji-hong¹

(1. Natural Gas Processing Plant, SINOPEC Zhongyuan Oil & Gas High-tech Co., Ltd., Puyang 457162, China;

2. Henan Zhongyuan Green Energy Hi-Tech Co, Ltd, Puyang 457000, China)

Abstract: Based on the problems with high water content in C_4^+ mixed light hydrocarbon produced by the stable tower bottom of natural gas processing units, which results in the quality of series of high and new technological products, technological modifications were thus made by using liquid-phase dehydration of C_4^+ mixed light hydrocarbon. The main project of the modifications and characteristics of the new process were introduced, and the economic returns and running results were also analyzed.

Key words: liquid-phase dehydration of C_4^+ mixed light hydrocarbon; natural gas processing unit; technological modifications

中原油气高新股份有限公司天然气处理厂目前生产的产品主要有丙烷或丁烷气雾剂抛射剂、高纯异丁烷制冷剂、戊烷发泡剂、6#大豆抽提溶剂油、异戊烷等。这些产品的原料均来自天然气处理厂的气体处理装置(新旧 2 套装置)。旧气体处理装置是 20 世纪 80 年代该厂从德国林德公司进口的, 新气体处理装置是 90 年代旧气体处理装置的扩建装置, 以前, 该厂这些产品均能满足市场需求, 但随着市场竞争的日益激烈, 化工行业对这些化工产品中的水的质量指标作出了严格的规定, 因此该厂将有大部

分产品的水含量逐步不符合市场要求。目前, 就已体现出了异戊烷水含量偏高的问题, 对此, 笔者提出应用液相脱水技术对天然气处理装置进行工艺改造, 使其下游所有产品的水含量均大幅度降低, 符合市场要求。

1 改造方案

将天然气处理装置稳定塔底的产品收集后进入 1 套 C_4^+ 混合轻烃液相脱水装置中进行深度脱水, 脱水后产品再进入气体处理装置进行精馏, 即在原气

体处理工艺中增加一道脱水旁通工艺,见图1。

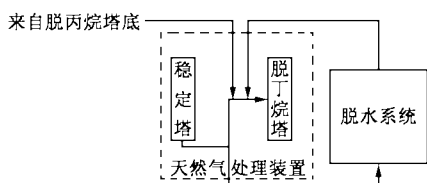


图1 天然气处理装置改造流程图

1.1 混合轻烃中水含量的计算及讨论

由于稳定塔分水简单的油水分离,水是靠重力分离的,因此稳定塔底轻油中的水含量是该塔塔底操作温度下轻油的饱和含水量。稳定塔底操作温度为 110℃,水在纯烃和烃混合物中的溶解度计算公式(此式用于计算液相溶解度):

$$\log x = - (4200H/C + 1055)(1/T - 0.0016) \quad (1)$$

式中 x 为水的溶解度,分子分数; H/C 为烃的氢/碳质量比; T 为温度, K。

稳定塔底物料的组成见表1。

表1 稳定塔底物料组成

组分	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
质量分数/%	3.02	14.55	37.75	16.34	28.00	0.35
摩尔分数/%	4.64	18.02	39.14	14.57	21.89	1.73

该物料的平均分子质量为 89.17; H/C 比值为 0.192338;按式(1)计算,在 110℃时液相混烃中水的溶解度为 0.014428234,换算成质量分数为 0.002946436,即:110℃时液相混烃中水的溶解度为 $2\,946.436 \times 10^{-6}$,与文献值(110℃下,液烃中饱和含水量为 3×10^{-3})相符;按同样方法计算,45℃时液相混烃中水的溶解度为 267.959×10^{-6} 。

可以看出,轻烃在不同温度下溶解的水量也不同,温度高,轻烃中溶解的水量高。依据以上原理,欲将稳定塔底轻油中的水含量从 3×10^{-3} 降低至产品质量要求(10×10^{-6})以下,核心工艺是工程上如何选取一种合理的液相脱水工艺。该工艺涉及到如何将 C₄⁺ 轻烃由高温冷却到常温,在冷却过程中做到与老工艺装置衔接,从能量上要做到节能,冷却设备上要满足工艺要求,同时还要优选一种性能优异的脱水分子筛。

