

膜分离在制氢装置中的应用

杨振国

(中国石油辽阳石化公司技术处 辽宁 辽阳 111003)

[摘要] 利用气体膜分离技术从炼厂干气中回收氢气是一种高效的手段,采用中空纤维复合膜提浓氢气后,用于PSA单元;对膜分离技术进行了介绍,并就其在制氢装置提纯氢气的应用情况和存在问题进行了分析。

[关键词] 膜分离;氢气;应用

[中图分类号] TQ 051.8*93

[文献标识码] B

[文章编号] 1003-5095(2009)05-0033-03

石化工业是个耗氢大户,多年来,在石化工业中,氢气一直供不应求。随着原料油变重和对辛烷值要求的提高,氢气的供需矛盾更加突出。近年来,氢气分离与回收一直是石油化工领域中需要解决的关键问题。辽阳石化制氢装置通过干气膜分离制氢技术将原料加氢裂化干气、PSA解析气以及加氢精制干气提浓至90%以上,再通过新PSA提纯成新氢,可以优化制氢装置的原料,降低制氢装置的运行成本,使制氢装置原料可加工焦化干气,膜分离产生的非渗透气,以达到多产新氢、降低装置能耗的目的。

1 膜分离技术

目前,回收氢气的方法主要有变压吸附法、膜分离法、深冷分离法。由于同传统的分离过程相比,膜分离具有无相变、设备简单、操作简单、能耗低和无污染等特点,自20世纪问世以来,颇受科学界关注。

膜分离技术回收炼厂气中氢气的最早工业装置于1988年在英国伏利炼厂投产,从加氢裂化装置排放气中回收氢气,当时采用的是美国空气产品公司的醋酸纤维素膜,处理量为64 900 m³/h,回收率90%,氢浓度超过95%。2002年,中石化镇海炼油化工股份有限公司实现了炼厂气低压氢膜回收装置的第一次国产化。

膜的分离作用是借助于膜在分离过程中的选择渗透作用,使混合物得到分离。利用各气体组成在高分子聚合物中的溶解扩散速率不同,因而在膜两侧分压差的作用下导致其渗透通过纤维膜壁的速率不同而分离。推动力(膜两侧相应组分的分压差)、膜面积及膜的选择性构成膜的三要素。依照气体渗透通过膜

速率快慢,可把气体分成快气和慢气。常见气体中,如H₂O、H₂、He、H₂S等称为快气,而称为慢气的则有CH₄及其他烃类、N₂、CO、Ar等。原料气体在分压差的驱动下,快气(氢气)选择性地优先透过纤维膜壁在管内低压侧富积而作为渗透气(产品气)导出膜分离系统,渗透速率较慢的气体(烃类)则被滞留在非渗透侧,压力几乎跟原料气相同,经减压冷却后送出界区,从而达到分离的目的。

2 工艺流程

由加氢精制来的精制干气通过干气压缩机升压后,与加氢干气合股,经脱硫塔脱硫,再进入脱硫反应器进行精脱硫,之后到制氢,与解吸气混合,之后进入膜分离系统的预处理系统。混合气经旋风分离器初步除去较大的水滴、油滴,再由两级高效过滤器有效地除去气体中夹带的细小固体和油雾、水雾以及气溶胶,经过预处理的气体进入膜分离系统的膜分离器,经过分离后其渗透气进入渗透气压缩机加压后去PSA,非渗透气经压缩机送往制氢转化系统作原料。工艺流程见图1。

