

对液化石油气的资源化利用进展分析

韩 琮 (新疆化工设计研究院有限责任公司, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 本文简要介绍液化石油气的来源及成分、产量与需求量, 进一步分析其资源化应用的情况, 从 C_3 组分、 C_4 馏分加工、轻质芳烃、裂解制乙烯以及高辛烷值汽油利用展开分析, 以供参考。

关键词: 液化石油气; 资源化; 丙烯

一直以来, 关于液化石油气作为一项资源加以利用方面的研究及运用从未间断。在国内, 通过西气东输与液化天然气的深化落成, 使得能源结构有所调整优化。但液化石油气属于燃气资源, 却未能得到理想化资源应用, 因此, 研究其资源化利用情况, 对今后的资源结构进一步优化, 有实质性作用。

1 液化石油气概述

1.1 来源及成分

液化石油气和石油与天然气同类, 都为化石燃料。液化石油气是经由石油炼制过程所产生出来的多种低沸点化合物所组成的混合物, 液化石油气的形成来源有多种渠道, 如油田伴生气、天然气田的伴生气、炼制原油过程输出的副产气等。因此, 液化石油气并没有固定的组成, 只能将其组成成分大致分为丙烷、丙烯、丁烷和丁烯。但是在国内, 液化石油气的成分组成也是有标准的, 并不是该成分组成的所有物质都可以称为液化石油气, 只有气体组成成分丙烷加丁烷百分比超过 60% 才可以被称为液化石油气; 在国外, 对液化石油气的定义需要根据季节的变化来对丙烷和丁烷的含量进行调整^[1]。

国内液化石油气大多来源于炼厂裂化, 内部构成元素较为复杂, 包括烯烃与多种杂质等, 其中烯烃占比达到六成左右, 还有正丁烷及异丁烷等, 杂质成分一般是 H_2S 等物质。经由炼油厂所得到的液化石油气主要组成成分为丙烷、丙烯、丁烷、丁烯中的一种或者两种, 而且其还掺杂着少量戊烷、戊烯和微量的硫化物杂质。

1.2 产量与需求量

本世纪以来, 世界上大多数地区年度液化石油气的产出量逐渐增多。2020 年世界液化石油气产量达 2.85 亿 t, 在亚洲方面, 随着炼油领域不但扩大建设规模, 使得液化石油气高速提升, 特别是中国。2015–2020 年中国液化石油气产量逐年递增, 2020 年达到最高, 产量为 4448 万 t, 累计增长 7.6%。

全球液化石油气供应地主要集中在中东及北美地区, 其中中东为传统主产地, 北美地区则主要为美国。近几年, 美国随着页岩气的开发, 副产的液化石油气大幅增长, 且有逐渐赶超中东地区的趋势。就全球液化石油气供应分布方面来说, 北美地区供给最大, 占全球供应量近 30%; 其次为中东地区, 供应量占全球比重近 29%, 亚洲地区贡献了全球近 25% 的产量, 中国贡献了亚洲近一半的产量。

在全球液化石油气需求方面, 需求量整体呈现稳定增长态势。2008 年全球液化石油气需求量约 2.26 亿 t, 随着天然气发展的影响, 液化石油气的需求在一段时间内被抑制, 2010–2013 年总体需求维持在 2.5 亿 t 左右。但是随着全球经济复苏, 2014 年后液化石油气需求重新增长, 2019 年全球液化石油气需求量为 3.13 亿 t, 同比增长 3%, 2020 年同 2019 年基本持平。从消费市场分布来看, 全球液化石油气主要消费区域集中在亚洲地区, 2019 年消费量约占全球 41%; 其次为北美地区, 消费量约占 21%。随着国内三家新建丙烷脱氢 (PDH) 工厂的投产, 我国对液化石油气的需求将再一次主导亚洲地区。

油价与天然气市价提升, 促使液化石油气随之被抬高, 使得诸多国家在该市场中的需求备受制约, 特别是我国与印度。经过多年的平稳提升后, 高价使得市场需求被压缩。此外, 正是由于价格提高, 使得生产量增多, 尤其是中东地区, 出口规模大幅度扩大。总的来说, 其国际贸易市场, 由原本需求驱动发展, 转变成供应驱动形式, 导致市场供求不平衡, 出现价格关联格局。