1.2 工艺设计及改造方案

目前国内分子筛液相脱水技术只限于针对乙烯、丙烯及 C₄ 的纯组分,而针对 C₄⁺ 混合组分物料的脱水技术还没有,该物料的组分比乙烯、丙烯及 C₄ 纯组分的物性要复杂得多。针对 C₄⁺ 混合组分物料,通过对现有轻烃液相脱水技术的工艺、脱水设备

内部构造、节能等方面进行详尽的研究比较,最终计算并设计出适合该厂物料物性的行之有效的一套分子筛液相脱水新工艺,流程图见图2。

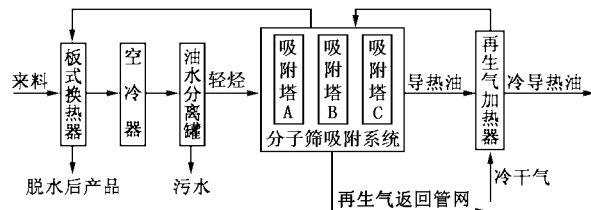


图2 脱水系统工艺流程图

分子筛液相脱水新工艺如下:

(1)在 110℃操作条件下,液烃中水的溶解度为 $2\,946 \times 10^{-6}$,45℃时液烃中水的溶解度为 268×10^{-6} ,两者相比其水含量降低了 90%。另外,尽量减少对老装置工艺参数的影响,并充分采用新技术、新工艺,有效的利用和节约能源,降低消耗。因此气体处理厂稳定塔改造方案第一工段须首先将热的高含水原料(110℃)通过一传热系数高(达到 $2\,556 \text{ kJ/m}^2$)、占地面积小的板式换热器,使其与脱水后的产品进行高效换热,一方面将脱水后产品升温至 95℃(因为该物料还要去脱丁烷塔进行精馏,达到此温度,几乎不影响该塔的操作);另一方面使热的原料冷却至 55℃,再将其通过一空冷器,冷却至 40~50℃(比直接将 110℃原料经空冷器冷却至 40~50℃时节能)。液烃中的饱和水大部分形成游离水,先进行重力分离,这样不仅降低了脱水塔脱水层高度,减少了分子筛装填量,而且减少了装置投资。

(2)经冷却的液烃进入油水分离罐进行分离,在罐底设一小的分水包,油水分离罐设计尺寸为 $\Phi 1\,200 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 2\,766 \text{ mm}$,以保证停留时间在 30 min 以上,从而使油水彻底分离,分出的水回到气体处理厂污水处理-排放系统中,液烃经原料输送泵进入吸附塔中。为了保证原料输送泵能让脱水塔稳定进料,在选型时要充分考虑脱水塔造成的压降(49 035 Pa)和丁烷塔操作压力(44 131.5 Pa),以确保脱水后的液烃能直接进入脱丁烷塔。

(3)为了保证脱水精度,除了优选一种性能优异的脱水分子筛外(美国 UOP 公司 4A 型分子筛),还选用 3 座吸附塔进行吸附-再生,正常工作是 2 台串联使用,1 台备用。在串联使用的第一台吸附器出口管道上设有在线微量水分析仪,连续检测第一台脱水吸附器出口物料的含水量,当含水量大于 10×10^{-6} 时,微量水分析仪发出信号,关闭 1# 脱水吸附器的入口电磁阀,打开 3# 脱水吸附器的入口电磁

阀,使原来的 2# 脱水吸附器变成新的 1# 脱水吸附器,3# 脱水吸附器变成 2# 脱水吸附器,继续进行脱水操作。脱水合格的轻烃经过板式换热器加热后,送出界区进入脱丁烷塔。原 1# 脱水吸附器被切换出来进行再生。再生所需要的干气在加热器中被加热至 200℃,进入吸附塔,带走分子筛中的水分,以达到干燥分子筛的目的,再生后的再生气返回管网。

(4) 气体处理厂现有干燥塔需再生气量为 8 万 m^3/d ,再生气温度 200℃,再生气压力 1 127 805 Pa,再生气加热余度不大,因此要新建一再生气加热器装置,利用气体处理厂装置区内现有的导热油系统将再生气加热至 180~200℃,对分子筛进行再生。

