

乙烯急冷-延迟焦化集成节能流程

曹新波, 汤志刚, 段占庭, 袁乃驹

(清华大学化工系, 北京 100084)

摘要: 提出了一种新的高温气体余热回收方法—利用余热作为吸热化学反应的热源, 使余热物理焓转化为反应产物所增加的化学焓。作为实例, 提出了利用延迟焦化反应回收乙烯裂解气余热的新工艺—乙烯急冷-延迟焦化集成节能流程。结果表明, 对于产 60 kt/a 乙烯的单台裂解炉, 可配套处理量为 880 kt/a 的延迟焦化装置, 并使裂解气急冷过程的焓回收率由 64.0% 提高到 74.4%。该工艺具有设备投资低、稳定运行周期长等优点。

关键词: 余热; 节能焓; 化学焓; 乙烯急冷; 延迟焦化

中图分类号: TK11⁺5; TE09

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2006)02-0267-05

1 前言

在化工、冶金、机械、电力等行业中, 高温气体余热是分布最广的余热资源, 往往数量大、品位高。充分地回收和利用这些余热对于降低过程的能耗具有重要意义。

通常高温气体余热的利用大致可分为两种途径^[1]: 一是作为热源使用, 二是转化为电力或动力使用。作为热源使用的方式很多, 如发生蒸汽、预热冷物料等, 这实际上是能量的降级利用, 除非与热阱能级相匹配, 实现逐级利用、按质用能, 否则焓损失必然很大。转化为电力或动力则是热能的升级利用, 焓效率通常较低, 其方式主要有高温烟气通过烟气轮机发电、利用废热锅炉产生高压蒸汽进入蒸汽轮机发电或将产生的蒸汽通过蒸汽透平转化为机械动力等。

本工作提出了一种新的高温气体余热回收方法—即利用高温气体的余热作为吸热化学反应的热源, 使余热物理焓转化为反应产物所增加的化学焓, 旨在减少余热回收过程的焓损失。并以乙烯裂解气的余热回收为例, 提出了乙烯急冷-延迟焦化集成节能流程。

2 物理焓转化为化学焓的原理与途径

高温气体(如乙烯裂解气)本身既含有物理焓(本工作主要指热量焓), 又含有化学焓, 但在余热回收过程中, 高温气体的组分由于没有发生化学变化, 因而其化学焓并没有发生变化, 可回收的只是其物理焓。

所谓物理焓转化为化学焓, 是指某一体系受热(吸收物理焓)后发生化学变化而增加了自身的化学焓, 这部分增加的化学焓是由供热介质的物理焓转化来的。

文献^[2,3]提出了利用热能与化学能相互转化来实现

热能输送, 其基本思路是利用可逆的化学反应进行热能的输送。在供热地点通过吸热反应使反应系吸收热量, 生成化学焓较高的生成系, 然后将该生成物输送到热消费场所, 进行逆向的放热反应, 放出热能, 使化学焓较高的生成系还原成(化学焓低的)反应系, 还原的反应系再输送回供热地点, 从而实现闭路循环。可以看出, 这里的反应系-生成系化学焓的变化实质上仍然是作为一种传热的载体。

与文献^[2,3]不同, 本工作提出的物理焓转化为化学焓的余热利用途径是利用不可逆的吸热化学反应, 在供热地点使反应系吸收热量(物理焓), 生成化学焓较高的生成系, 并将该生成系作为最终产品使用。

将高温气体的物理焓转化为相关产品的化学焓加以使用, 是一种新的高温气体余热回收方法。目前在国内外该领域内尚未见相关报道。

选择什么样的化学反应来回收高温气体的余热, 不仅要考虑反应产物的用途(即是否有市场), 而且还要遵循能级匹配的原则。如果反应温度与高温气体余热温度相差很大, 就会造成高品位余热的大材小用, 得不偿失。因此, 选择合适的化学反应是非常关键的。

3 物理焓转化为化学焓的案例分

乙烯裂解气是一种典型的高温气体, 在急冷过程中对其余热的回收对降低乙烯装置的能耗具有相当重要的意义。目前, 裂解气急冷通常采用废热锅炉发生高压蒸汽的方式回收高温余热。

