

膜分离/变压吸附集成工艺应用于炼厂、油田生产概况

叶 震 王从厚 陈小文 曹忠民

(中凯化学(大连)有限公司, 辽宁 大连 116021)

摘要: 集成工艺可充分发挥各单一技术的优势, 是解决炼厂气体资源化及优化油气田开采工艺的有效技术手段。介绍了中凯化学(大连)有限公司开发的膜分离、变压吸附集成工艺在炼厂干气综合利用、天然气净化及 CO₂、CH₄回收等方面的应用概况。

关键词: 膜分离; 集成; 炼厂气; 二氧化碳

一、背景

每种技术都有其最佳应用范围, 利用不同技术的优点, 进行多种技术的集成已是分离、纯化技术应用发展方向之一, 集成分离技术越来越引起工业界和学术界的关注^[1-3]。

本文介绍了中凯化学(大连)有限公司开发的膜分离和变压吸附集成工艺在炼厂干气综合利用、天然气净化及 CO₂、CH₄回收等方面的应用概况,

二、炼厂干气综合利用

炼厂干气主要来源于原油二次加工过程, 如催化裂化、热裂化、加氢裂化及延迟焦化等, 其组成包括 H₂、N₂、O₂、CO、CO₂、CH₄、C₂⁻、C₂⁰、C₃⁺等。长期以来, 因无适合分离方法利用 H₂、C₂⁻、C₂⁰ 等资源, 大部分干气作为燃料气烧掉, 造成巨大浪费。催化裂化(FCC)产生的干气量最大, 我国炼厂有催化裂化生产装置 90 多套, 生产能力约 9300 万吨/年, 年产干气 410 万吨, 其中乙烯 73 万吨、乙烷 72 万吨、丙烯 11 万吨、氢气 11 万吨。

回收炼厂气中 H₂、C₂⁻、C₂⁰ 等方法主要有: 深冷法、溶剂吸收法、吸附法、膜法。回收部分轻烃并加以利用, 每年可节约大量生产乙烯的轻质油; 回收氢气能大大减少制氢原料, 降低氢气成本。目前国内外主要研究和应用的重点是吸附法、膜法、吸附法/膜法组合工艺、浅冷/膜法组合工艺。

❖ 膜分离和变压吸附集成工艺组成

中凯化学开发的“吸附/膜法组合工艺干气回收”试验装置系统可以从炼厂干气中高效回收乙烯、乙烷和氢气, 实现炼厂干气的合理化、高值化利用。

原料炼厂气参数为: 常温, 0.8~1.2MPa(绝)、C₂H₄和 C₂H₆总含量 30~40vol%, H₂浓度约为 20vol%。炼厂气中的杂质, 如 H₂S、CO₂、CO、H₂O、NO_x、重金属等会使吸附剂和催化剂中毒, 特别是 NO_x在低温下能反应生成极不稳定的硝酸铵、亚硝酸铵及硝化树脂, 当受热或受力冲击时都有发生爆炸的危险。因此, 干气在进吸附单元前需经预处理过程除去有害杂质, H₂S、H₂O、O₂、CO₂等可脱除到 1ppm 以下, NO_x脱除到 ppb 级。

首先用催化法脱除炼厂气中的 NO_x和 O₂, 再用 PSA 脱除 CO₂和 H₂O 等杂质, 然后进 PSA 装置回收 C₂H₄、C₂H₆等产品, 尾气再进膜分离装置提浓 H₂, 剩余尾气(主要含 C₁、N₂、CO 等)返回

