

液化气高温加氢净化工艺

冯玉坤*, 张金波, 刘剑磊, 马岩龙

(山东海成石化工程设计有限公司, 山东 淄博 255400)

摘要:介绍了一种液化气高温加氢净化工艺,原料经过高温加氢,烯烃转化为烷烃的同时,硫化物、氧化物、氮化物及卤化物分别转化为硫化氢、水、氨和卤化氢,通过碱洗的方法将其脱除,满足铂系催化剂进料要求。其主要优点是流程短、投资小、费用低、固废少。

关键词:液化气;高温加氢;净化;脱氢;异构化

中图分类号:TQ032

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)06-0144-02

High-temperature hydrogenation and purification process for liquefied petroleum gas

FENG Yu-kun*, ZHANG Jin-bo, LIU Jian-lei, MA Yan-long

(Shandong Haicheng Petrochemical Engineering Design Co., Ltd., Zibo 255400, China)

Abstract: High-temperature hydrogenation and purification process for liquefied petroleum gas is introduced in this paper. During high temperature hydrogenation, olefins in raw material are converted to alkanes. Sulfide, nitride, oxide and halide are converted to hydrogen sulfide, water, ammonia and hydrogen halide, respectively, which are then removed by using the method of alkaline cleaning and meet the requirement of platinum catalyst. The main advantages of this process are shorter process, less investment, lower cost and less solid waste.

Key words: liquefied petroleum gas; high-temperature hydrogenation; purification; dehydrogenation; isomerization

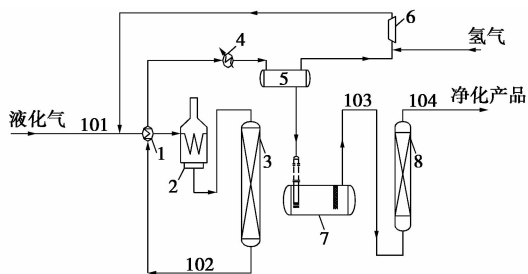
随着碳四深加工技术的深入和发展,其中烯烃通过芳构化、异构化、烷基化等工艺得到了充分利用^[1-2]。对烷烃进行深加工项目也在迅速推进,其中包括正丁烷异构制取异丁烷、丙烷脱氢制取丙烯、异丁烷脱氢得到异丁烯进而生产 MTBE 等。此类装置主要采用铂系催化剂,为避免催化剂中毒和过快结焦,需控制原料中烯烃和氮、氧、硫、卤、金属等杂质含量。

1 工艺方案

原料液化气来源于芳构化、异构化及烷基化装置的剩余低烯烃液化气产品,其含有 20% 以下的烯烃、丙烷、异丁烷、正丁烷(任意比例)。一般含有部分杂质,包括总硫 $0 \sim 300 \times 10^{-6}$,氮化物 $0 \sim 20 \times 10^{-6}$,氨 $0 \sim 10 \times 10^{-6}$,氧化物 $0 \sim 800 \times 10^{-6}$,砷 $0 \sim 200 \times 10^{-9}$,卤化物 $0 \sim 30 \times 10^{-6}$ 。需要脱除烯烃和杂质,得到满足下游装置所需的净化液化气。

原料液化气经过原料产物换热器与反应器出口产物换热后再经过加热炉加热至反应温度后进入反应器,将物料中的烯烃饱和加氢为烷烃,同时将硫化物、氧化物、氮化物和卤化物加氢分别生成硫化氢、水、氨和卤化氢。反应器操作压力 2.0 ~ 3.0 MPa,操作温度 160 ~ 400℃。反应产物与原料经过原料

产物换热器充分换热,再经过水冷器水冷后,进入气液分离罐,闪蒸气相和新鲜氢经过压缩机压缩后循环至原料液化气,闪蒸压力 1.8 ~ 2.8 MPa,温度 40℃。闪蒸液相进入碱洗沉降罐,采用纤维膜碱洗脱除硫化氢、氨和卤化氢,操作压力 1.8 ~ 2.8 MPa,温度 40℃。碱洗后的物料进入脱砷罐,在此脱除砷和金属后得到精制液化气,操作压力 1.7 ~ 2.7 MPa,温度 40℃。工艺流程如图 1 所示。



1—原料产物换热器;2—加热炉;3—加氢反应器;4—水冷器;
5—气液分离罐;6—氢气压缩机;7—碱洗沉降罐;8—脱砷罐

图 1 高温净化工艺流程图

2 技术特点

通过加氢的方法对液化气除杂净化,既可以对烯烃进行饱和,将其转化为饱和烷烃,又可对其中的

硫化物、氧化物、氮化物和卤化物进行处理,将其转化为能够被碱液吸收的硫化氢、水、氨和卤化氢,通过碱洗的方法将其脱除。此方法极大地缩短了流程,减少了设备。此工艺流程短,共8台设备,包括1个反应器,3台罐,2台换热器,1台加热炉,1台压缩机。原料产物换热器采用高效换热器,进出口温差小于 20°C ,从而充分利用余热,使加热炉能耗大大降低,比传统工艺节省投资45.6%,降低能耗76%。