3.1 裂解气急冷过程焓的分析

以轻柴油裂解为例, 乙烯裂解气急冷工艺过程^[4]如图 1 所示。轻柴油裂解炉出口的高温裂解气(约 800℃, 稀释蒸汽比 0.75)先经废热锅炉回收高品位热能富产超

高压蒸汽气(约 12 MPa), 冷至 530~550 °C, 然后在急冷器中用急冷油喷淋降温至 220~230 °C 左右后进入预分馏塔, 循环急冷油(约 200 °C)由预分馏塔塔釜采出后, 先作为发生稀释蒸汽的热源, 继续回收裂解气的余热, 经过冷却后的急冷油送到急冷器以喷淋高温裂解气. 通常每台裂解炉均单独设置一台废热锅炉, 然后将各台裂解炉经废热锅炉冷却后的裂解气集中送入一台急冷器中用急冷油喷淋冷却. 轻柴油裂解时, 大多在每台裂解炉单独设置急冷器, 经急冷油喷淋冷却后的裂解气再汇合于裂解气总管, 然后送入预分馏系统. 以下的分析计算是按照每台裂解炉单独设置急冷器来进行的.

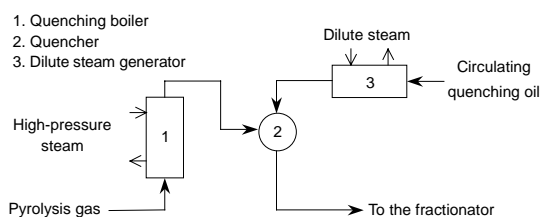


图1 乙烯急冷过程(轻柴油裂解)示意图

Fig.1 The quenching process of an ethylene unit (light diesel oil pyrolysis)

以单台产 60 kt/a 乙烯的轻柴油裂解炉为基准, 裂解炉出口裂解气(稀释蒸汽比 0.75)的状态及组成如表 1 所示.

废热锅炉的工艺参数计算结果见表 2, 系统焓平衡

表3 乙烯裂解气急冷过程焓平衡计算结果

Table 3 The exergy balance results of the pyrolysis gas quenching process

Item	Net supplied exergy ($\times 10^6$ kJ/h)	Recovered exergy ($\times 10^6$ kJ/h)	Exergy loss ($\times 10^6$ kJ/h)	Exergy recovery ratio (%)
Quenching boiler	26.47	19.27	7.20	72.8
Dilute stream generator	6.73	6.24	0.49	92.7
Quencher	6.66	0	6.66	0
Total	39.86	25.51	14.35	64.0

由表 3 可知, 废热锅炉的焓回收量占总焓回收量的 75.5%, 其焓回收率为 72.8%. 稀释蒸汽发生器虽然焓回收率很高, 但由于温位较低, 焓回收量不大. 急冷器中由于两股温差很大的物流直接混合, 焓损失很大, 直接影响到系统的总焓回收率(仅为 64.0%).

总体来说, 乙烯急冷过程的焓回收率并不高, 说明废热锅炉、急冷油循环发生稀释蒸汽的工艺对乙烯裂解气余热的回收效果一般.

同时, 这种工艺还有显而易见的缺点. 首先, 为防止结焦, 废热锅炉的能量(焓)回收量受裂解气露点的限制. 裂解原料越重, 裂解气露点越高, 废热锅炉出口温度越高, 能量(焓)回收量就越少. 其次, 废热锅炉是在高温、高压下操作, 操作条件十分苛刻, 对设备材质要

的计算结果见表 3. 表 3 中净供入焓指供热物流进、出设备的焓差, 回收焓指取热物流进、出设备的焓差, 对于急冷器来说, 是两股物流的直接混合, 净供入焓指的是进急冷器两股物流焓之和减去出急冷器混合物流的焓, 在急冷过程中全部损失了.

