

低压、低浓炼厂气中膜法氢回收工艺过程的研究

周奕亮 叶震 俞锋 陈勇 吴鸣
(大连化学物理研究所膜技术国家工程研究中心, 大连 116023)

摘 要 在简要介绍低压、低浓炼厂气的基本资源背景基础上, 提出了用于低压、低浓炼厂气氢回收的新工艺——膜-膜集成工艺。给出了膜-膜集成工艺的工艺流程, 并举例模拟计算了该工艺的工艺参数。最后对膜-膜、膜-PSA、膜-深冷以及 PSA-深冷等几种集成工艺作了综合比较, 膜-膜集成工艺显现出了一定的优势。
关键词 炼厂气, 催化裂化, 干气, 膜分离, 集成, 氢, PSA, 深冷

氢气, 在 21 世纪的能源和石油化工领域中将扮演越来越重要的角色。一方面, 随着国民经济快速发展, 能源需求量不断增加, 同时作为主要能源的石油的储量不断减少, 氢作为一种清洁的、可再生的能源越来越被人们所重视; 保护环境的要求越来越严格, 对燃油中的硫等杂质含量的要求越来越高, 所以对油品的加氢精制是必不可少的。另一方面, 以氢气作为原料的环保、高效的氢燃料电池也越来越受到广泛的关注和发展方向。此外, 为了充分利用有限的石油资源, 对重油或渣油进行加氢裂化来提高原油的利用率, 也是未来的发展趋势, 而作为重要的化工原料和燃料, 氢源日趋成为炼油工业生存和发展的“瓶颈”。目前, 获得氢源的主要方法有两类: 一类是利用石油或煤等来生产(含水蒸气转化制氢、气体部分氧化制氢、自然转化法制氢、托普索法制氢等), 成本非常高, 生产 1t 氢气需消耗石油 4~5 t。另一类是利用新技术从各种含氢废气中回收氢气, 这将是炼油行业获得廉价氢源的有效方法。

1 低压、低浓炼厂气氢源的基本情况

低压、低浓炼厂气主要是指催化裂化干气及其家族气体的混合干气^[1], 其特点为: 气量大(占炼厂气中的绝大部分), 压力低, 氢含量低, 组分复杂, 等等。

目前, 催化裂化仍是中国重质油轻质化最主要的加工过程, 其年处理能力已超过 60000 kt/a, 居世界第二位。根据生产目的和操作条件的不同, 催化裂化干气中氢气的产率大致为 0.17%~0.3%^[1-2], 即从中国催化裂化装置回收氢气的潜在能力为 100~180kt/a。按照现有工业燃气价格 1000 元/吨, 工业纯氢价格 10000 元/吨计, 则仅催化裂化干气中氢资源存在的价值差为 9~17 亿元/年。存在如此巨大的价值差, 如能够将其有效的回收利用, 不仅能够满足未来 10 年乃至 20 年总氢需求的重要补充和平衡, 并且有十分重大的现实经济意义和深远发展意义。

催化裂化(及其家族)装置的干气组成数据见表 1 所示。由表中的数据可以看出: 催化裂化干气中氢气含量一般都在 20%~50% (体积分数) 之间。由于催化干气的组成较为复杂, 压力一般为 0.3~1.3

Mpa。目前, 许多炼油厂仍将其主要作为燃气加以利用或放火炬烧掉, 远未得到充分高效利用, 因此, 如何利用好这数量较大的催化干气, 并将其中 H₂ 和低碳烃类转化为高附加值的产品一直是炼油企业提高资源综合利用率和自身竞争能力的重要课题。

表 1 催化裂化干气典型体积组成^[3] %

项 目	FCC 干气	DCC 干气	ARGG 干气	乙苯尾气
H ₂ O	饱和	饱和	饱和	饱和
H ₂	21.10	50.19	33.94	41.65
C ₁	27.65	19.26	22.54	27.29
C ₂	16.18	4.34	11.64	14.22
C ₂ ⁺	12.0	12.46	15.85	0.75
C ₃	0.5	0.12	0.59	0.71
C ₃ ⁺	3.52	2.74	2.46	—
i-C ₄	—	0.01	0.46	0.71
n-C ₄	2.16	—	0.11	—
C ₄ ⁺	—	0.04	0.11	—
C ₅	0.03	0.01	0.03	—
C ₆ H ₆	—	—	—	0.3
CO ₂ +CO	1.26	1.25	1.15	1.40
O ₂	0.62	0.49	0.44	—
N ₂	14.98	9.09	10.68	12.98

2 从炼厂气中回收氢气的技术^[4]

目前, 回收氢气的工业方法主要有深冷分离法、PSA 分离法以及膜分离法等 3 种。每种工艺都有其独特的特点并适用于不同的情况。下面简单介绍 3 种分离方法的原理及特点。