除杂装置作再生气，用后进入燃料管网。工艺流程简图如图 1 所示。

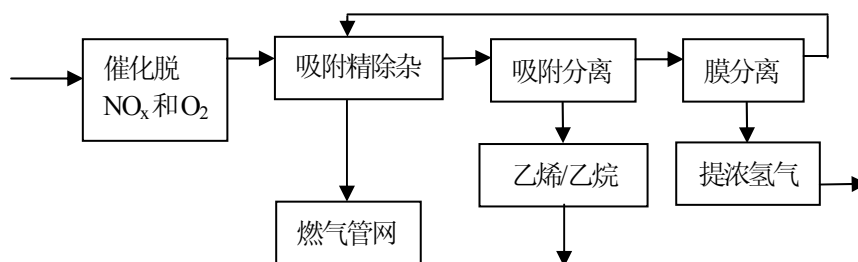


图 1 吸附/膜法组合工艺干气回收工艺流程简图

1 催化脱氮氧化合物

炼厂气先经原料气预热器及电加热器升温到 250~300℃后送脱氮氧化合物催化塔，在此温度和催化剂的作用下，一次将原料中的氮氧化合物与炼厂干气中大量的氢气反应，使之生成氨和水，达到脱出氮氧化合物到 ppb 级，脱氮后的炼厂气再经过原料预热器换热后送炼厂气“催化脱氧单元”。

2 催化脱氧

来自脱氮的炼油厂，温度通过换热后降为 60℃后直接进入装有脱氧催化剂的脱氧塔中，在脱氧催化剂的作用下，利用炼厂气中大量的氢气与微量的氧气充分反应，以达到脱出炼厂气中氧的目的。

脱氧剂采用常温型催化剂。经过脱氧后的炼厂气温度略高，同时含有一定量的二氧化碳和水，为此再冷却到常温后送后续的“脱二氧化碳和水”单元。

3 脱二氧化碳和水

本单元采用由五个吸附塔组成的 PSA 工艺，其中一个吸附塔始终处于进料吸附状态，其余四台吸附塔处于再生的不同阶段，其工艺过程由吸附、三次均压降压、顺放、逆放、冲洗、三次均压升压和处理气最终升压等步骤组成。再生过程的冲洗气源采用膜分离制氢后的尾气，该部分气体不含二氧化碳、水、氧及氮氧化合物。

在本单元，一次性除去炼厂气内二氧化碳、水、部分重烃物质及部分重金属，获得主要为氢气、甲烷、碳二和碳三的净化炼厂气，从塔顶排出送“烯烃/烷烃回收单元”。

4 变压吸附烯烃/烷烃回收

本单元亦采用由五个吸附塔组成的 PSA 工艺，其中一个吸附塔始终处于进料吸附状态，一个吸附塔处于抽真空状态，其余三台吸附塔处于再生的不同阶段，其工艺过程由吸附、二次均压降压、顺放、逆放、抽真空、二次均压升压和产品最终升压等步骤组成。

本单元得到收率为 85%、纯度为 80vol% 的主要成份为乙烯/乙烷的混合气，送出界外待处理（或进一步分离，或直接作为乙烯裂解气原料），PSA 尾气送“膜分离单元”。

5 膜分离回收氢气

来自上一单元的尾气首先经换热升温到 40℃，此时尾气压力 $\geq 0.8\text{MPa(G)}$ ，进入膜分离设备。通过膜分离过程得到收率为 80%、纯度为 85vol% 的氢气，产品送出界外，膜分离单元尾气送预处理单元做再生气源。

三、天然气净化及 CH₄、CO₂ 回收

脱除和回收天然气中CO₂的主要技术有：醇胺吸收法、PSA、膜分离法、膜分离和其它工艺组合集成法，此外在回收CO₂方面还有冷凝蒸馏法等。膜分离技术应用于天然气脱CO₂，国外已有大量工业应用实例，技术较成熟，缺点是渗透气中还含有较高浓度的CH₄，因此CH₄回收率较低^[4]。采用创新的膜法/变压吸附法集成工艺后，可进一步回收膜渗透气中的CH₄，同时又富集CO₂。

针对油田含CO₂天然气开发和CO₂资源利用的需求，中凯化学联合其他单位开发了“膜法/变压吸附法脱除与富集天然气中CO₂集成工艺”。经处理后，CH₄回收率大于98%、纯度大于90vol%（CO₂含量小于3vol%），CO₂回收率和纯度均大于98%。