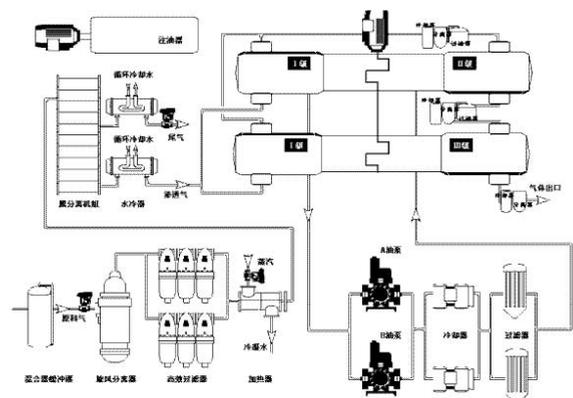


图1 膜分离系统工艺流程图

[收稿日期] 2009-01-17

[作者简介] 杨振国(1974-),男,工程师,主要从事工艺技术管理工作。

膜分离装置引入了旋风分离器和高效过滤器。旋风分离器工作原理为离心及重力分离。其作用为初步除去固体较大颗粒,以及较大的液滴(水滴、油滴)。该设备要求操作工根据原料气中液体含量的多少,以及旋风分离器液位指示,定期手动排液。高效过滤器第一级为前置过滤器(SFF),滤芯为烧结不锈钢丝毡,第二级为精密过滤器(MF),第三级为超精密除油过滤器(SMF),滤芯均为硅硼玻璃纤维。其作用为有效地除去气体中夹带的细小固体颗粒和油雾、水雾以及气溶胶与聚集体。其对机械颗粒的滤除精度可达到0.01 μm,残余含油量 < 0.1 mg/m³。该设备要求操作工根据原料气中液体含量的多少,严格遵守操作规程,定期排液。该过滤器的滤芯使用寿命8 000 h,或根据差压计指示,更换滤芯。

3 膜分离器工作原理

中空纤维膜分离器组:采用了10组膜分离器组成,每组5根。膜分离器是本装置的主体,是核心。该设备有3个接口,一为原料气入口,一为尾气出口,一为渗透气出口。膜芯最高使用温度60℃,膜分离器不能反压(渗透侧压力大于原料侧压力)。膜分离器芯部是由数以万计的中空纤维管组成。原料气由分离器原料气入口进入沿纤维束外表面流动,气体接触到中空纤维膜时便进行渗透、溶解、扩散、解析过程。由于中空纤维膜对各种气体的选择性不同,从而达到分离的目的。如氢气在膜表面渗透速率是甲烷、氮气及氩气等的几十倍。氢气进入每根中空纤维管内,汇集后从渗透气出口排出,未渗透的尾气从膜分离器尾气出口排出。

4 实际运行情况

膜分离设计原料指标和产品指标见表1、表2。

表1 膜分离设计原料指标

项目	指标(V/V)/%
H ₂	≥74
H ₂ S	≤0.000 5
NH ₃	≤0.000 5
其他	无液体或酸碱性气体

表2 膜分离设计产品指标

项目	指标
H ₂ 纯度 /%	≥93
H ₂ 回收率 /%	≥90

表3 某日原料指标

原料气	2 00	10 00	18 00
H ₂	65.47	67.8	70.24
C 1	6.6	6.81	5.75
C 2	5.78	5.56	4.97
C 3	10.10	8.95	8.24
C 4	10.41	8.96	9.13
C 5	1.64	1.93	1.67
硫化氢	无	无	无

表3为一组实监测数据,2 00时H₂纯度为91.84%,H₂回收率为94.695%。10 00时H₂纯度为96.98%,H₂回收率为96.55%。18 00时H₂纯度为97.90%,H₂回收率为94.08%。由分析结果看,即使原料气中氢含量低于设计指标8%,H₂纯度和H₂回收率仍能达到设计指标。这说明所选用膜设计余量较大。

由开工各数据综合计算,H₂纯度为97.76%,高于设计指标(93%)。H₂回收率为90.41%达到设计指标(90%)。

运行中发现,提高膜分离的操作压力,有利于提高膜对氢气的回收率;随着原料气进料量的增大,渗透气中的氢气纯度也随着增加,而氢气的回收率却在下降。

5 应用中存在问题及对策

运行初期,C 3以上烃类含量较设计指标平均高出3%~5%,也就是说可能有液态烃穿过膜组并于集合管富积。这一点从渗透气和非渗透气集合管,从加氢干气缓冲罐脱液情况得到证实。据分析,C 3以上烃类含量高的主要原因是由于原料H₂含量低所致,故应尽量将原料H₂含量提高一些,以降低膜分离器负荷,延长其使用寿命。根据设计,达到设计工况,膜分离器使用寿命为10年,如原料C 3以上烃类接近20%,非渗透气侧C 3以上烃类接近50%,因液态烃的穿过,将严重降低膜分离器的使用寿命。