表1 裂解炉出口裂解气的状态及组成

Table 1 Thermal conditions and components of the pyrolysis gas at the pyrolyzer outlet

Parameter	Value	Parameter	Value
Flowrate (t/h)	49.35	C_3^0	0.11
Temperature (°C)	800	$C_4^=$	2.51
Absolute pressure (MPa)	0.20	$C_4^=$	2.02
Component (% , ω)		C_4^0	0.07
H_2O	42.86	C_5	2.07
H_2	0.42	C_6-C_8NA	0.51
CH_4	7.02	Benzene	3.12
C_2H_2	0.33	Toluene	1.86
C_2H_4	15.20	Ebenzene+Xylene	0.66
C_2H_6	2.09	Styrene	0.44
$C_3^=+C_3^=$	0.69	$C_9 \sim 204$ °C	1.51
$C_3^=$	7.86	204 °C~	8.65

表2 废热锅炉工艺参数计算结果

Table 2 The results of process parameters in the quenching boiler

Parameter	Steam side	Pyrolysis gas side
Flowrate (t/h)	26.75	49.35
Inlet temperature (°C)	324.6	800
Outlet temperature (°C)	324.6	545
Inlet absolute pressure (MPa)	12	0.20
Outlet absolute pressure (MPa)	12	0.18
Heat duty ($\times 10^6$ kJ/h)	37.30	37.30

求极高, 投资很大. 而且, 受设备的限制, 发生蒸汽的品位也会受到限制, 因而影响焓回收量. 第三, 急冷油由于受到粘度的限制, 预分馏塔塔釜温度不能太高, 这不仅会增大急冷油循环量, 而且会增大稀释蒸汽发生器的换热面积, 从而增大投资.

3.2 延迟焦化过程简介

延迟焦化是重要的渣油转化工艺, 其工艺流程如图 2 所示^[5,6]. 焦化原料油经预热后进入焦化主分馏塔底部的缓冲段, 在塔底与循环油混合后送入加热炉, 被迅速加热到约 500 °C, 然后进入处于生焦过程的焦炭塔中, 在焦炭塔中利用自身带来的热量发生裂化、缩合等一系列反应, 转化为轻质油气和焦炭, 全部油气从焦炭塔顶部逸出并进入主分馏塔, 经分离得到焦化气体、汽油、

柴油和蜡油等产品。

在焦炭塔中进行的反应中, 裂化反应为强吸热反应, 缩合反应为放热反应, 综合结果是不可逆吸热反应。所需的热量全部由加热炉供给。

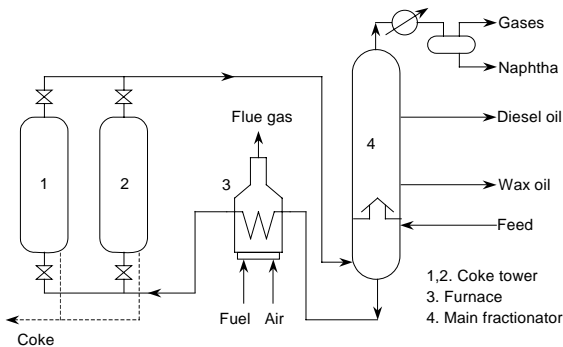


图 2 延迟焦化工艺流程

Fig.2 The delayed coking process

以减压渣油为焦化原料时, 延迟焦化过程的产品收率范围为 $(\omega)^{[7]}$: 气体 7%~10%, 汽油 8%~15%, 柴油 26%~36%, 蜡油 20%~30%, 焦炭 16%~23%。

Chen 等^[8]及吴亚勤等^[9]对延迟焦化装置进行了热力学分析。整个装置的烟效率仅有 36.1%, 其中加热炉的烟损失占整个装置烟损失的 77%, 是装置烟效率低的主要原因^[9]。这是由于燃料的化学能是高能级(能级接近 1), 在燃烧过程中转化为低质的热能, 烟损失很大。另外, 传热温差大、排烟温度高也是重要原因。因此, 提高装置烟效率的关键是减少加热炉的烟损。但由于燃烧本身的不可逆性以及为提高传热强度而采取较大的温差, 加热炉烟损失几乎是必然的。除非取消加热炉, 改用更合理的供热方式。

加热炉不仅烟效率低, 而且操作条件苛刻, 对设备材质要求很高。同时, 炉管内容易结焦, 必须定期清焦, 影响了装置的稳定运行。

3.3 乙烯急冷-延迟焦化集成节能流程

由上述分析可知, 乙烯急冷、延迟焦化虽然是成熟的工艺, 但仍存在许多需要解决的问题。

综合考虑乙烯急冷、延迟焦化工艺的特点, 本工作依据将物理烟转化为化学烟的余热回收思路, 选择焦化反应来回收乙烯裂解气的高温余热, 将二者有机地结合在一起, 提出了乙烯急冷-延迟焦化集成节能流程。