2.1 深冷分离法

它是传统的低温分离工艺, 利用进料组分的沸点温度差达到分离效果。其特点是产品回收率高, 分离纯度高, 但投资比较大, 运行能耗高, 适用于大规模、多组分同时回收的场合。针对于炼厂气氢回收, 主要应用于含氢 30%~70% 及含甲烷较高的气体。

第一作者简介 周奕亮 (1972—), 男, 在职硕士, 主要从事气态膜方面的研究、应用工作。电话 0411-4790077-8210; E-mail zhoyi2828@163.com。

2.2 PSA 分离法

它是利用分子筛对不同种类气体在某一时间内吸附容量的差别, 结合加压吸附、减压脱附的非连续循环过程中实现气体的分离的。工业 PSA 装置通常使用 4~12 个吸附塔, 通常适用于氢气含量大于 60% 的气体的氢回收。其特点是:

- (1) 杂质脱除率可满足任何条件;
- (2) 可生产高浓度的氢气;
- (3) 生产的氢气基本上不降压;
- (4) 解吸气(瓦斯气)为常压或负压;
- (5) 回收率相对较低。

2.3 膜分离法

膜分离技术是一项新发展的高新技术。与传统的分离技术相比, 膜分离技术具有无材料消耗、投资省、占地少、能耗低、免维护、操作方便等优点, 所以膜分离技术的研究、开发和利用已成为各发达国家在高技术领域竞相发展的热点。其原理是气体组分在分压差推动下, 利用氢和其他杂质在通过高分子渗透膜时产生不同的渗透率而达到连续分离的目的。其主要特点有以下几个方面。

(1) 膜分离的可靠性最佳。氢气分离的可靠性十分重要, 尤其是当这一工艺是作为补充氢源时, 更显得重要, 可靠性通常以开工率和非计划停工率来衡量, 由于膜分离装置工艺流程简单, 无运动部件, 控制部分少, 适于连续生产, 所以开工率达 100%。

(2) 膜分离设备投资最低。

(3) 膜分离器件的组合性强, 非常容易进行扩建, 它可根据实际工况条件适当增加或减少膜组件来扩大或减少生产能力。

(4) 膜法属静态运行, 而 PSA 法属动态操作, 它的电磁阀一直在不停地开和关。

(5) 回收率高, 但产品纯度受到限制。

需要说明的是, 硫化物对膜分离性能没有影响, 但严重影响 PSA 的分子筛性能。而炼厂气中一般都含有或多或少的硫化物, 故在选择氢气分离工艺时应整体考虑, 使综合效益最佳。针对于催化裂化干气的特点以及目前工业化应用的分离技术的情况, 上述 3 种分离工艺单独使用都难以同时满足经济、高效、便捷的现实工业要求, 一般采用集成回收工艺。采用集成工艺的目的是为同时提高氢气的纯度和回收率, 降低操作成本, 或是对优化工艺有利。

3 用膜-膜集成工艺从催化干气中回收氢气

经过对气体膜分离过程的长期研究和工业性实验, 作者提出适合于从低压、低浓炼厂气中回收氢气的膜分离工艺流程。该流程工艺中, 先用一级分离膜将干气中氢气提浓, 随后将提浓的氢气经压缩

机加压后送入二级分离膜; 在二级分离膜的渗透气端得到合乎加氢精制要求的高纯度的产品氢气; 并将二级尾气返回到原料气, 以增加氢气的回收率。

3.1 对膜分离器性能的要求

表征膜性能的两个基本参数分别为渗透系数和分离系数。

渗透系数 J 是表征气体透过膜的难易程度的一个物理量, J 值越大, 则表示某一组分气体越容易透过膜。在应用上, 渗透系数主要影响设备的投资, J 值越大, 表明单位面积的膜处理的气量越大, 则装置的投资越少。

分离系数 α 标志着高分子膜的选择分离性能。 α 值越大, 表明在同样工况条件下得到的待分离某一组分的纯度越高, 这也是我们希望得到的。

3.2 用膜分离法从催化干气回收氢气的工艺流程

由于催化干气中的氢气含量一般为 20%~50%, 为达到较高的氢气回收率并使得到富氢气体能够满足炼油厂的要求。可采用图 1 所示的二级膜分离的工艺流程(膜-膜集成工艺)。图 1 中所示的一级膜和二级膜分别由若干个膜分离器组成。

