

采用吸附技术回收甲乙酮装置尾气中的氢气

秦洋, 曹汉中, 吴双九

(泰州石油化工有限公司, 江苏泰州 225300)

摘要: 针对泰州石化公司甲乙酮装置尾气的组成特点, 采用前冷却、吸附流程回收其中的氢气。通过冷却脱除尾气中夹带的液体和部分高碳醇; 采用三塔吸附操作, 在常温下脱除尾气中甲乙酮、仲丁醇及 C₄ 组分, 高温下使吸附剂再生。装置标定结果表明, 氢气的体积分数达到 99.99%, 回收率高达 93.75%。

关键词: 吸附 甲乙酮尾气 氢气 净化

中图分类号: TQ028.1 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)03-0215-04

泰州石油化工有限公司(简称泰州石化公司) 30 kt/a 甲乙酮装置采用正丁烯水合法生产仲丁醇, 仲丁醇气相脱氢制甲乙酮^[1], 副产富氢尾气 144 kg/h。尾气中含有大量的氢气和少量的甲乙酮、仲丁醇、丁烯和碳八酮等, 其质量分数分别约为 72%、1.94%、7.21%、14.13%、4.72%。在现有生产过程中, 除一部分循环使用外, 由于氢气中含有甲乙酮和仲丁醇, 不能直接作为加氢装置原料^[2]。大部分尾气送火炬烧掉, 浪费大量氢气, 给企业造成经济损失。为了回收甲乙酮装置尾气中的氢气, 泰州石化公司采用中国石油大学(北京)开发的干法氢气净化工艺和吸附剂^[3], 建成了 1 套氢气吸附回收装置, 回收尾气中的氢气。生产实践表明, 吸附剂的操作工艺简便, 精脱甲乙酮和仲丁醇效果很好, 甲乙酮尾气中氢气得以回收利用, 达到了设计效果。

1 干法氢气净化技术的工艺特点

干法氢气净化技术是在吸附理论上发展起来的, 沿袭了吸附技术的优势, 同时氢气吸附剂具有独特的性能, 使此项技术在工业应用中体现出如下工艺特点。

1.1 工艺流程简单

虽然干法净化装置的原料气中杂质组成复杂, 但其工艺流程却比较简单, 可分成 3 部分: 预净化工序、脱仲丁醇及甲乙酮工序、再生工序。

1.2 吸附剂的有效再生

吸附剂的再生是干法氢气净化技术的一大特

点和优势, 再生工艺是依据甲乙酮、仲丁醇物理性质和吸附剂的吸附特点而设计的。吸附剂的再生是采用过热蒸汽直接对吸附剂加热升温的方式, 简单有效。在再生过程中吸附剂的温度应高于 180 ℃, 这样才能使吸附剂中的甲乙酮、仲丁醇完全汽化。随着蒸汽的流动将甲乙酮、仲丁醇带出吸附塔器, 使吸附剂再生完全。

1.3 操作成本低

在正常操作过程中, 只需定时取样分析净化气中的甲乙酮、仲丁醇含量, 不需做其他工作, 也无其他公用工程消耗, 因此本装置不用设专职人员进行监控。

2 工艺原理、流程及产品规格

2.1 工艺原理

采用变温变压吸附工艺, 其原理是: 吸附剂在常温下选择性地吸附尾气中的甲乙酮、仲丁醇、C₄ 等杂质, 净化后氢气从气相中排出, 尾气得到净化。在高温下使吸附剂吸附杂质解吸, 吸附剂得到再生。

2.2 工艺流程

压力(G) 约 0.03 MPa、温度 10 ℃ 的来自甲乙酮装置的富氢尾气, 经压缩机压缩后压力(G) 约为 2.40 MPa, 经盐冷至 5 ℃, 分离出大部分重组

收稿日期: 2011-06-23; 修回日期: 2011-08-22。

作者简介: 秦洋(1976—), 经济师。毕业于南开大学经济管理专业, 从事石油化工生产和技术管理工作。电话: 0523-86190096。

分,气相送入吸附塔。共有 3 台吸附塔,吸附塔内均装有吸附剂。采用固定床吸附器,根据变温吸附/解吸基本原理,原料氢气经过吸附塔时,由于吸附剂对氢气和其他组分如甲乙酮、仲丁醇等杂质的吸附比不同,杂质被吸附于吸附剂内,从而达到提纯氢气的目的。

