

膜分离回收技术在粗苯加氢装置中的应用

姚 勇 ,王留栓 ,潘爱军 ,刘春迎

(中平能化集团 尼龙化工公司 ,河南 平顶山 467000)

摘 要: 分析了膜分离氢回收技术在粗苯加氢装置中的应用 ,着重对平顶山神马奔腾化工股份有限公司粗苯加氢工艺中引入的膜分离氢回收技术做了详尽的介绍。

关键词: 膜分离 ; 氢回收 ; 工艺 ; 粗苯加氢

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: B

文章编号: 1003 - 3467(2011) 03 - 0050 - 03

氢气膜分离技术主要用来从含氢气体的混合气中分离和提浓氢气。它之所以在气体膜分离技术中占有如此重要位置的原因不仅是因为氢气在化工和石化工业中的重要性 ,而且还在于氢气膜分离所具有的技术适用性和经济合理性。本研究内容着重研究在国内苯加氢行业中 ,弛放中氢气的膜回收问题。

目前 ,我国有几十套苯加氢精制装置 ,这些装置无一例外的都要用到氢气作为原料来精制粗苯。神马奔腾化工公司采用的高压法吨产品耗氢气在 300 Nm³ 左右 ,而低压法吨产品耗氢气在 100 Nm³ 左右 ,氢气使用后的排放气体含有 70% (体积分数) 的氢

气 ,每小时有 1 000 Nm³ 的气体送入燃料气管网被烧掉 ,浪费了宝贵的氢资源。如果将这部分氢气加以回收利用 ,每年可以回收氢气 320 万 Nm³ 左右 ,将创造良好的社会环境效益和经济效益。

1 氢气膜回收的现状

1.1 膜材料

从早期的醋酸纤维中空纤维、聚砜发展到现在的聚酰胺、聚酰亚胺 ,不但使氢气选择性提高了 4 ~ 5 倍 ,而且使工作温度也提高 2 ~ 3 倍。这样极大地提高了氢气分离膜的效率。

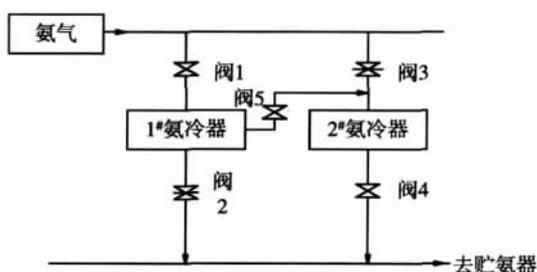


图2 改造后操作情况

3.2 冷冻盐水实施方案

经多方论证和计算后 ,公司决定将冷冻站装置载冷剂由氯化钙水溶液改为甲醇水溶液 ,方法是将甲醇和软水按 40% 和 60% 的比例配比后形成甲醇水溶液作为载冷剂。载冷剂输送系统采用闭式循环 ,经输送泵送至各工艺装置用户 ,提供冷量后靠位差返回冷媒槽循环使用。

4 实施后的状况

改造后 ,氨冷器由并联改为串联 ,高温、高压的氢气能够二次降温 ,大大降低了冰机出口压力 ,由原

来的 1.5 ~ 1.6 MPa 降至 1.2 ~ 1.3 MPa ,冷媒温度由原来的 -1 ~ -8 ℃ 降到 -1 ~ -12 ℃。不仅避免了冷冻站系统的非正常停车 ,而且也使 DMF 合成塔的放空量减小了 ,每吨 DMF 能够节约 10 kg 二甲胺 (MDA) 以及 CO。载冷剂由氯化钙水溶液改为甲醇水溶液后 ,在输送过程中系统冷量的损失以及对管道及设备的腐蚀都大大降低 ,另外输冷量效率显著提高 ,从而使制冷介质氨的温升幅度变小 ,形成系统的良性循环。

5 经济效益

自甲胺车间变压吸附工段采用此法对该冷冻站改造后 ,按生产每吨 DMF 节约 10 kg 二甲胺 (MDA) ,如果 DMF 销售按 5 500 元/t ,按年产 3 万 t 甲胺计算 ,年增效 150 万元。另外冷冻站装置载冷剂由氯化钙水溶液改为甲醇水溶液后 ,不但提高效率减少了损失 ,同时由于减少了对设备的腐蚀 ,也相应减少了对设备检修的投入 ,可谓一举多得。

