

工艺与设备

膜分离技术在炼油厂氢气膜回收装置中的应用

秦孝良,王保有,顾岩松

(中国石油吉林石化分公司,吉林 吉林 132022)

摘要:介绍了膜分离技术及其在中国石油吉林石化分公司炼油厂柴油加氢车间氢气膜回收装置中的应用。重点介绍了该装置的工艺特点,针对生产中常出现的问题做了分析,并提出了处理措施,对生产过程进行了优化调整。采用气体膜分离技术回收含氢尾气中的氢气,氢气回收率为 74.45%,渗透气中氢气体积分数为 90%,提高了炼厂氢气资源的利用效率,经济效益显著。

关键词:膜分离;氢气;炼油厂;尾气;回收

中图分类号:TE624.43

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)12-0046-04

Application of membrane separation technology in hydrogen recovery process in refinery plant

QIN Xiaoliang, WANG Baoyou, GU Yansong

(Jilin Petrochemical Company, PetroChina Company Limited, Jilin 132022, China)

Abstract: The application of membrane separation technology in hydrogen recovery process was introduced, and the technological features in diesel hydrogenation unit of Jilin Petrochemical Company, PetroChina Co. Ltd., were described in detail. Some problems found in the production process were analyzed and countermeasures were put forward, thereby the whole production process was optimized. With the technology of membrane separation, the hydrogen recovery rate was 74.45% and the volume concentration of hydrogen of permeate side was 90%, and higher resource productive efficiency and enormous economic benefit were obtained.

Key words: membrane separation; hydrogen; refinery plant; tail gas; recovery

中国石油吉林石化分公司炼油厂在生产过程中,一方面要消耗大量的氢气,另一方面又有相当一部分氢气随尾气排放。炼油厂中芳烃生产、加氢裂化及柴油加氢等装置的尾气中氢含量较高,氢体积分数为 60%~80%,作为燃料气进入瓦斯管网,造成了氢气资源的浪费;同时,由于加氢裂化及柴油加氢装置生产能力的提高,氢气资源匮乏,又必须从厂外引入高成本的氢气,造成生产成本上升。近年来,以膜分离技术为主要支撑的气体资源回收技术发展迅速,国内已开始应用膜分离技术来提纯含氢尾气中的氢气。氢气膜回收技术具有占地面积小、投资适中、操作简便、运行成本低等突出优点,适合于炼油厂含氢尾气的提纯。2005年8月,该厂采用柏美亚(中国)有限公司膜分离技术,利用原有的2台闲置的氢气压缩机及厂房,建成了1套氢气膜回收装

置,对柴油加氢车间含氢尾气进行了回收。

1 工艺流程及产品规格

1.1 工艺流程

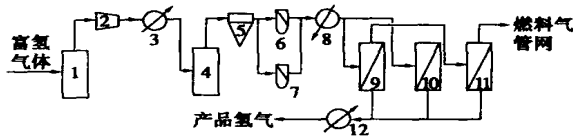
由芳烃、加氢裂化装置和柴油加氢装置提供的异构化富氢、100#酸性气、加氢裂化、柴油加氢低分气等4股富含氢气的原料气汇集混合后,输送到氢气压缩机入口的缓冲罐,经脱液后,混合原料气通过氢气压缩机升至6.8 MPa,经氢气压缩机出口冷却器冷却后,进入氢气压缩机出口分液罐,脱除所含液态烃,然后进入膜分离系统。

膜分离氢提纯工艺流程主要由2部分组成,即预处理和膜分离过程。预处理的目的是除去原料气中的固体微粒和重烃,并将气体温度加热到比露点高10~20℃,从而得到既干净又温热的气体,该气

收稿日期:2006-08-30;修回日期:2006-10-12

作者简介:秦孝良(1968-),男,大学,高级工程师,主要从事柴油加氢生产、研究工作,13159661050_jh_qinxi@petrochina.com.cn。

体可直接进行膜分离。具体流程如图 1 所示。



1—缓冲罐;2—压缩机;3,12—冷却器;4—分液罐;5—除雾器;
6,7—过滤器;8—加热器;9—膜分离器 A;10—膜分离器 B;
11—膜分离器 C;12—冷却器

