

催化裂化干气变压吸附法提氢

独山子炼油厂*

本文以变压吸附中型试验装置长周期实验结果为依据,阐述了催化裂化干气中氢气提浓的有关工艺技术问题,为解决目前炼厂优质氢气来源提供了途径。

一、前 言

目前,提高石油燃料及润滑油质量的一条重要途径是加氢技术。因此,炼油厂对氢气的需求将大量增长。如果仅仅依靠传统的炼厂重整装置提供氢气,显然不能满足要求。

重油催化裂化装置由于催化剂受重金属

污染,脱氢情况比较严重,其中尾气中氢气含量一般达40—60V%;普通催化裂化干气中含氢量也在20V%以上。这些氢气至今仍然被当作燃料烧掉,十分可惜。所以,寻找一种投资低、流程短、操作简便的气体提纯方法回收这一氢气资源,是一项有价值的研

* 执笔:徐诗豪。参加本工作的还有:杜学斌、胡大卫、王建成、张登才、王强、张锡娅、杓月梅、何玲等。

表 7 两种氢气提纯工艺的原料和燃料消耗对比

物料消耗 \ 提纯工艺	常规工艺	PSA工艺
炼厂饱和气(t/d)	32.6	32.6
丙烷(t/d)	62.5	62.5
石脑油(t/d)	102.5	187.3
燃料气(t/d)	103.3	41.3
合计(t/d)	300.9	323.7

PSA提纯工艺排放出的解吸气虽然仍可作为转化炉的燃料,而且输出蒸汽供全厂使用,但PSA燃料气的消耗只有41.3t/d的原因就是将价格昂贵的石脑油转化为廉价的燃料气作了补充。这将每天多耗石脑油84.8t,一年约多耗石脑油 2.82×10^4 t。如果采用常规工艺,将可以用燃料气顶替多耗的石脑油,使炼厂轻质油收率提高1.1%(这是做

了全厂燃料及蒸汽平衡后所得结果),其经济效益是显而易见的。

五、结 论

从以上所述可以看出,制氢装置提纯工艺的选择不能只从提纯工艺本身的先进与否来考虑,而要和整个炼油厂的公用工程相结合,与整个炼油厂的加工方案统一考虑。在选择提纯工艺之前,先要做全厂的燃料油(气)平衡、蒸汽平衡以及中间产品和公用工程的合理定价。在此基础上考虑的提纯工艺,不但对制氢装置本身合理,对全厂也应该是合理的。

参 考 文 献

- (1) 上海石油化工总厂,“制氢装置操作规程”。
- (2) “大连石油化工公司规划”,1986。

究课题。

国内从70年代开始就采用变压吸附法回收氢气，但到目前为止，还只限于从合成氨弛放气、天然气转化气、乙烯装置排放气等氢气浓度较高或者组成比较简单的含氢气体中提纯氢气。采用变压吸附法从催化裂化干气中回收氢气的研究并且在中试装置上获得长周期运转成功，在国内是第一次。

独山子炼油厂1984年建成了一套中型催化裂化干气变压吸附法提氢试验装置，并于1985年完成了以下几方面的研究实验工作。

1. 吸附剂组成型式以及它对进料气中硫化氢、水、氧和从 C_2-C_5 烃类等多种杂质的适应性考察。

2. 对由于某种原因引起的吸附床层严重污染后，装置恢复净化能力的考察。

3. 变压吸附操作中主要工艺参数的最佳化试验。

这些实验证明：我厂选用的D₃型吸附剂具有简单可靠的特点，适用于组成比较复杂的催化裂化干气提纯氢气，对杂质气体可以做到一次性净化，从而获得纯度高于98.5 V%的高质量氢气。

试验所用的吸附剂累计使用1884h，处理了含氢20—50 V%的原料气近 $2 \times 10^4 m^3$ （标准状态下），没有发现分离能力衰退迹象。变压吸附操作单元运行正常。

二、中型试验装置及设备

1. 变压吸附基本原理

变压吸附工艺是以吸附剂对吸附质的吸附容量随着压力的升高而增加，随吸附压力的下降而减少的特性为主要依据。也就是，吸附剂在压力下吸附杂质，放出产品；在低压下脱附杂质并借助气提再生吸附剂，从而实现循环净化操作。