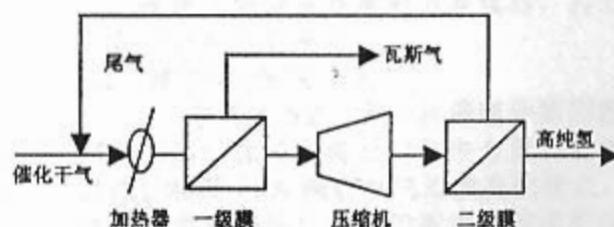


图 1 膜法催化干气回收氢气工艺流程

3.3 膜-膜集成工艺的参数计算

以国内某炼厂典型的催化裂化干气数据为实例, 以期对该工艺流程和经济性能有一具体认识。

以 $10000\text{m}^3/\text{h}$ 催化裂化干气为一个典型单元, 各组分及组成列于表 2。

表 2 催化干气的气体组成及参数

组分	组成/%	流量/ $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$	压力/MPa
氢	31.4	140.18	1.1
甲烷	21.83	97.46	
乙烷	12.1	54.02	
乙烯	16.2	72.32	
丙烷	2.06	9.20	
丙烯	2.02	9.02	
C_4^+	1.05	4.69	
氮	13.34	59.55	

膜分离单元的操作条件为: 操作温度 55°C , 操作压力 1.1MPa (表压), 高纯氢的压力 0.05MPa (表压), 瓦斯气压力 1.0MPa (表压)。采用 CH-3 型分离膜的性能参数, 对上述工艺流程利用数学模型^[6]进行计算, 得出以下预期结果。得到的

高纯氢和瓦斯气计算结果分别见表3和表4。对于温度的要求,一级膜分离器的温度大于瓦斯气的露点温度(该温度约为45℃),以免重组分的冷凝而损坏膜分离器。

计算表明,采用膜面积为900 m²的CH-3型分离膜,氢气的纯度可以达到99.3%;同时氢气回收率高达97.3%。若按膜法回收氢气的成本比制氢市场价格低0.5元/m³,以8000 h/a计,则10000 m³/h催化裂化干气单元中可实现利润1200万元/年。全国每个大中型炼油厂的催化干气的量为几万立方米/小时到几十万立方米/小时。以此计算,经济效益甚为可观。

表3 高纯氢的气体组成

组分	体积分数/%	流量/kmol·h ⁻¹	压力/MPa
氢	99.30	136.40	
甲烷	0.19	0.26	
乙烷	0.13	0.18	
乙烯	0.15	0.21	0.05
丙烷	0.03	0.04	
丙烯	0.02	0.03	
C ₄ +	0.03	0.04	
氮	0.14	0.19	

表4 瓦斯气的气体组成

组分	体积分数/%	流量/kmol·h ⁻¹	压力/MPa
氢	1.20	3.71	
甲烷	30.91	95.53	
乙烷	19.18	59.28	
乙烯	22.00	67.99	1.0
丙烷	2.98	9.21	
丙烯	2.90	8.96	
C ₄ +	1.46	4.51	
氮	19.37	59.87	

3.4 膜-膜集成工艺的几个特点

(1) 采用该工艺,氢气的纯度和回收率比较高,分别达到了99.3%和97.3%。

(2) 该工艺对膜的性能要求比较高。采用的CH-3型分离膜的 α (H₂/CH₄)已达到110,使正在开发的膜分离器更适用于在炼厂使用。目前,本课题组在制膜工艺中引入PCM技术,有望使该类膜的 α (H₂/CH₄)值能进一步的提升,使之进一步满足更低压力和浓度的炼厂气氢源回收需求。

(3) 在该工艺流程中,利用原料气原有的压力,不在一级膜分离前将原料气加压,而在一级膜分离后将提浓后的氢气加压。这样既可以减少投资,而且也可以大大减少能耗。针对该种原料气,采用在一级膜前加压和一级膜后加

压,气量的比值一般为(3~5):1,即压缩3~5倍气体和压缩1倍气体的运行费用及压缩机设备投资费用的差别优势。这在能量利用上是合理的。

(4) 在该集成工艺中,瓦斯气的压力基本没有降低,可以直接进入炼厂的瓦斯管网中。

(5) 对于该集成工艺中的二级膜,可以根据实际工况选择采用PSA或深冷技术来代替,以达到相应的技术指标和满足不同工艺的要求。

4 几种集成工艺的比较

目前文献中涉及到氢回收技术的多集中在深冷、PSA、膜分离3种单项技术间的比较。比较的结果是各有所长,但膜分离的综合效益是相对较好的,也是分离新技术方面的现阶段的发展方向。

对于从催化干气中回收氢气的集成工艺的比较在文献中几乎没有。比较切实可行、有现实意义的集成技术主要包括以下4种^[4,5]。

4.1 膜-膜集成工艺

继承了膜分离技术的所有优点,并且该工艺有自己独特的亮点。

4.2 膜-PSA集成工艺

该工艺的特点之一是:利用膜分离回收氢气回收率高的优点,将原料气中含量较低的氢气提浓;利用PSA回收氢气浓度高的优点,将氢气纯度提高到炼厂需要的浓度;该流程综合两种工艺的优点,达到了得到高回收率、高浓度氢气的目的。