图 1 氢气膜回收装置流程示意图

含氢尾气经稳流后,于 6.8 MPa、40 条件下进入膜分离系统。该气体先经除雾器,除去较大水滴和油滴,再由高效联合过滤器除去粒径大于 0.01 μm 的粒子。联合过滤器分 2 组,一组在线使用,一组备用,分别为 2 级串联。然后原料气经过套管式加热器加热至 83 ,使原料气温度远离露点,不至于因为氢气渗透后滞留气中烃类含量升高,冷凝形成液膜而影响其分离性能。用蒸汽流量调节阀和温度变送器控制原料气温度,指示报警和联锁保护。经过加热的原料气进入 PRISM^R 膜分离器 A/B/C 进行分离。膜分离器 A 与 B 并联,然后与 C 串联运行。每个 PRISM^R 膜分离器外型类似一管壳式热交换器,膜分离器壳内由大量的中空纤维束填充,类似于管束。原料气从其下端侧面进入 PRISM^R 膜分离器。由于各种气体组分在透过中空纤维膜时的溶解度和扩散系数不同,导致其在膜中的相对渗透速率不同,其中氢气的相对渗透速率最快,从而可将氢气分离提纯。在原料气沿 PRISM^R 膜分离器长度方向流动时,更多的氢气扩散进入中空纤维。在中空纤维芯侧得到体积分数为 92 % 的富氢产品称为渗透气,压力为 2.3 MPa。在壳程得到富含惰性气体的物流称为非渗透气,其压力由温控仪控制,并减压至 1.0 MPa 后进入燃料气管网。PRISM^R 膜分离器可以根据原料气流量的变化,用渗透气侧的截止阀将其隔离或投入运行。

1.2 设计采用原料及产品规格

原料气及产品气组成如表 1 和表 2 所示。

表 1 原料气组成

项目	芳烃 100 [#] 酸性气	加氢裂化 低分干气	柴油加氢 低分干气	芳烃异构 化富氢	混合 原料气
体积分数/ %					
氢气	62.42	64.25	86.15	72.90	68.50
C ₆ 烃	0.16	0.30	0.00	0.15	0.19
丙烷	6.39	2.99	0.65	0.00	2.92

异丁烷	4.72	3.33	1.25	1.83	3.13
正丁烷	12.87	1.19	0.20	0.19	4.01
异戊烷	3.34	0.90	0.00	0.16	1.20
正戊烷	3.57	0.21	0.10	0.00	1.17
氮气	0.62	0.76	2.10	0.00	0.71
甲烷	2.65	17.58	7.05	5.05	9.08
乙烷	2.66	7.29	2.35	19.72	8.36
硫化氢	0.60	1.20	1.05	0.00	0.73
温度/	30~65	40~60	45	45	40
压力/MPa	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
流量/m ³ ·h ⁻¹	1000	1800	700	1200	4700

表 2 产品气组成

项目	渗透气	非渗透气
摩尔分数/ %		
氢气	93.33	21.77
氮气	2.50	21.46
甲烷	1.54	21.20
C ₂ 烃	0.44	7.59
C ₃ 烃	0.87	18.95
C ₄ 烃	0.33	6.22
C ₅ 烃	4.82 × 10 ⁻²	0.46
C ₆ 烃	0.19	1.69
硫化氢	0.76	0.67
流量/m ³ ·h ⁻¹	3069.1	1630.9
压力/MPa	2.3	1.0

2 氢气膜回收装置建设及投运情况

2.1 项目建设方案

该项目共有设备 12 台(套),膜回收系统(包括气体预处理部分以及膜分离部分)选用柏美亚(中国)有限公司成套设备;气体压缩部分主体设备——压缩机利用该厂原有闲置的 2 台氢气压缩机;新增容器 5 台、换热器 4 台,其中压缩机级间冷却器、压缩机级间分离器为原有设备,其余为新增设备。为了充分利用原有压缩机厂房,将所有设备均放置在压缩机厂房内,这样既减少了建筑面积,又解决了冬季系统的防冻问题。

由芳烃、加氢裂化装置和柴油加氢装置提供异构化富氢、100[#] 酸性气、加氢裂化气回收工艺随着炼油工业的不断发展,变压吸附(PSA)技术已从辅助工艺逐渐进入到主工艺流程。变压吸附装置数量

逐年增长,规模越来越大,在石化工业中的地位和作用日益突出。但对于有些炼油厂的尾气,如催化干气氢含量低、组成复杂、压力低,依靠单一技术可能不经济,为了获得最佳的综合效益,最好的办法是把深冷、PSA 和膜分离这 3 种方法进行优化组合,扬长避短,组成联合工艺,这种集成新技术会在炼厂气的氢气回收和利用中发挥越来越重要的作用。