选择延迟焦化反应主要是基于以下两方面的考虑:

(1) 能级较为匹配。焦化反应需要的温度约 500℃, 与裂解气间的温差相对较小, 热源(裂解气)与热阱(焦化原料油)的能级较为匹配; (2) 可采用直接换热。裂解气与焦化原料油(减压渣油)的直接接触换热不会对各自的后续工段产生不利影响。与间接换热相比, 直接换热的传热

效果更好, 而且可以有效减少结焦。

3.3.1 集成节能流程

乙烯急冷-延迟焦化集成节能流程如图 3 所示。来自裂解炉的乙烯裂解气(约 800℃)与来自焦化分馏塔底的焦化原料油(约 340℃)在一个急冷塔中进行逆流直接接触换热, 焦化原料油被加热到约 500℃, 进入焦炭塔进行焦化反应并生成焦化产品—焦炭和焦化油气, 全部油气从焦炭塔顶部逸出(约 460℃)并进入焦化主分馏塔。乙烯裂解气在急冷塔中冷却到 380℃左右(其中高沸点的渣油被冷却下来进入焦化原料油), 然后进入急冷器由循环急冷油喷淋降温至 220~230℃后与急冷油混合进入预分馏塔, 循环急冷油仍作为发生稀释蒸汽的热源。

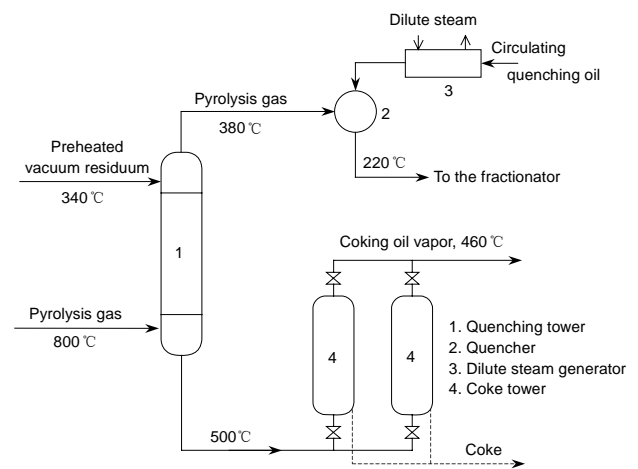


图 3 乙烯急冷-延迟焦化集成节能流程

Fig.3 An energy-saving process integrated by ethylene quenching section and delayed coking unit

比较图 3 与 1 可知, 对乙烯急冷, 急冷塔相当于废热锅炉。不同的是, 在废热锅炉中的换热方式是间接换热, 而且换热温差很大(裂解气 800℃→545℃, 高压水、蒸汽 324.6℃, 见表 2), 对数平均温差达到 332℃; 而急冷塔中的换热方式是直接换热, 且换热温差相对较小(裂解气 800℃→380℃, 焦化原料油 340℃→500℃), 对数平均温差为 129℃。而换热温差越小, 冷、热介质的能级就越匹配, 换热过程的烟损失就越小, 烟效率就越高。

比较图 3 与 2 可知, 对延迟焦化, 急冷塔相当于加热炉。不同的是, 加热炉要耗费高能级的燃料, 转化为低能级的热量, 烟损失很大; 而急冷塔中发生的是品位相差不大的热量转换, 烟损失相对较小。

从能量(烟)回收的角度来看, 焦炭塔中反应所需的热量是被加热到 500℃的焦化原料油自身带来的, 而加热焦化原料油到 500℃所需的热量是由乙烯裂解气的余热(物理烟)提供的, 因此焦化产物化学烟的增加实际上

是由乙烯裂解气的物理焓转化来的。

表4给出了急冷塔的物料平衡结果(忽略减压渣油可能的轻度裂化现象)。可知,对于单台产60 kt/a乙烯的轻柴油裂解炉,在该操作工况下,其裂解气的余热能够提供110 t/h(即880 kt/a)减压渣油延迟焦化所需的热量,即单台产60 kt/a乙烯的轻柴油裂解炉可配套处理量为880 kt/a的延迟焦化装置。