正常生产情况下,吸附塔两开一备,来自氢气分离罐的含氢尾气自第一吸附塔顶部进入,自底部排出,再自第二吸附塔顶部进入,自底部排出,即产出高纯度氢气,经出料管线送出界区。根据取自 2 个吸附塔串联中间管线位置的采样口分析结果,认为第一吸附塔床层已穿透或接近穿透时,即进行切换。将备用吸附塔切入,将第一吸附塔切出,并以原第二吸附塔作为新的第一吸附塔,新切入的吸附塔作为新的第二吸附塔,二者串联操作。

进行吸附塔切换时,首先对备用吸附塔用氮气吹扫 30 min 以上,再将其切换至吸附流程,将需再生吸附塔切换出来,然后对切换出的吸附塔进行再生。蒸汽先经减压阀减压(A)至 0.2 MPa,自塔顶部通入吸附塔,温度逐渐上升,蒸汽凝液和自吸附剂中解吸出的甲乙酮等组分通过吸附塔底部排出。蒸汽流量控制在 400 ~ 800 kg/h。随着解吸的进行,床层温度逐渐上升,升至 102 °C 左右持续一段时间,然后床层温度将升至 180 ~ 200 °C。通过分析解吸气中甲乙酮含量,确定解吸完成。解吸气送入解吸气冷却器采用循环冷却水进行冷却,冷却温度控制在 45 °C 以下。冷却后气液相均通入废水罐内。废水罐内通有工艺水和暂存的回收废水,部分未冷凝的气体在废水罐内洗涤被水进一步吸收,未凝气自放空管高空排放。解吸废水中含有水、甲乙酮、仲丁醇等,通过自流进入界区外的甲乙酮装置地槽,以回收利用。

再生完成后,需对吸附塔及管线进行干燥。来自界区外的氮气首先经氮气加热器加热,采用低压蒸汽加热至 120 ~ 150 °C,再经减压阀减压(A)至 0.2 MPa 后,自底部通入吸附塔。塔内解吸后残留水蒸汽、仲丁醇等杂质经热氮气吹扫干燥带出。氮气流量控制在 400 ~ 700 m³/h。通过分析干燥产生废气中的水含量确定干燥完成。吸附塔内操作压力(A) 0.2 MPa,操作温度为 142 ~ 150 °C。干燥产生的气体同样送入解吸气冷却器采用循环冷却水进行冷却,冷却温度控制在 45 °C

以下。冷却后气液相亦通入废水罐内。未凝气自放空管高空排放。废水通过自流或氮压送入界区外的甲乙酮装置地槽。具体工艺流程如图 1 所示。

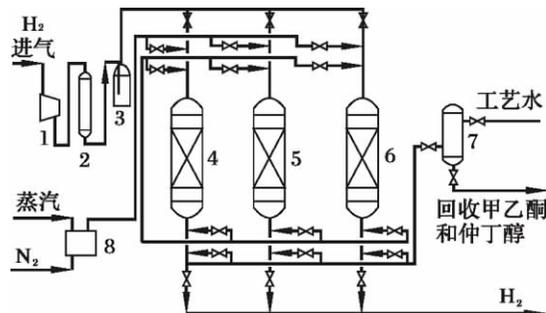


图 1 氢气回收装置流程示意

1—压缩机; 2—冷却器; 3—氢气分离罐; 4, 5, 6—吸附塔; 7—回收塔; 8—换热器

2.3 设计采用原料及产品参数 原料及产品参数列于表 1。

表 1 原料及产品参数

项目	原料气(w), %	产品氢气(φ), %
氢气	72	≥99.99
甲乙酮	1.94	≤100 × 10 ⁻⁶
仲丁醇	7.21	≤100 × 10 ⁻⁶
丁烯	14.13	≤100 × 10 ⁻⁶
碳八酮	4.72	
压力(G) /MPa	0.03	2.35
温度/°C	10	0 ~ 10
流量/(kg · h ⁻¹)	144	144

3 吸附剂的性质、装填及使用条件

3.1 吸附剂的性质

QMS-01 吸附剂的物理性质见表 2。

表 2 吸附剂的物理性质

项目	参数
粒度/mm	φ3 × 5 ~ 10
强度/(N · cm ⁻¹)	≥60
堆密度/(kg · L ⁻¹)	0.55 ~ 0.65
比表面积/(m ² · g ⁻¹)	631.7
孔隙/(mL · g ⁻¹)	0.321