2.2 项目实施情况

该项目于 2005 年 4 月开始施工建设,2005 年 8 月中旬竣工并试生产,经过调整,生产稳定后,氢气并入氢气管网,作为柴油加氢装置耗氢的补充氢气。2005 年 9 月,对试生产中遇到的问题进行了处理。

试生产中,氢气膜分离系统本身运行正常,但由于其配套系统设计存在缺陷等原因,影响到整个装置的长周期的安全运行。主要问题有:

(1) 压缩机出口分液罐无自动脱液设施,经常将液相带到后面系统,造成膜系统联锁保护而停止运行。装置试生产中发现压缩机出口分液罐凝液较多,由于设计缺陷,没有设置液位显示仪表以及液位自动控制系统,使操作人员无法判断原料气进膜前的带液情况,该罐常会发生脱液不及时而致使大量液相带入后序系统,影响了膜回收装置的正常运行。另外,在人工排油过程中也极易导致发生串压现象,使原料进膜压力波动,影响膜系统的操作。

生产中采取的措施:微开除雾器底部排污阀,并保持常开状态。采取这一措施后,虽然使膜系统带液问题得到一定程度的缓解,但其一方面增大了原料损失,另一方面也易发生串压现象。最终的解决措施是:在装置检修中,增设了压缩机出口分液罐液位指示仪,采用液位自动控制仪表,实现了该罐液位自动控制。

(2) 闪蒸罐内凝液去向不合理。闪蒸罐内凝液原设计为直接排放。生产中发现该罐内凝液量较大,且凝液中含有的轻烃和硫化氢较多,凝液直接排放存在极大的安全隐患。

试生产中临时采取的措施:该罐内凝液由火炬线排放到柴油加氢装置的液体放空罐,然后放火炬,虽然使问题得到缓解,但仍然存在放空损失增大以及影响火炬线的安全运行等隐患。最终的解决措施是:将闪蒸罐凝液改线至柴油加氢装置的原料油缓冲罐,同时增设了闪蒸罐液位指示及自动调节系统。

(3) 压缩机机间分液罐无自动脱液设施。因原料气中重质烃类较多,致使压缩机间分液罐的凝液量较大,人工现场脱液常有不及时的情况,易造成压

缩机机体大量带液,影响压缩机系统的安全运行。解决措施:增设液位自动调节系统,实现了压缩机机间分液罐的自动脱液。

(4) 压缩机吸、排气阀等部位故障率较高,切机频繁,致使原料气量大幅度波动,同时无法实现设计要求的 2 台压缩机同时运行,致使膜回收系统无法在设计工况下运行。由于原料气带液以及带杂质等原因的影响,压缩机吸、排气阀等部位故障率较高。为了保证膜回收装置的安全平稳运行,实际生产中采取 2 台压缩机“一开一备”的办法。

(5) 防硫化氢中毒问题。由于装置建在室内,又因氢气膜回收装置原料气中硫化氢含量较高,压缩机维修、采样等情况排出的硫化氢气体容易集聚,存在硫化氢中毒的不安全隐患。生产中增设了 4 台轴流风机用于加强通风,以消除隐患。

2.3 投用效果

氢气膜回收装置经过改造,于 2005 年 10 月正式投产,装置开工后生产运行平稳。氢气并入管网后进入柴油加氢装置,作为该装置的补充用氢,产品质量能够满足柴油加氢装置生产要求,在一定程度上,缓解了工厂氢气资源不足的问题,对炼厂氢气系统的平衡优化起到了较大的作用。但在开车初期,由于原料气量不足、压缩机单机运行等原因,膜回收系统的操作条件始终未能达到设计值,致使渗透气中氢气纯度偏低,氢气回收率为 68.48%,未能达到设计值(88.97%)。

3 生产优化及调整

3.1 加工量及氢气纯度调整

为提高产品纯度及氢气回收率,在装置开工后的生产中,对装置操作又进行了一系列的优化调整。根据膜分离提纯氢气的机理,高压差、高流量有利于膜分离部分的操作;同时,缩短原料气在膜分离部分的停留时间,也可提高渗透气中氢气的纯度,但氢气回收率将下降,这里有一个优化选择的过程:

(1) 调整尾气阀开度由 15% 提高到 25% ~ 30%,渗透气中氢气体积分数由 85% 提高到 86% ~ 87%。

(2) 生产中根据原料气的实际流量,适当减少投用膜数量。由于实际加工量只有设计的 50%,将膜系统 C 部分停用,渗透气中氢气体积分数由 86% ~ 87% 提高到 90% 以上。

