



分离轻烃的接替式间歇精馏技术

田兴国*

陈守库 刘春库

(大庆石油管理局勘探开发研究院)

(大庆石油管理局技术开发实业公司)

摘 要 本文介绍单塔双釜接替式间歇精馏装置,从轻烃中分离出丙烷、丁烷、或丙丁烷混合物及C₅、C₆等窄馏分或宽馏分的溶剂。该装置的特点是塔操作的间歇时间短,产品精度高,可适应原料组成和进料量的变化。该技术是轻烃深加工综合利用的一种有效方法。

主题词 轻烃回收 间歇精馏 丙丁烷 溶剂

目前,从油气田伴生气和原油稳定装置回收的轻烃大部分送往石油化工厂作为生产乙烯、丙烯、丁烯等有机单体的原料。还有部分分散回收的轻烃可以综合利用,如直接用作工业清洗剂,通过加入甲基叔丁基醚(MTBE)、醇类、四乙基铅等添加剂制成70号汽油或柴油^[1],经烷基异构化生产高辛烷值汽油^[2],或通过烷基芳构化生产苯、甲苯、二甲苯等有机合成原料^[3,4]。

在1988年建设的长庆油田马岭轻烃综合利用工程^[5],是轻烃经精馏生产溶剂油,采用的是四塔连续蒸馏技术。设计加工能力为10 000 t/a,生产出五种以上产品,投产一年来创造了较好的社会和经济效益。

当原料组成和进料量变化、供应量不保证、市场需求产品品种多、量少、纯度要求高的情况下,上述装置就很不适应,为此本文介绍一种单塔双釜接替式间歇精馏技术,可以满足上述条件要求和适应上述情况变化。

单塔双釜接替式间歇精馏

1. 轻烃的组成

轻烃在标准状态下为无色、稍有臭味、透明的液体。相对密度0.63~0.68,很容易挥发。它主要由C₂~C₁₂的链状饱和脂肪烃及其异构体所组成,还有少量的环烷烃、芳烃及微量有机硫化物,是多种组分的烃类混合物。烃类碳数重量组成大体如表1所示。

从表1中看出,C₃~C₈约占60%~90%,C₃以下C₁₀以上低于3%,正构烷烃约占40%~50%,

表1 轻烃碳数组成

碳数范围	C ₄ 以下	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀ 以上
重量组成 %	2~10	16~35	18~36	20~35	4~15	2~9	0~3
正构烷烃 沸点 °C	-0.5	36.5	68.7	98.4	125.7	150.7	174.0

C₂~C₇有32种现在已知结构的烃类化合物,有的单组分是重要的生物标记化合物。

2. 工艺流程

这套装置1990年底基本建成投产。设计年处理轻烃5 000 t,实际可达8 000~9 000 t。单组分C₃、C₄和C₅纯度可达97%。自1991年投产以来,生产的各种产品适应市场需求,取得了较好经济效益和社会效益。

工艺流程如图1所示。

原料由进口1泵入沉降脱水罐2,把无游离水轻烃打入原料储罐4或蒸馏釜5。东北冬季沉降罐要伴热。单塔双釜接替式间歇精馏技术:一座精馏塔配有两个蒸馏釜。A釜工作,B釜进料、预热、待工作;A釜蒸馏完毕,B釜立即接替工作;A釜再作准备,两个釜这样交替进行工作、准备,缩短了装置间歇时间,提高了设备单位时间利用率,可减少能耗,降低产品成本。釜的容积、填充塔的直径和高(塔板数)由处理原料的数量及分离精度来确定。塔内装有高效金属网波纹填料,填料层每m高相当于8~10

* 田兴国,男,高级工程师,1937年生;1963年大学毕业,先后从事过三次采油室内及现场和有机地球化学研究工作;1989年开始从事多种经营技术开发工作;发表过十多篇论文。地址:(163712)黑龙江省大庆市。电话:(0459)556030。