3.2 吸附剂的装填方式

在装填吸附剂之前,净化塔应吹扫干净,塔底用固体隔栅支撑,同时要放上合适的惰性材料以

防止吸附剂堵塞支撑板上的孔。在隔栅上铺上30 cm 厚的 $\phi 10$ mm 左右的瓷球,瓷球上面再铺上一层孔眼在2 mm 左右的不锈钢丝网,将吸附剂装入净化塔。在吸附剂上部按与底部相反的顺序放置瓷球、惰性材料、固体隔栅。

3.3 吸附剂的使用条件

吸附剂的使用条件见表3。

表3 吸附剂的使用条件

使用条件	控制指标	设计指标
温度/ $^{\circ}\text{C}$	5~10	0~10
压力(G)/MPa	2.4	2.45
气空速(单塔)/ h^{-1}	90	

在2.4 MPa 的操作压力(G) 下的富氢尾气由反应器顶部进入,经过吸附剂床层,由净化塔底部流出。富氢尾气中含有的微量甲乙酮、仲丁醇、碳四烯烃被吸附在吸附剂中,产出高纯度的氢气。

3.4 主要设备和吸附剂的装填情况

本净化工艺流程中所使用的主要设备的材质都是CS,规格列于表4。3个吸附塔装填的吸附剂QMS-01 皆为 18 m^3 ,吸附剂床层高径比皆为2.9。

表4 主要设备和吸附剂装填情况

名称	规格/mm
第一吸附塔	$\phi 2\ 000 \times 11\ 000$
第二吸附塔	$\phi 2\ 000 \times 11\ 000$
第三吸附塔	$\phi 2\ 000 \times 11\ 000$
气液分离罐	$\phi 1\ 600 \times 5\ 000$
废水罐	$\phi 1\ 600 \times 3\ 600$
氢气冷却器	$\phi 400 \times 2\ 000$
氮气加热器	$\phi 400 \times 2\ 000$

4 工业应用效果

4.1 新鲜吸附剂使用效果

开工前系统用氮气吹扫干净和置换空气,当气体中 O_2 含量小于0.5% 时,认为置换合格,系统投入运行。自2004年6月5日净化装置投运以来,由于操作简便,工艺指标易于控制。在吸附塔入口甲乙酮体积分数为 $1\ 000 \times 10^{-6} \sim 2\ 000 \times 10^{-6}$ 、仲丁醇体积分数为 $1\ 000 \times 10^{-6} \sim 2\ 000 \times 10^{-6}$ 下,出口甲乙酮体积分数小于 1×10^{-6} 、仲丁醇体积分数小于 1×10^{-6} ,完全达到精脱的目的。到第一吸附塔甲乙酮大于 100×10^{-6} 时,运行了

16 d,详细数据见表5。

表5 2004年6月净化后氢气中甲乙酮和仲丁醇分析数据

时间	φ (甲乙酮)	φ (仲丁醇)	φ (丁烯)
06-05	1	<1	<1
06-07	<1	<1	<1
06-09	<1	<1	<1
06-11	<1	<1	<1
06-12	<1	<1	<1
06-14	<1	<1	<1
06-15	<1	<1	<1
06-16	<1	<1	<1
06-20	<1	<1	<1
06-21	494(第1塔穿透)	<1	<1

表5数据表明,吸附剂表现出优良的活性,具有较高的吸附甲乙酮、仲丁醇容量,由于精脱甲乙酮和仲丁醇效果好,氢气净化度高,因此可完全用于下游装置。从糠醛加氢催化剂使用结果看,完全达到了糠醛加氢催化剂的使用要求,同时甲乙酮尾气不再排空,消除了不安全隐患。

4.2 吸附剂再生后活性

经过热蒸汽再生的吸附剂重新投入使用。经吸附剂后氢气中甲乙酮与仲丁醇含量均小于 1×10^{-6} ,其脱除甲乙酮和仲丁醇的性能明显优于新鲜吸附剂,其原因是由于新鲜吸附剂使用前暴露于空气中,吸附了空气中的水分,因而其再生周期较短。