(3) 由于该装置气体压缩部分是利用原有氢气压缩机,其是按照压缩氢气设计的,实际生产中压缩

机维修率较高,所以为了保证装置连续稳定运行,没有按照设计将2台压缩机同时运行。为保证单台压缩机达到最佳工况运行,努力提高压缩气体量以及提高压缩机出口压力,生产中做了如下调整措施:

提高压缩机入口压力。通过优化原料气来源,将压力较低的芳烃异构化富氢切除,压缩机入口用液罐压力由0.65 MPa提高到0.70 MPa。生产中

压缩机入口及机间分液罐液位控制到最低,避免压缩机内带液。根据压缩机实际运行情况,尽量减小压缩机各级返回线流量,提高压缩气体量。将氢气产量由2300 m³/h提高到2800 m³/h,压缩机出口压力由4.2 MPa提高到4.5~5.0 MPa。

通过优化操作调整,提高了产品氢纯度,同时氢气回收率由刚开车的68.48%提高到74.45%。

表3 优化调整后的数据

项目	原料气		预处理后原料		膜分离尾气		渗透气(氢气产品)	
	设计值	实际值	设计值	实际值	设计值	实际值	设计值	实际值
流量/m ³ ·h ⁻¹	4700.0	2800.0	4700.0	2800.0	1630.9	1100.0	3069.1	1700.0
压力/MPa	7.10	4.30	7.00	4.20	1.00	0.55	2.30	2.35
组成(体积分数)/%								
H ₂	68.50	73.79	68.50	73.79	21.77	34.80	93.33	90.48
甲烷	9.08	12.69	9.08	12.69	21.46	27.27	2.50	5.41
C ₂ 烃	8.36	5.15	8.36	5.15	21.20	11.67	1.54	1.51
C ₃ 烃	2.92	4.31	2.92	4.31	7.59	10.19	0.44	0.96
C ₄ 烃	7.14	5.59	7.14	5.59	18.95	12.64	0.87	1.19
C ₅ 烃	2.37	1.71	2.37	1.71	6.22	3.43	0.33	0.45
C ₆ 烃	0.19	0.00	0.19	0.00	0.46	0.00	4.82 × 10 ⁻²	0.00
N ₂	0.71	0.00	0.71	0.00	1.69	0.00	0.19	0.00
H ₂ S	0.73	0.00	0.73	0.00	0.67	0.00	0.76	0.00

3.2 综合评价

(1) 装置处理的气体流量为2800 m³/h,为设计负荷的60%(由于原料气量有限,同时压缩机维修率高,只进行单机运行,留1台备用)。但每次切机过程中,有意将2台压缩机同时运行一段时间,通过观察,在切除一组膜的情况下,原料气量可达近4000 m³/h(原料气来量有限)时,氢气膜分离系统同样能运行正常,说明该装置的操作弹性较大,适应性较强。

(2) 设计渗透气中氢气体积分数为93.33%,实际操作中平均为90.00%。原因是:装置加工负荷较低,膜分离部分的压差远小于设计压差。同时这一氢气纯度能够满足柴油加氢装置的生产需要,实际生产中,为了多产氢气,没有进一步提高氢气纯度。

(3) 设计氢气回收率为88.97%,实际操作中平均值为74.45%。原因是:装置加工负荷较低且操作压力较低,使尾气中氢气纯度比设计值高13%左右,降低了氢气回收率。

(4) 仪表自控率为100%,联锁保护全部投用,

生产未发生异常情况。

3.3 经济效益

中国石油吉林石化分公司氢气膜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2800 m³/h,回收率为74.45%,氢气的纯度为90.00%以上,可产氢气1700 m³/h,按价格0.5元/m³计,每年的直接经济效益为680多万元(年运行8000h),扣除压缩耗能(500 kW/h)及蒸汽消耗(200 kg/h)等操作费用,每年可获利润约400万元。该装置投资为799万元,2年即可收回投资。

氢气膜回收装置在中国石油吉林石化分公司炼油厂投用后实现了氢气资源的合理利用。膜分离部分结构简单,设备的体积较小,占地面积小,操作十分简便;系统开停车时间很短,可以在频繁的启停下工作,很少需要维护;能耗较低,被分离的物质大都不发生相变化,加热或冷却的消耗很小。装置的操作重点及耗能均集中在气体压缩部分,膜分离部分操作弹性大,分离效率较高。