块理论塔板,每 m³ 填料的表面积达 700 m²,具有很高的分离效率。换热器 7 置于塔顶,物料连续自然回

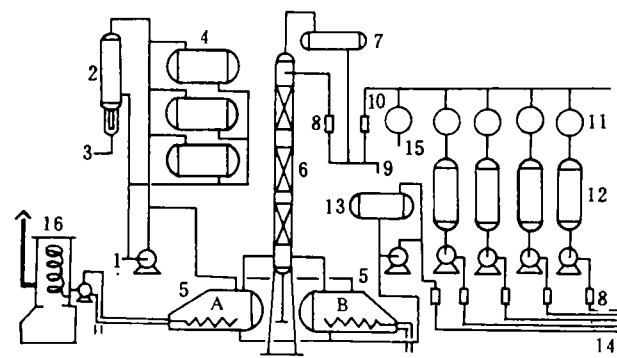


图 1 轻烃精馏工艺流程示意图

1. 原料入口; 2. 脱水罐; 3. 污水出口; 4. 原料储罐; 5. 蒸馏釜; 6. 精馏塔; 7. 换热器; 8. 流量计; 9. 取样口; 10. 过渡缓冲罐; 11. 成品计量缓冲罐; 12. 成品储罐; 13. 釜底液储罐; 14. 成品出口; 15. 过渡料回原料罐出口; 16. 热油炉

流。可用自控阀来调整回流比。生产过程中每种产品的质量均由填充柱气相色谱仪来监控。该仪器用样量少、分析速度快、精度高。馏出物首先进入过渡缓冲罐 10,当样品分析数据达到某产品质量标准时,馏出物进入成品计量缓冲罐 11、然而转入成品储罐 12。若该产品的质量标准和数量已接近下限时,馏出物返回过渡缓冲罐 10。调整温度和回流比令物料在塔系统内继续分离。计划生产的产品达到质量标准时,馏出物转入另一成品计量缓冲罐。其它馏出产品以此类推来收集。釜底残液打入储罐 13。

用导热油作为传热和加热介质能使升温和恒温平稳,产品分离精度可控制在±2℃范围内,不腐蚀设备,常压操作,有一次和二次仪表监控,生产安全可靠,操作灵活方便,适应能力强。

3. 低沸点组分的分离

这里轻烃中低沸点组分指:①乙烷,沸点-88.6℃,在轻烃中含量低于 0.1%,数量很少;②丙烷,沸点-42.1℃,③异丁烷,沸点-11.7℃;④正丁烷,沸点-0.5℃。这些低沸点组分又称液化石油气(LPG)。在轻烃精馏加工过程中,有时要求从 C₄ 以上组分中分出 C₃,从 C₃ 以上组分中分出 C₄,获取单一组分,实现上述要求通常在低温条件下进行。为避免使用昂贵的低温制冷系统,减少设备投资与能耗,采用高压精馏技术,增加系统压力,提高物料组

分沸点,使之在常温下能用 25℃水作为液化丙烷的冷却剂。应指出的是这种常温加压精馏技术不适用于分离甲烷、乙烷和氢气^[6]。

分离低沸点组分工艺条件如表 2。

表 2 分离低沸点组分的工艺条件

低沸点组分	压力 MPa	塔顶 温度 ℃	塔底 温度 ℃	回流比	理论 塔板数
从 C ₄ ⁺ 分出 C ₃	1.3	59	116~130	>7:1	>40
从 C ₅ ⁺ 分出 C ₄	1.1	78	115~140	>7:1	>40
C ₅ ⁻ 组分分离	常压				

分离出来的丙烷和丁烷纯度可达 98%以上。

4. 丙丁烷的再加工

从轻烃中分离出来的丙丁烷混合物纯度可达 96%以上,有很微量的乙烷,其它为 C₅ 以上组分。混合物的纯度与收率可任意调整。轻烃中丙烷、异丁烷和正丁烷三者含量与生成它们的母质成熟度有关,成熟度高,正构组分大于异构组分。三者含量组成,与燃烧时的火焰高度、强度以及颜色有关。异构组分大于正构组分,则燃烧火焰高、强烈、白炽明亮。

用接替式间歇精馏装置分离大庆某原油稳定轻烃得到的丙丁烷混合物组成如表 3。

表 3 丙丁烷混合物组成

组成	C ₂	C ₃	iC ₄	nC ₄	C ₅ ⁻
含量 w%	0.09	7.46	15.14	75.13	2.19

它们的重量组成关系为 nC₄>iC₄>C₃,nC₄ 相当于 iC₄ 5 倍,在相同条件下燃烧火焰高度、强度及颜色不如 iC₄>nC₄ 的丙丁烷气。如果先除掉原料中少量或微量硫化物,精馏得到的丙丁烷再经合成改变其组成,适度增加 iC₄ 的含量,其次是 C₃ 的含量,此产品将成为高附加值的精细化工产品——优质打火机油,这是既有效益又有生命力的产品。