特点之二:利用膜分离的尾气(瓦斯气)不降压的优点和PSA产品氢气不降压的优点,保证得到较高压力和较高纯度的产品氢气,同时得到压力不降低的大量的瓦斯气。与第一种工艺相比,氢气的回收率降低,但氢浓度可以达到更高。以本文提供的催化干气的数据来计算,得出的结果见表5。

表5 膜-PSA集成工艺产纯氢气体的组成

组分	组成/%	流量/kmol/h	压力/MPa
氢	99.90	112.14	
甲烷			
乙烷			
乙烯			
丙烷	0.10	0.09	1.0
丙烯			
C ₄ +			
氮			

注:氢气的纯度可达99.9%,回收率只有80%。

4.3 膜-深冷集成工艺

1995年,大连化学物理研究所膜中心首次提出了将膜分离和深冷联合集成用于催化裂化干气的氢/烃分离^[7],即先用膜分离从催化干气中回收绝大部分氢气,使干气中 $C_1 \sim C_3$ 组分得以富集;脱甲烷塔塔顶露点大幅度下降,使深冷分离效率提高、能耗下降,更容易操作。经膜分离后所得的富氢气体可用于油品加氢,贫氢气体由于压降不大,经适当减压后,可用于深冷分离中脱甲烷塔的操作,制取乙烯和丙烯等化工原料,而脱甲烷塔塔顶气仍可作为燃料使用。这样,就把催化裂化干气的资源全部得以利用。

4.4 PSA-深冷集成工艺

波兰一座炼厂采用PSA/深冷分离组合工艺来回收氢气和 C_2^+ 。该工艺利用PSA技术将炼厂气中的氢气分离,使PSA解析气中的 C_2^+ 富集。由于解析气为常压,需经压缩机压缩后送深冷分离得到 C_2^+ 。与第三种工艺相比,显然能耗要大大增加。

表6 氢气回收中几种集成工艺的综合比较^[4-5]

考虑因素	膜-膜	膜-PSA	膜-深冷	PSA-深冷
回收氢/%	≥99	99.9~99.99	90~95	99.9~99.99
氢回收率/%	≥97	80~85	85~90	80~85
投资	低	中	中	高
操作费用	低	中	中	高
灵活性	极高	高	中	低
可靠性	极高	高	极高	高
副产品	可能	可能	是	是
易于扩建性	高	中	中	低

比较结果:第一、二种工艺主要目的是为得到高纯度的氢气,一般情况下尾气作为燃气送入瓦斯管网,相比较而言,膜-膜集成工艺优于膜-PSA集成工艺,第三、四种工艺的主要目的是为了得到乙烯、丙烯等化工原料,氢气是它其中的一个产品,从能量利用的合理性方面考虑,第三种工艺优于第四种工艺。4种集成工艺的中和比较见表6。

符号说明

ARGG	高产液化气 and 石油, Atmospheric Residue Maximum Gas Plus Gasoline;
DCC	催化裂解, Deep Catalytic Cracking;
FCC	流化催化裂化, Fluid Catalytic Cracking;
J	气体的渗透速率;
PSA	变压吸附, Pressure Swing Adsorption;
α	混合气体分离系数。

参考文献

- 侯祥麟. 中国炼油技术[M]. 第2版. 北京: 中国石化出版社, 2001. 104-213
- 王宝珠, 王贤清. [J]. 石油与天然气化工, 1997, 26: 22-28
- 蔡耀日. [J]. 炼油设计, 2000, 30(6): 35-38
- 时钧, 袁权, 高从禧. 膜技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 489-567
- 董子丰. [J]. 低温与特气, 1997, 3: 34-42
- 朱藻琳, 蒋国良. [J]. 化工学报, 1987, 38: 281-292
- 蒋国良, 徐仁贤, 陈华. [J]. 石油炼制与化工, 1995, 26: 26-29

Study on the Hydrogen Recovery from the Low-Pressure and Low-Concentration Refinery Gases based on the Membrane Technology

Zhou Yiliang, Ye Zhen, Yu Feng, Chen Yong, Wu Ming

(Dalian Institute of Chemical Physics, National Engineering Research Center of Membrane Technology, Dalian 116023)

Abstract A new membrane-membrane hybrid technology for the low-pressure and low-concentration hydrogen recovery from refinery gases was presented. The author described the flow charts of membrane-membrane hybrid technology and calculated the technical parameters. Finally, a comprehensive comparison among membrane-membrane, membrane-PSA and membrane-cryogenic process was made, and membrane-membrane technology is superior to the others to some extent.

Keywords refinery gas, catalytic cracking, dry gas, membrane separation, hybrid, hydrogen, PSA, cryogenic