2 液化石油气资源化综合应用

2.1 C_3 组分利用

2.1.1 生产丙烯

在催化剂方面, Cr 类由于其对自然环境并不友好, 所以在实际应用上有所制约, 而 Pt 类的催化剂, 虽然成本消耗偏多, 但因为不会对环境带来明显污染, 关注度相对更高, 我国近些年在此方面催化剂的运用也有一定进展, 甚至追赶上国际水平。在生产工艺方面, 丙烷脱氢加工丙烯的方式有两类, 即添加氧源, 实现氧化脱氢; 利用催化脱氧。第一种实际工业化程度还有限, 而第二种方法研究时间较长, 也较为成熟, 单程转化率普遍超过 30%, 选择性也达到 80% 以上。反应产物通过冷却及分离等处理过程, 能得到纯度达到 90% 以上的氢气与丙烯, 没有完成转化的部分并会来到反应器, 继续进行反应。

2.1.2 生产聚丙烯

生产聚丙烯所用的催化剂, Z-N 是运用最多的一类。近些年应用的该类催化剂, 是经过调节 $MgCl_2-TiCl_4$ 并增加醚类的化合物, 保证催化剂活性与氢调敏性, 优化相对分子质量的结构。如今, 我国在增强催化剂活性与延长应用年限方面, 也展开相关研究。某化工研究院曾

研发出一种新型的 Z-N 催化剂, 不仅活性良好, 拥有显著定向性, 还能借助调整取代基类型及位置, 获得多种催化剂, 而且相对分子的质量分布也偏宽, 在工业领域有较多的应用。此外, 在 C₃ 组分上的资源化应用, 还可以制作丙烯酸、异丙醇、异丙苯。

2.2 C₄ 馏分加工

传统 C₄ 馏分采取 MTBE 及 LLDPE (线性低密度聚乙烯) 等, 而 C₄ 烃当前只用作加工几类化工产品, 未能完全突显出其应用价值。单就液化石油气内 C₄ 便能加工出众多精细化工产品, 例如丁烷能制作四氢呋喃以及 4-丁二醇等。但国内若干精细化学品的需求缺口较大, 每年进口量较多, 甚至是国内产量的数倍。如果把异丁烯制作为 MMA (甲基丙烯酸甲酯), 每吨售价会增长至四倍左右; 使用正丁烯、生成仲丁醇、再通过脱氧、制成甲乙酮, 单吨价格在八千元左右; 应用正丁烷制作顺酐, 单吨价格接近八千元, 并继续加工丁二醇, 价格会达到一万二左右, 另外还有诸多精细化工产品, 均有应用的新渠道, 并且深加工会使其价格上涨。所以以往深加工的方向推进, 增加液化石油气 C₄ 附加值, 既利于增加经济利益, 又能促使原料平衡。

总的来说, 相关厂家强化液化石油气 C₄ 馏分的深加工与分离的发展, 以生产出 1-丁烯及异丁烯等, 继而有利于拓展化工生产。不断加大在生产工艺与品类等方面的研究强度, 应用更为先进的生产技术, 持续尝试应用液化石油气的渠道与方式, 控制 C₄ 馏分环节的成本消耗, 提升下游产品的发展核心竞争力。为液化石油气 C₄ 馏分的进一步加工奠定了一定的基础。

2.3 生产轻质芳烃

小分子烷烃经过转化得到的芳烃, 一般需借助高温的反应条件, 但温度偏高会形成裂解气, 如甲烷与乙烷, 相比而言, 烯烃更加活跃, 即使在相对低温环境中, 也能有效产出芳烃。使用 ZSM-5 分子筛, 受到其催化影响, 液化石油气内烯烃能在偏低温度条件中, 形成芳烃, 而且通过水蒸气以及碱处理的催化剂, 自身活性与稳定性表现较优。液化石油气制作芳烃, 属于较早达到工业化程度的芳构化手段, 此项技术因为采取移动床反应装置以及催化剂, 持续生产, 与未转化回炼等工艺, 保障芳烃的转化率。但同时因为应用上述工艺, 导致实际投资量提高, 所以相对更加适用于大规模设备的项目中。某石化企业曾运用 C₄ 液化气, 并开展大规模工业试验, 催化剂选择 LAC 型芳构化催化剂, 该催化剂比较活跃, 稳定性较高, 比较符合劣质汽油改质后, 加工成高辛烷值汽油以及芳烃需求。前几年, 国内液化石油气芳构化设备出现, 并得到高速发展。如今, 国内实际产能得到大幅度提高, 同时副产诸多芳烃液化气, 达到资源化利用。