2. 工艺流程

试验装置包括以下主要操作单元：

1) 催化裂化干气脱硫化氢。

2) 柴油吸收法脱除部分烃类。

3) 变压吸附提纯氢。

自催化裂化装置来的催化裂化干气，经碱洗脱除硫化氢和部分二氧化碳后，用压缩机升压至所需操作压力，再由变压吸收法脱除部分烃类后，进入变压吸收器底部。试验装置采用四床一次均压和四床二次均压流程。四床一次均压时，每个吸附床在一个循环周期内经历：吸附、均压、顺放、逆放、冲洗、一充、加压七个程序；四床二次均压则需九个程序完成一次循环操作。如图1，2所示。两个程序都进行了试验。

3. 主要设备

1) 试验装置的全部塔器都用碳钢制作。吸附器尺寸为 $\phi 159 \times 2000mm$ 及 $\phi 159 \times 3000mm$ 两种。两端各有特殊的气体分配装置。

2) 装置所用自动阀是我厂加工的直接作用式气缸阀。气密性、可靠性以及同步性可以满足要求。阀门切换由气动程序控制器实现，可以完成工艺操作程序转换。

3) 试验装置设置2台氢气在线仪表，用于监视成品氢气和吸附器中部氢纯度。有2台煤气表分别计量产品氢和排放气流量。另外加设1台 $6m^3$ 浮顶罐，用于测定排放

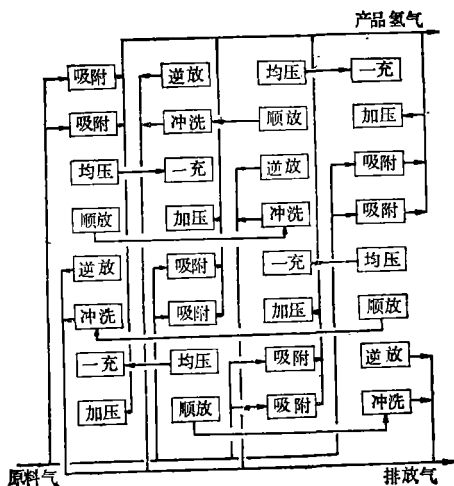


图1 四床一次均压程序图

气体积并在此采样进行组成分析，由此进行物料计算。

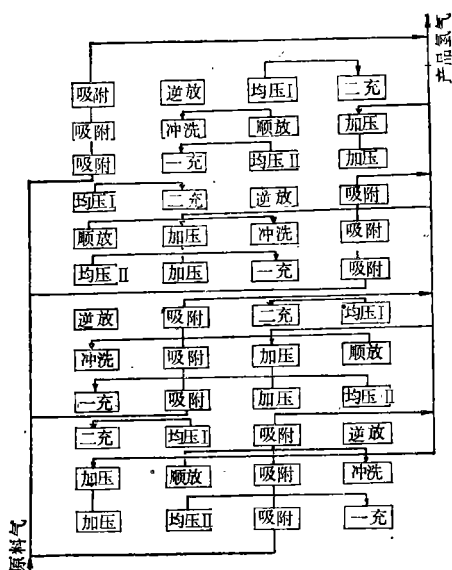


图 2 四床二次均压程序图

三、原料气状况及预处理

催化裂化干气由管道送入试验装置，其组成和供气压力由催化裂化装置操作情况决定。表 1 是几组原料气组成。

表 1 催化裂化干气组成 (V %)

时间	H ₂	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	>C ₂
元月19日	45.17	6.63	18.54	13.45	9.66	4.8	1.05	28.96
5月29日	27.4	12.83	31.85	17.93	3.29	3.52	1.79	26.53
11月2日	11.96	12.21	40.35	21.29	5.33	4.82	2.41	33.85

催化裂化干气中，除含有25%以上>C₂烃外，还有O₂0.3—0.4%，CO₂0.5%，H₂S 0.33—0.4%，以及饱和水蒸气。

1. 催化裂化干气酸性气脱除

H₂S影响吸附剂分离能力的有毒气体，必须尽可能去除。经二级碱液洗涤可以脱去99.95%，这样就能保证吸附剂长周期完全进行。

2. 催化裂化干气变压吸收法脱>C₂烃

原料气中大量存在>C₂烃（见表 1）可以使用柴油变压吸收法部分去除，以提高变压吸收装置的处理能力。

由表 2 得知：催化裂化干气经柴油吸收后>C₂烃含量大幅度下降，脱除能力一般高于70%，效果较好。这将减轻变压吸附装置负荷。

表 2 柴油吸收脱>C₂烃

试验号	主要工艺条件			催化裂化干气中>C ₂ 烃		脱烃气中残留的>C ₂ 烃	
	干气进料(m ³ /h)	压力(MPa)	温度(°C)	含量(V%)	流量(m ³ /h)	含量(V%)	流量(m ³ /h)
1552	15.94	1.16	41	29.43	4.69	12.54	1.27
1857	15.63	1.17	25	40.01	6.25	11.95	0.91
1876	11.26	1.14	24	25.58	2.88	9.45	0.79