表4 急冷塔工艺参数计算结果

Table 4 The results of process parameters in the quenching tower

Parameter	Vacuum residuum side	Pyrolysis gas side
Inlet flowrate (t/h)	110.00	49.35
Outlet flowrate (t/h)	110.35	49.00
Inlet temperature (°C)	340	800
Outlet temperature (°C)	500	380

由表4还可看出,急冷塔中的直接换热使裂解气中有少许组分转移到了减压渣油中,这是因为裂解气出口温度(380°C)降到了其露点以下,于是高沸点的渣油组分冷凝下来进入减压渣油中,并成为焦化原料。

由上述分析可知,该流程具有以下优点:(1)乙烯裂解气与焦化原料油直接换热,不仅操作条件温和,对设备材质要求低,而且省去了延迟焦化的加热炉,设备投资低;(2)裂解气高沸点组分在急冷塔中冷却下来,减少了进入预分馏塔的重组分,可有效降低循环急冷油的粘度,提高预分馏塔塔釜温度,降低急冷油循环量,从而降低急冷循环动力消耗,减小稀释蒸汽发生器的换热面积;(3)裂解气冷却到露点以下,然后用急冷油喷淋冷却,可进一步降低急冷油循环量;(4)采用高温裂解气和渣油直接换热,不仅传热效果好,还可有效减少结焦,延长装置的稳定运行周期。

3.3.2 集成节能流程的焓分析

表5列出了急冷塔与焦炭塔的焓平衡计算结果。其中,急冷塔净供入焓为裂解气进、出急冷塔焓差。由于裂解气无化学变化,且高沸点组分冷凝的影响很小,可忽略不计,因而化学焓不变,则净供入焓等于裂解气的物理焓差,回收焓则为出、进急冷塔的减压渣油的物理焓差。焦炭塔中,净供入焓指的是焦化产物与进焦炭塔渣油的物理焓差,而回收焓则是焦化产物与进焦炭塔渣油的化学焓差,即反应焓。焓损失则是由反应的不可

逆造成的。

要准确计算反应焓,就需要分别计算焦化原料和产品的化学焓,但由于原料和产品的组成都十分复杂,不可能精确计算其化学焓,只能采用经验式如Rant式^[10]、信泽寅男式^[3]、Szargut式^[11]等来估算。但因原料和产品的化学焓都远大于反应焓,采用经验式估算化学焓时,很可能使计算出的反应焓严重偏离其实际值,从而失去焓分析的意义。因此,为保证焓分析的准确性,表5中的反应焓(即回收焓)直接采用了文献^[9]值。

表5 急冷塔与焦炭塔的焓平衡计算结果

Table 5 The exergy balance results of the quenching tower and the coke tower

Item	Value ($\times 10^6$ kJ/h)
Quenching tower	
Net supplied exergy	39.57
Recovered exergy	34.28
Exergy loss	5.29
Coke tower	
Net supplied exergy	14.50
Recovered exergy	10.60
Exergy loss	3.90
Total recovered exergy	30.38
Total exergy loss	9.19

由于焦炭塔中反应所需热量是渣油自身所带入的,因此焓回收过程可描述如下:渣油从急冷塔中回收的焓(物理焓)为 34.28×10^6 kJ/h,其中有 14.50×10^6 kJ/h在焦炭塔中转化为化学焓,并造成 3.90×10^6 kJ/h的焓损失。因此急冷塔和焦炭塔的总回收焓为 $34.28 - 3.90 = 30.38 \times 10^6$ kJ/h,其中化学焓为 10.60×10^6 kJ/h,物理焓为 19.78×10^6 kJ/h。

表6同时列出了裂解气经急冷塔后再经急冷器以及急冷油循环发生稀释蒸汽过程的焓平衡结果。对比表6与3可知,采用该集成流程取代废热锅炉可使乙烯裂解气急冷过程的焓回收率由64.0%提高到74.4%,节能效果显著。这说明将乙烯裂解气的高温余热作为延迟焦化的热源是合理的。综上所述,对于新建或扩建乙烯装置,通过良好的设计,将一台或几台裂解炉与延迟焦化配套生产,无疑是很有吸引力的。而对于已有乙烯装置,急冷工艺若改用该集成流程,则会影响到乙烯装置的蒸汽平衡,这时,就需要作出综合的经济评估。