为了保证新建脱水装置在停用阶段工厂的正常生产,原稳定塔底到脱丁烷塔的管线作为脱水装置的旁通,必须保留。

1.3 脱水工艺的特点

C_4^+ 混合轻烃液相脱水技术属液相深度脱水,国内无同类型的工业化装置,该工艺简单,脱水成本低。该装置的投产填补了国内 C_4^+ 混合轻烃液相分子筛脱水技术的空白,提高了系列轻烃产品的质量,进一步为提高产品附加值创造了有利条件。

① 第一次应用 C_4^+ 混合轻烃液相脱水技术,对现有全套引进的工艺设备中的稳定塔进行工艺技术改造,使物料含水量由 3×10^{-3} 降至 10×10^{-6} 以下,解决了气体处理厂下游产品水含量偏高的质量问题;设计相对较灵活,可同时处理 2 个厂的稳定塔底出料。

② 充分考虑能量的综合利用,利用原料与产品换热,既节省了冷却原料所需的空冷器的热负荷,又提高了产品的进塔温度,从而降低脱水后产品对脱丁烷塔的影响;另外还充分考虑了系统压力匹配,将压能充分利用。

③ 全自动控制,采用日本横河公司的 PLC 系统控制整套装置。

④ 关键阀门(如调节阀与切断阀)均采用进口设备,造型合理,性能优良;脱水分子筛采用美国 UOP 公司生产的 4A 型柱状分子筛。另外,运用了一种合理的在线分析方法,准确地显示脱水后轻烃中的微量水的含量。

2 运行效果评价

2.1 改造前情况

① 由于生产的高纯异丁烷水含量较高,无法作

为制冷剂级异丁烷(R600a)销售;② 异戊烷产品仅因含水量一项指标偏高,被排挤在高附加值异戊烷销售市场之外,产品只能以低于市场价 500 元/t 的价格出售,而含水量低于 50×10^{-6} 、广泛用于乙烯工业的异戊烷,市场需求旺盛,产品供不应求;③ 由于轻烃中水含量偏高,导致下游 6# 油脱芳烃装置中 N-甲基吡咯烷酮(NMP)对设备的腐蚀,增加了设备维护费用。

2.2 脱水后情况

① 异戊烷产品的水含量由 2×10^{-4} 降到了 4×10^{-5} ,达到了市场要求(5×10^{-5} 以下),已经大量销往乙烯厂家;② 高纯度异丁烷制冷剂的水含量由 2.6×10^{-4} 降到了 10×10^{-6} 以下;③ 由于原料中水含量的大大降低,NMP 对设备的腐蚀程度大幅度降低,节约了设备的维护费用。

3 效益分析

3.1 社会效益

由于水含量的合格, C_4^+ 物料的下游环保产品如替代氟里昂用于冰箱制冷剂的高纯度异丁烷、无水异戊烷等,将很快大大增强其市场竞争力,扩大国内外市场份额,可望为该厂带来丰厚的经济效益,同时大量生产出保护臭氧层的环保产品。

3.2 经济效益

① 脱水前后异戊烷净增值 500 元/t,年销售量为 2 kt,直接经济效益达 100 万元/a。

② 脱水后可以减少 6# 油脱芳烃装置中 NMP 对设备的腐蚀,可见其间接的经济效益。

③ 脱水后产出的丙烷、丁烷气雾剂抛射剂、高纯异丁烷制冷剂、戊烷发泡剂、6# 大豆抽提溶剂油、异戊烷等,具有绿色环保、产品附加值高及市场潜力大的特点,虽然该经济效益目前还体现不出,但其潜在的经济效益是不可估量的。

4 结论

① C_4^+ 混合轻烃液相脱水技术的应用,不仅较好地改善了气体处理装置的不足,更重要的是填补了国内 C_4^+ 混合轻烃液相分子筛脱水技术的空白。

② 含水量 3×10^{-3} 的 C_4^+ 混合轻烃通过该脱水装置进行深度脱水后,其水含量降到了 10×10^{-6} 以下,为提高系列轻烃产品的质量档次、进一步提高产品附加值创造了有利条件。■