针对以上问题,采取了行之有效的对策。尽量提高原料气加热温度,抑制C 3以上烃类在膜分离器内液化。上游装置尽量保证原料H₂含量,以降低膜分离器负荷。现场保温尽快落实到位,搞好冬季防冻防凝。

(下转第37页)

闭环控制,代替原阀门定位器。改造需增加设备包括:1 台气动差压变送器,1 台气动靶式流量计,1 台指挥阀,1 根反馈弹簧。工作原理:在静态下,气动差压变零点输出调到 0.06 MPa 量程适当,指挥阀在 0.06 MPa 压力信号时,各气路处于截止状态,均不导通,气靶按反馈弹簧静止及伸长后的拉力大小调校出零点和量程,当主控盘输出 0.02~0.1 MPa 控制信号到气差变正压室,则气差变输出增加,>0.06 MPa 时压力作用于指挥阀控制输入端,使指挥阀动作,0.4 MPa 动力风进入三位阀的下气缸,上气缸通大气,三位阀打开,反馈杆移动,反馈弹簧拉长,气靶受到弹簧的拉力后,输出增大,气靶的输出信号反馈到气差变的负压室,当气差变正、负压室受力相等时,其输出又回到 0.06 MPa,指挥阀回到截止状态,三位阀停止运动,并保持某一稳定位置。改造的定位器投用之后,三位阀动作灵活,故障率明显降低。

3.6.3 手动控制系统改造

高压水泵自动控制系统繁杂,对工艺、仪表要求很高,一旦条件不能达到设计要求,则自动控制系统将不能正常运行,所以一旦工艺及仪表发生故障可能会对生产及安全造成影响,为解决此问题对手动控制系统进行改造。

手动操作系统控制设在主操作盘上,手动控制的联锁梯形图如图 2。

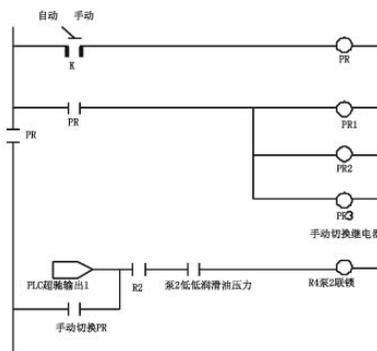


图 2

本次改造采用手 / 自运线路隔离,自动控制与手动操作信号互不干扰,手动时只保留润滑油泵压力联锁条件。因此手动时启动高压水泵不再受其他条件的限制,操作具有一定的危险性,需要谨慎、以防误操作发生危险。

手动操作系统中增设手动 / 自动选择开关、焦碳塔选择开关、三位阀控制开关及 4 台红色闪光报警灯,在手动操作状态下,4 台报警灯一直闪烁,以提醒操作人员注意安全。

4 结束语

通过一段时间运行证明本次 PLC 改造控制不仅在逻辑控制上简便易行,而且在闭环回路控制方面也有独到之处。

~~~~~  
(上接第 34 页)

## Application of Membrane Separation in Hydrogen Device

YANG Zhen-guo

(Technology Department of Liaoyang Petrochemical Company, Petro China Co., Ltd., Liaoyang 111003, China)

Abstract: It is one of the crucial and effective methods that hydrogen recovery process from refinery dry gas by use of hollow fiber composite membranes. It used to the hydrogen concentration for PSA unit. This paper introduce membrane separation technology, analys the application and the existing problems of membrane separation technology in hydrogen production devices.

Key words: membranes separate; hydroge; application