5 经济效益

泰州石化公司甲乙酮装置氢气回收装置将氢气提纯后回收使用,减少了氢气排放损耗,平均处理量为 $1\ 600\text{ m}^3/\text{h}$,回收率为93.75%,氢气的纯度为99.99% 以上,可产氢气 $1\ 500\text{ m}^3/\text{h}$,年操作时间按8 000 h 计算,每年可净化氢气 $1.2 \times 10^7\text{ m}^3$ 。氢气的价格按0.8元/ m^3 计算,每年的直接经济效益为960万元,扣除压缩耗能以及蒸汽消耗等操作费用,每年可以产生的利润约930万元。该装置投资为1 200万元,15.5个月即可收回投资。

6 结论

(1) 采用吸附技术可以回收甲乙酮装置尾气

中的氢气。该技术工艺简单,设备的体积较小,占地面积小,操作十分简便,很少需要维护;能耗较低,无污染,具有推广价值。

(2) 采用吸附技术回收甲乙酮装置尾气中的氢气,氢气的纯度可达到 99.99%,回收率高达 93.75%。吸附剂使用寿命长,且容易再生。

(3) 本吸附工艺运行比较稳定,对原料气适应能力较强,产品完全能够满足下游装置对氢气的需要。

参考文献

[1] 关颖. 甲乙酮生产技术进展[J]. 石油化工, 1996, 25(1): 49-55.

[2] 丛树辉. 甲乙酮装置产氢在半再生重整装置开工过程中的应用[J]. 炼油技术与工程, 2008, 38(11): 19-21.

[3] 周广林, 周红军, 孔海燕, 等. 吸附法脱除甲乙酮装置尾气中甲乙酮和仲丁醇[J]. 天然气化工, 2004, 29(1): 53-56.

RECOVERY OF HYDROGEN FROM TAIL GAS OF METHYL ETHYL KETONE DEVICE BY ABSORPTION TECHNOLOGY

Qin Yang, Cao Hanzhong, Wu Shuangjiu

(Taizhou Petrochemical Co. Ltd., Taizhou Jiangsu 225300)

Abstract: According to the composition of tail gas in methyl ethyl ketone device, hydrogen was recovered by cooling process before absorption recovery. Liquid and part of higher alcohols were removed from tail-gas in cooling system. methyl ethyl ketone, sec-butyl alcohol and C₄ components were removed with three absorption towers at room temperature, while adsorbent was regenerated at high temperature. The volume fraction and recovery rate of product hydrogen reached 99.99% and 93.75%, respectively.

Key words: adsorption; MEK tail-gas; hydrogen; purification

生物基可降解单体丙二醇项目通过鉴定

中国石化上海工程公司与抚顺石油化工研究院联合承担的中国石化科技开发项目——年处理甘油 200 t 发酵生产 1,3-丙二醇中试技术,日前通过中国石化科技部组织的技术鉴定。

通过近 4 年研发,该项目已取得具有自主知识产权的高产菌株,确定了包括发酵、代谢调控、分离提取及产品精制在内的完整工艺,整套工艺技术指标达到国内领先和国际先进水平。项目单位开发建设的年产 200 t 甘油的中试装置已投入运行,中试产品性能指标满足聚合工艺要求,聚合得到的 PTT 切片产品质量与进口相当。

巴陵石化溶聚丁苯胶试产成功

巴陵石化合成橡胶事业部日前在中试装置上成功试生产出 4.32 t 溶聚丁苯橡胶(SSBR)新产品。产品各项指标均达到国外同类产品的质量,下游用户试用后给予充分肯定。

SSBR 因具有耐磨性、耐曲挠、耐低温性及动态性能,主要用于轮胎的胎面、胎体和胎侧等。另外,由于 SSBR 具有触感好、耐候性好、回弹性好以及永久变形小等优点,可用于制作雨衣、毡布、风衣及气垫床等,还可制作发泡均匀、结构致密的海绵材料。新研发的 SSBR 兼具低滚动阻力和良好的抗湿滑性与耐磨性,能满足轮胎生产技术进步的要求,适用于制造高性能汽车轮胎。

据介绍,SSBR 是丁二烯和苯乙烯在烃类溶剂中采用有机锂引发阴离子聚合而制得的共聚物。随着轮胎子午化的普及,近年来该橡胶在国外发展较快。在美国,目前 80% 以上的轿车轮胎胎面中使用 SSBR,日本及西欧地区的轮胎生产商也在轿车轮胎胎面中较大比例地使用 SSBR。

(本刊摘编)