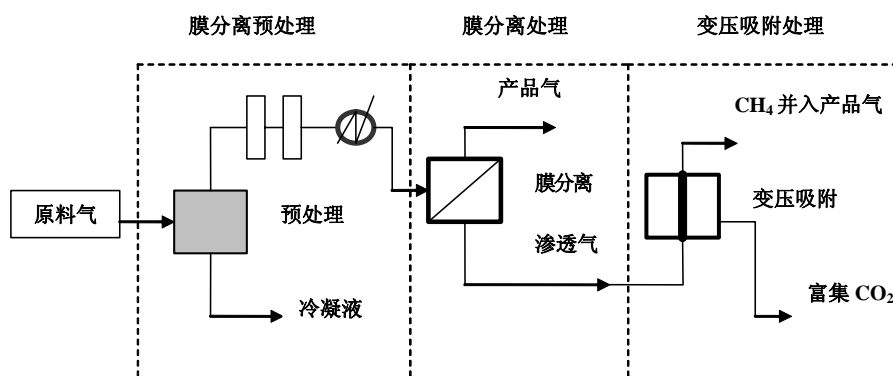


图2 膜法/变压吸附法脱除与富集天然气中 CO₂ 集成工艺流程简图

1 膜分离预处理系统

气井来气经过生产预处理系统后进入膜分离深度预处理系统，进一步脱除冷凝液，根据需要可以加一级、二级、甚至三级过滤，尽可能减少冷凝液对膜组件的破坏。

2 膜分离系统

原料气经深度预处理加温后进入膜分离处理系统。当天然气中CO₂含量较低时，一次分离可使天然气达标（渗余气，CO₂含量<3%）；当天然气中CO₂含量较高时，一次分离可使CO₂达到富集条件（渗透气，CO₂含量>90%）。

3 变压吸附系统

变压吸附提纯CO₂和CH₄系统由四个吸附塔组成，每个吸附塔在一个吸附周期中经历吸附、二次均压降、逆放、冲洗、多次均压升、终充等工艺过程，交替循环工作。原料气自下而上通过其中正处于吸附状态的吸附器，除CH₄外的其它气体在吸附剂上选择性的吸附，CH₄从吸附器顶部流出，得到合格的CH₄产品。吸附在吸附剂上的气体经解吸得到CO₂纯度大于90%的产品。

❖ 集成工艺的特点

1 综合利用

集成工艺既能脱除天然气中CO₂、H₂O，使天然气符合管输标准，且CH₄损失较低（约2%~3%），又富集得到纯度在90%以上的CO₂，即可用于三次采油，也可液化使用。

2 能耗低

集成工艺充分利用天然气自身的压力,在膜分离装置中只有预处理部分、吹扫及仪表部分 需要耗能。变压吸附利用膜分离渗透气的现有压力进行,不需增加压缩机,同时常压解吸,整个系统能耗低。

3 短流程、可组合

集成技术采用的是目前国内外最先进而可靠的技术,以短流程、可组合的原则确保低成本,重视预处理工艺以确保系统长周期运行。同时,设备简单、易操作、占地小。

四、结语

吸附法/膜法或膜法/吸附法集成工艺可充分发挥各单一技术的优势,能得到回收率和纯度都较高的气体资源,是解决炼厂干气、天然气以及油田伴生气等资源化的有效技术手段,技术可行、经济合理,具有很大的社会效益、环保效益和经济效益。

五、参考文献

- [1] Davis J C, Valus R J, Velikoff A E, et al. Facilitated transport membrane hybrid systems for olefin purification. *Sep Sci Technol*, 1993, 28: 463~476.
- [2] 陈镇, 刘家祺, 李俊台. 膜分离技术的集成化. *石油化工*, 2001, 30(5): 410~413.
- [3] 王静康, 陈建新. 可持续发展与现代化工科学. *化工进展*, 2004, 23(1): 1~8.
- [4] M Mulder, 李林译, 膜技术基本原理(第二版), 北京: 清华大学出版社, 2000. 145~150.

Application of Membrane Separation/PSA Hybrid Technology in Refinery and Oil Field

Ye Zhen, Wang Conghou, Chen Xiaowen, Cao Zhongmin

(Cathay Chemical (Dalian) Co. Ltd., Dalian 116021, China)

Abstract : Hybrid technology combines the advantage of single technology, it is an effective way to recover and utilize the refinery gas and associated gas in the oil field. In this paper, we describe the application of membrane separation/PSA technology developed by Cathay Chemical (Dalian) Co. Ltd., in the utilization of refinery gas, purification of natural gas and recovery of carbon dioxide.

Keywords: membrane separation; hybrid; refinery gas; carbon dioxide