5. 轻烃及其分离产物中硫化物的处理

硫化物具有强烈刺激性臭味,对金属有腐蚀性。轻烃产品质量标准中几乎都有硫含量这个指标。硫来源于硫化氢,甲硫醇(bp 5.8℃),乙硫醇(bp 36.7℃),二甲硫醚(bp 37.3℃)等,它们是生油母质干酪根热解生成轻烃的同时产生的,轻烃与硫化物

同生共存,硫化物含量与生成轻烃母质类型(性质)有关,各油田轻烃含硫化物数量都不一样。总硫含量超过了产品规定的质量标准就需要处理。

除去烃及其产品中的硫化氢,通常是采用化学溶液吸收法。如用苛性钠溶液,可以把硫化氢全部吸收掉,除掉少量其它硫化物。碱不能重复利用,使用单乙醇胺和二乙醇胺吸收硫化氢,单乙醇胺可以再生。这种方法工艺简单,投资少,除硫化氢效果明显。这个过程可在轻烃脱水罐中进行。另一种方法是催化氧化脱硫醇^[7],采用磺化钛菁钴或聚钛菁钴作催

化剂,可将轻烃及其产品中 95% 的硫醇涂掉,但成本较高。

轻烃分离产物和用途

轻烃是低碳饱和脂肪烃的混合物。这族化合物的共同特点是容易燃烧、熔点低、在水中溶解度很小、化学活泼性差、不容易与其它有机或无机物反应,良好的非极性溶剂、稀释剂、载体。其单组分和切割组分的用途列于表 4。

轻烃通过精馏生产各种试剂、溶剂,是利用分散

表 4 轻烃组成,精馏组分及用途表

轻烃碳数组成		C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂ ⁺
大庆某原油稳定轻烃组成, w %		6. 87	17. 46	20. 77	24. 55	16. 60	8. 26	3. 15	1. 53	0. 76
正构组分沸点, °C		—0. 5	36. 07	68. 74	98. 43	125. 67	150. 68	174. 12	195. 80	216. 30
相同碳数组分沸点范围		—0. 5	27. 9~ 49. 3	49. 7~ 80. 7	79. 2~ 110. 6	104. 9~ 144. 4	124. 1~ 176. 1	153		
各种 分 离 组 分 的 一 般 用 途	气化剂、打火机用油、液化石油气	丙丁烷								
	试剂、溶剂、发泡剂、润滑剂、麻醉剂		戊烷							
	试剂、香花溶剂、稀释剂、清洗剂			己烷						
	试剂、溶剂、稀释剂、清洗剂				庚烷					
	6 号抽提溶剂油, °C			60~90						
	试剂、溶剂、石油醚, °C			30~60、60~90、90~120						
	120 号溶剂油, °C				80~120					
	200 号溶剂油, °C						145~200			
170 号溶剂油, °C				45~170						
工业清洗溶剂, 配制调合汽油										

轻烃资源提高经济效益的一种途径。当原料供应不均衡、要求产品品种多、纯度高时,采用单塔接替式间歇精馏技术是一种主动灵活的生产方法。

参 考 文 献

1 徐文渊. 轻烃加工利用的途径. 天然气工业, 1988; 8 (1)

2 杨诒春摘译. 轻石脑油异构化过程. 石油炼制, 1983; (9); 84

3 Law D V. 轻石脑油转化成芳烃的选择性催化重整工艺. Energy Progress, 1988; 7(4)

4 刘路加等. 油田轻烃在钨钼改性的 HZSM-5 催化剂上转化为芳烃的研究. 石油炼制, 1993

5 李 慧, 李士富. 马岭轻烃综合剂利用工程简介. 石油与天然气化工. 1990; 19(4)

6 Williams A F. 液化石油气供应指南. 北京: 中国建筑工程出版社, 1981

7 侯详麟主编. 中国炼油技术. 北京: 中国石化出版社, 1991

(本文收稿 1993 05 20 编辑 陈国华)