表6 乙烯急冷-延迟焦化集成节能流程焓平衡计算结果

Table 6 The energy balance results of the integrated energy saving process of ethylene quenching and delayed coking

Item	Net supplied exergy ($\times 10^6$ kJ/h)	Recovered exergy ($\times 10^6$ kJ/h)	Exergy loss ($\times 10^6$ kJ/h)	Exergy recovery ratio (%)
Quenching tower and coke tower	39.57	30.38 ¹⁾	9.19	76.8
Dilute steam generator	2.99	2.77	0.22	92.6
Quencher	2.00	0	2.00	0
Total	44.56	33.15	11.41	74.4

Note: 1) Including physical exergy 19.78×10^6 kJ/h, and chemical exergy 10.60×10^6 kJ/h.

4 结论

高温气体余热在工业生产中分布十分广泛, 充分地回收和利用这些余热对于过程节能意义重大. 本工作提出的将余热物理焓转化为化学焓的方法是一种新的高温气体余热回收方法, 它是利用余热作为吸热化学反应的热源, 使余热物理焓转化为反应产物所增加的化学焓.

以乙烯裂解气急冷过程为例, 提出了利用延迟焦化反应回收乙烯裂解气余热的新工艺—乙烯急冷-延迟焦化集成节能流程. 物料、热量平衡结果表明, 对于产 60 kt/a 乙烯的单台裂解炉, 采用该工艺可配套处理量为 880 kt/a 的延迟焦化装置. 焓分析结果表明, 采用该工艺取代废热锅炉可使裂解气急冷过程的焓回收率由 64.0% 提高到 74.4%, 节能效果显著. 此外, 该工艺还具有设备投资低、稳定运行周期长等优点.

参考文献:

- [1] 董树屏, 李天铎. 热能转换及利用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1985. 129-155.
- [2] Yagi J, Akiyama T. Storage of Thermal Energy for Effective Use of Waste Heat from Industries [J]. J. Mater. Process. Technol., 1995, 48: 793-804.
- [3] 信泽寅男. 能源工程中焓的浅释 [M]. 朱明善, 译. 北京: 化学工业出版社, 1987. 247-251.
- [4] 陈滨. 乙烯工学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 176-194.
- [5] Diwoy R T. Continuous Residuum Coking by Delayed Coking Process [J]. Oil Gas J., 2002, 100(35): 130-132.
- [6] John D, Stewart M D, Phillips G. Residue Upgrading with Delayed Coking [J]. Hydrocarbon Eng., 2004, 9(11): 17-21.
- [7] 李春年. 渣油加工工艺 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002. 83-118.
- [8] Chen Q L, Yin Q H, Wang S P, et al. Energy-use Analysis and Improvement for Delayed Coking Units [J]. Energy, 2004, 29: 2225-2237.
- [9] 吴亚勤. 延迟焦化装置焓分析 [J]. 抚顺石油学院学报, 1995, 15(1): 15-17.
- [10] Govin O V, Diky V V, Kabo G J, et al. Evaluation of the Chemical Exergy of Fuels and Petroleum Fractions [J]. J. Therm. Anal. Calorim., 2000, 62: 123-133.
- [11] Stepanov V S. Chemical Energies and Exergies of Fuels [J]. Energy, 1995, 20: 235-242.

An Energy-saving Process Integrated by Ethylene Quenching Section and Delayed Coking Unit

CAO Xin-bo, TANG Zhi-gang, DUAN Zhan-ting, YUAN Nai-ju

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A new method involved in waste heat recovery of high temperature gas, using waste heat as the heat source of an endothermic reaction so as to transfer physical exergy of the waste heat into chemical exergy of the reaction products, was presented in this paper. As an example, a novel process, the energy-saving process integrated by ethylene quenching section and delayed coking unit, was introduced to recover waste heat of the ethylene pyrolysis gas by delayed coking reaction. The results indicated that a pyrolyzer with annual ethylene capacity of 60 kt can match a delayed coking unit with annual process capacity of 880 kt. And the exergy recovery rate of the quenching process can be increased from 64.0% to 74.4%. Besides, this integrated process will have the advantages of lower equipment investment, longer steady running period, etc.

Key words: waste heat; energy saving; chemical exergy; ethylene pyrolysis gas quenching; c