传统净化工艺采用吸附低温加氢工艺^[3],仅能将其中的烯烃进行饱和,硫化物、氧化物、氮化物等杂质不能转换,因此需要以吸附的方式依次脱除,工艺流程如图2所示。由于各吸附剂对碳三以下轻组分和碳五以上重组分有严格要求(防止催化剂结胶和中毒),因此需要脱轻脱重;另外吸附脱氧化物要求含水量低,因此需要分子筛干燥,流程长而复杂,各种催化剂和吸附剂用量很多,而且只能处理碳四得到净化的丁烷。以25万t/a液化气处理规模为例,高温加氢工艺与传统工艺对比见表1。从表1中可以看出,高温加氢净化工艺具有设备少、投资小、运行费用低、固废少等特点。催化剂首次装填费用降低90%以上,且寿命长、固废少。传统净化工艺催化剂和吸附剂寿命较短,为1~2年。而本工艺只用加氢催化剂和脱砷剂,其寿命达3年以上,使得此项运行费用降低约95%。净化后的液化气各种杂质含量低于铂系催化剂对进料杂质的要求。

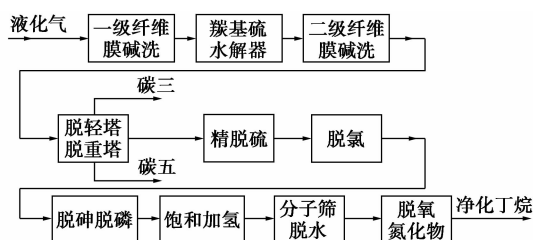


图2 低温净化工艺流程图

表1 2种工艺对比

项目	高温加氢	传统工艺
设备数量	8	24
建设投资/万元	3100	5700
催化剂首次装填/万元	120	1300
固废/($\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$)	6	43
蒸汽/($\text{t}\cdot\text{t}^{-1}$)	0.2	0.85

3 工业应用

以处理规模为25万t/a液化气原料的净化工艺进行说明。反应器直径1600mm,装填高度7200mm,装填加氢催化剂 14.47m^3 。气液分离罐直径2400mm,长7000mm,闪蒸压力1.8~2.8MPa,温度 $\leq 50^{\circ}\text{C}$ 。碱洗沉降罐,采用纤维膜碱洗脱除硫化氢、氨和卤化氢。该碱洗沉降罐直径3000mm,长8000mm,所用碱液为质量分数15%的氢氧化钠水溶液,碱液循环量为12t/h。脱砷罐直径1800mm,脱砷剂分两段装填,每段高度4000mm,装填体积 20.35m^3 ,可以脱除砷和其他金属。

通过装置实际运行,物料杂质平衡见表2。对比可知,经过上述净化工艺后,得到的精制液化气杂质含量满足脱氢装置对进料杂质的要求。

表2 料杂质平衡表

杂质(质量分数)	101 液化气	102 反应 产物	103 碱洗 液化气	104 精制 液化气	催化剂 指标 要求
烯烃/ 10^{-6}	3~8	≤ 800	≤ 800	≤ 800	≤ 1000
总硫(不包括硫化氢)/ 10^{-6}	130	2	2	≤ 3	≤ 5
硫化氢/ 10^{-6}	0	128	0.1	≤ 0.1	≤ 0.1
氮化物/ 10^{-6}	20	0.8	0.8	≤ 1	≤ 1
氨/ 10^{-6}	10	29.2	0.8	≤ 1	≤ 5
氧化物/ 10^{-6}	400	0.8	0.8	≤ 1	≤ 1
砷/ 10^{-9}	130	100	100	≤ 10	≤ 10
有机卤/ 10^{-6}	30	0.4	0.4	≤ 0.4	≤ 0.5
无机卤/ 10^{-6}	0	29.6	0.1	≤ 0.1	

4 结论

(1)液化气高温加氢净化工艺,烯烃饱和和加氢的同时,可将杂质转化为氢化物,较容易地通过碱洗脱除,满足铂系催化剂进料要求。

(2)液化气高温加氢净化工艺具有工艺流程短、建设投资少、加工费用低、净化效果好等优点。

参考文献

- [1] 刘志刚,刘耀芳,刘植昌. 异丁烷与丁烯烷基化工艺装置综述[J]. 天然气与石油,2002,20(2):21-27.
- [2] 徐清华,曾蓬. 液化气芳构化生产芳烃技术及工业应用进展[J]. 当代化工,2012,41(6):341-343.
- [3] 周红军,周广林,吴全贵. 碳四直链烯烃骨架异构制异丁烯用碳四物料的净化工艺:CN,101831319B[P]. 2013-03-06. ■