注：① 柴油循环量1m³/h。② 解吸气放空压力8kPa。

四、变压吸附提氢试验

经过预处理的原料气通过气缸阀进入吸附器，杂质被吸附剂吸附，氢气从塔顶进入成品罐，排放气（包括逆放气和冲洗气）去火炬。

1. 工艺条件选择试验

吸附器使用D₃型吸附剂，经1058h长期考察，始终保持较高的分离效率，产品氢气纯度可达98.5V%以上，收率一般为50—65%。试验表明：

1) 当吸附器容积、循环周期、操作压力固定时，装置处理能力取决于吸附剂有效吸附容量。D₃吸附剂的有效吸附容量是0.02—0.03Nm³/kg。

2) 顺放压差（均压终了与顺放终了的压力差）调节是控制传质带在床层中往复运动但又不向两端穿透的主要操作条件，它将影响质量和收率，必须严格控制。顺放压差（冲洗气量）过大，将引起顺放塔向前穿透，影响产品质量，同时由于被冲洗塔的传

质带推出进料气入口,虽然吸附剂得到极好再生,但收率低。顺放压差过小,则由于床层冲洗不干净,也影响产品质量。

3) 吸附压力试验在1—1.6MPa进行,没有发现对收率和质量有太大的影响。

2. 中型长周期运转试验

1) 操作条件

(1) 采用D₃型吸附剂。

(2) 吸附操作压力1.2MPa。

(3) 解吸再生压力8—10kPa。

(4) 顺放压差150kPa。

(5) 循环周期12min。其中四床一次均压时为吸附3min,均压70s,顺放110s;四床二次均压时吸附3min,其余各1min。

(6) 变压吸附装置在保证产品氢纯度高于98.5%情况下满负荷运行,处理量由进料气中杂质含量决定,一般不超过12Nm³/h。

2) 试验结果

由表3看出:

(1) 进料气中氢浓度提高,氢气回收

表3 中型试验数据

均压方式	试验号	变压吸附进料				产品氢气	
		流量 (m ³ /h)	H ₂ (V%)	N ₂ +C ₁ (V%)	>C ₂ (V%)	纯度 (%)	收率 (%)
四床一次均压	1241	12.04	46.66	41.78	10.53	97	70.8
	1338	10.2	47.9	41.4	9.75	99	66
	1858	7.97	23.72	—	—	98	55
四床二次均压	1586	9.9	28.18	57.94	13.14	99.2	61.1
	1598	9.7	26.78	59.00	13.46	97	66.5
	1739	7.36	24.16	61.01	23.95	98	59

率增加;所需产品氢纯度越高,氢气回收率则降低。

(2) 在处理量和进料气中氢浓度相似的情况下,采用四床二次均压程序比四床一次均压程序可以提高回收率4—5%。

3) 吸附剂再生

变压吸附正常运行决定于吸附剂的有效再生。如果吸附剂不能在逆放和冲洗条件下使吸附的杂质脱附出去,即不能保持有效吸附容量,装置将无法运转。D₃吸附剂的再生状况列于表4。

表4 吸附剂解吸

试验号	解吸气(m ³ /h)	进 料 气 组 成 (V%)							
		H ₂	C ₂	C ₃	C ₃	C ₄	C ₄	C ₅	>C ₂
469	7.75	36.71	12.27	0.10	0.54	0.18	0.21	0.03	13.33
1552	8.01	37.47	9.76	0.64	2.44	0.59	1.02	0.19	14.64
1554	6.62	38.63	9.92	0.29	1.61	0.35	0.51	0.16	12.54

试验号	解 吸 气 组 成 (V%)								产品氢纯度 (%)
	H ₂	C ₂	C ₃	C ₃	C ₄	C ₄	C ₅	>C ₂	
469	18.04	16.95	0.18	0.81	0.30	0.38	0.04	18.66	98.5
1552	19.43	11.50	0.63	2.62	0.63	1.11	0.20	16.69	98.9
1554	19.43	13.55	0.45	2.37	0.49	0.75	0.25	17.86	98.7