2.4 裂解制乙烯

石油烯烃裂解制乙烯工艺中主要原料为石脑油与轻柴油, 其中轻质原料用作裂解制乙烯, 相较于重质

原料更具经济性。如果选择石脑油进行生产, 能省去 12% 左右的原料费, 总成本能下降 14% 左右。通常在裂解制乙烯原料组成中, 石脑油占据半数左右, 乙烷为 25%~30%, 丙烷为 10% 左右, 丁烷仅为 3%~5%。但国内裂解制乙烯原料中, 轻烃和石脑油等类型的原料使用量约为 70%, 因而, 乙烷是乙烯装置能耗量与生产费用偏多的主要原因。

应用较优的乙烯原料, 能降低分离过程的难度, 相应的能源消耗量与生产费用也会随之减少, 相比而言, 使用轻质烷烃进行裂解制乙烯, 也会减少 C₄ 的产生量, 既合理压缩生产乙烯的费用, 并缓解 C₄ 烃应用的问题。我国某炼化公司曾组织液化石油气里的丙烷与正丁烷的馏分处理, 同时改变裂解制乙烯原料成分, 使用丙烷与正丁烷, 取代原本石脑油与轻柴油。根据当年试验时, 国内市场均价情况来看, 通过此种改变实现的净经济效益较高。所以, 选择丙烷与正丁烷, 符合炼化厂生产发展需求, 并且利用液化石油气制乙烯具有可观的前景。

2.5 高辛烷值汽油

国内超过 70% 的汽油, 利用流化催化裂化制的, 烯烃含量偏多, 一般在 40% 上下, 产品质量相对别的国家, 还存在距离。但无论应用何种控制烯烃的工艺, 均能造成辛烷值下降, 而此缺点需要借助具有高辛烷值特点的汽油补充。而烷基化的汽油, 既拥有较优的抗爆能力, 辛烷值大, 还具备良好挥发性与清洁类燃烧性, 属于航空与普通车用汽油的优质组分结构。由于燃油品质要求指标持续提升, 以及 MTBE (甲基叔丁基醚) 运用前景不稳定, 让 MTBE 生产方在保持原有生产状态以及转投其他产品上进行选择, 而烷基化汽油会是重要调和组分。国内高辛烷值汽油实际生产水平不高, 因为在烷基化过程中, 需面对 HF 与 H₂SO₄ 腐蚀, 并会形成诸多酸渣, 难以有效处理。此外, 固体酸烷基化的催化剂依旧处于工业化初期阶段, 所以, 选择丁烯二聚加氢形式, 属于比较理想的途径。丁烯二聚加氢属于清洁类技术, 资本消耗不高, 原料自身标准不高, 馏分化工使用后残留 C₄ 也能当成原料应用, 并且辛烷值能满足所需水平, 符合生产标准。相较于原本单一生产装置结构, 有助于使用低值燃料, 加工高辛烷值汽油, 推进清洁性的实现进程。近年来, 液化石油气再加工和深加工受到业内外关注, 其主要产品异辛烷具有低硫、低蒸汽压、燃烧清洁等特点, 能够有效提高汽油产品辛烷值, 市场前景十分广阔。

3 总结

国内对液化石油气的应用更多是在燃料方面, 而经过能源结构调整的推动下, 使得其资源化应用获得新的推进空间。在催化剂制备工艺不断更新, 相关技术愈发成熟的趋势下, LPG 资源化应用将更为多元化。

参考文献:

[1] 杨成林, 刘天甲. 液化石油气成分简述与分析 [J]. 中国化工贸易, 2016, 8(10).