注:表中其余部分为甲烷、N₂等杂质。

表4说明: 变压吸附进料气中,无论是饱和烃还是烯烃都可以在逆放及冲洗条件下全部解吸出去,保持吸附剂的有效吸附容量。

另外,还作了装置故障引起吸附剂床层严重污染机遇的考察。试验中曾经出现过几

次由于程序控制失控引起床层穿透,产品氢气组成与原料气组成相同,而修复正常运行后又可使产品纯度恢复到99%以上。这说明我们采用的吸附剂以及床层结构满足了催化裂化干气提氢和装置事故处理的要求。

4) 吸附器动态分析

(1) 在一个吸附器顶部安装一台氢气浓度表, 监视该吸附器从充压至顺放这段时间的氢纯度, 结果如下:

一充、二充时氢纯度都出现一个下降倒峰, 这就是说均压塔中的杂质气已经向吸附器顶部突破, 四塔二次均压程序比四塔一次均压程序更严重, 但都没有危及产品质量, 这是因为随后进行的加压将由产品氢气将吸附前沿到预定位置。

(2) 在吸附器中部安装一台氢气浓度表, 测定四个塔在吸附阶段的氢气纯度。由此得到的记录与成品氢气浓度的波动有对应关系。在操作平稳时, 一充和二充气流可以使吸附前沿到达的下行位置固定, 从而保证产品氢气质量稳定。但是如果由于某种原因(如进料增量波动)使均压和顺放的杂质前峰向上突破过多, 将使一充和二充及加压气流不能把杂质推到预定位置, 就会导致在吸附产氢程序时杂质过早由成品线排出, 影响产品质量。使用本装置及其吸附剂, 在吸附終了时, 中段氢纯度为60%时, 尚能保证产品纯度为99%。

五、技术经济问题

关于变压吸附提纯氢气的经济分析已有

很多报道, 多数认为当原料气含氢量高于30%时是合算的。从催化裂化干气中回收氢气, 还需要考虑以下三个因素。

第一, 催化裂化装置设备状况。如果干气排放压力较大, 吸收单元操作效果较好, 变压吸附系统则不需要加压和预脱 C_2 烃, 效益较高。

第二, 从综合利用催化裂化干气出发, 脱除硫化氢是必要的, 所以要在变压吸附前增加一套脱硫预处理装置。

第三, 变压吸附装置本身操作费用较低, 产品氢气质量较高, 所以作为废氢回收利用和降低加氢装置系统压力, 节省投资显然具有经济价值。

六、小 结

1. D_3 吸附剂的变压吸附装置适用于从催化裂化干气中提纯氢气。产品氢气纯度大于98.5%, 氢气回收率一般为50—65%。

2. 采用四床二次均压可以提高回收率4—5%。

3. 变压吸附提氢气工艺设备简单, 消耗较少, 产品质量好。在原料气含氢量高于30%的条件下, 具有推广应用价值。

90号(M3)甲醇车用汽油在济南通过鉴定

山东省科委于1987年7月16日至17日在济南召开90号(M3)甲醇车用汽油技术鉴定会。中国石油化工总公司和山东省下属的28个单位的代表出席了会议。

齐鲁石油化工公司炼油厂于1986年1月开始研制的90号(M3)甲醇车用汽油以催化裂化汽油为基础油, 二甲苯为助溶剂; 产品在15℃条件下含水500ppm不分层; 满足各种进口汽车和国产汽车塑料件和橡胶件的相容性要求; 对机油使用无异常影响。1986年8月进行了工业放大试验, 试产产品1200t,

分别在山东潍坊、淄博、青岛进行实际试用, 并由石油化工科学研究院、北京内燃机总厂共同进行了发动机台架性能测定。

与会代表听取了十个鉴定材料的介绍, 经过充分讨论认为: 由齐鲁石化公司炼油厂开发的90号(M3)甲醇车用汽油调合性能稳定; 产品符合GB484-86 90号车用汽油的规格指标; 工艺成熟; 发动机台架试验及实际试用证明, 动力性、经济性、排放性和90号普通烃类车用汽油相当; 经济效益良好; 可以批量生产, 投放市场。会议建议应开发多种助溶剂。同时, 进一步考察它对不同车型、在不同气温条件下的适应性。

[冯湘生]