1.2 膜结构

早期制造的复合膜,底膜呈手指状的大孔,阻力虽小,但不耐压。现在制造的复合膜,底膜呈蜂窝状小孔,阻力也不大,但能承受高压,使膜的耐压差提高了2~3倍。当膜材料和膜面积确定后,气体渗透量和膜两侧压差成正比,耐压差的提高将增大气体的渗透量。

1.3 膜组件的型式

从早期的平板式,发展到现在的螺旋卷式和中空纤维式,不但提高了膜的耐压程度,而且增大了膜的比表面积(即单位体积的膜面积)。平板式的比表面积为 $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$,螺旋卷式为 $1\,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$,中空纤维式为 $15\,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$;如以平板式比表面积为1,则螺旋卷式为3.3,中空纤维式为50,比表面积增大至50倍,极大地提高了反应器的工作效率,减少了反应器的占地面积。

在取得以上的进展后,出现了现在的耐温、耐压、氢气选择性高、渗透气量大的氢气分离膜,从而为氢气分离膜在化工和石油化工工业中的应用奠定

了基础。

粗苯高温加氢精制过程中,将产生一部分弛放气,以维持反应系统氢气分压,保持转化率。弛放气组分中氢气占70%~75%,其余大部分为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 气体,在该领域的氢气膜回收应用,目前国内尚没有开展。因此,本研究项目将对国内苯加氢装置的弛放气的膜回收氢气技术进行探讨和研究。

2 从粗苯精制的弛放气中回收氢

平顶山神马奔腾化工公司有一套3.5万t/a粗苯精制装置,采用LITOL法加氢工艺,反应压力5.5 MPa(g),反应温度为600~630℃,每小时补充氢气 $1\,300 \text{ Nm}^3$,弛放气为 $800 \text{ Nm}^3/\text{h}$,其中氢气含量为70%左右,其余为甲烷等低碳烷烃,其组成见表1。

循环气体的压力在5.5 MPa(g)左右,补充氢气的压力为0.6 MPa(g)左右,非渗透气压力为0.35 MPa(g)左右,膜两侧的压差4.9 MPa(g)左右,得到的氢气纯度能够满足补充氢气的要求,这样的工艺状况是非常适合膜的运行。

表1 精苯装置循环气体分析表

| 组分 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 平均 |
|-------------------------|-----|--------|--------|-----|-----|--------|--------|--------|-----|--------|--------|--------|-----|-----|--------|-----------|
| $\text{H}_2/\%$ | 71 | 71.3 | 71.3 | 72 | 70 | 70.7 | 70.4 | 69.5 | 71 | 70.4 | 72.7 | 70.1 | 71 | 70 | 69.9 | 70.81 |
| $\text{C}_1/\%$ | 26 | 25.9 | 27 | 28 | 27 | 27.3 | 27.2 | 24.2 | 27 | 28.8 | 28.2 | 24.2 | 27 | 28 | 29.1 | 26.96 |
| $\text{C}_2/\%$ | 3.6 | 3.71 | 3.74 | 3.3 | 3.8 | 3.64 | 2.79 | 3.86 | 3.6 | 3.68 | 3.67 | 2.64 | 3.7 | 3.8 | 3.98 | 3.57 |
| $\text{C}_3/\%$ | 0.3 | 0.31 | 0.31 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.24 | 0.33 | 0.3 | 0.31 | 0.32 | 0.19 | 0.3 | 0.4 | 0.33 | 0.30 |
| $\text{C}_4/\%$ | 0 | 0.03 | 0.04 | 0 | 0 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0 | 0.02 | 0.03 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.02 |
| $\text{N}_2/\%$ | 0.4 | 0.49 | 0.07 | 0.2 | 0.3 | 0.27 | 0.21 | 0.22 | 0.2 | 0.72 | 0 | 0.02 | 0.6 | 0.1 | 0 | 0.25 |
| 苯/ 10×10^{-6} | 420 | 1\,852 | 1\,344 | 44 | 759 | 1\,309 | 1\,474 | 1\,321 | 526 | 1\,366 | 1\,559 | 1\,492 | 885 | 960 | 1\,694 | 1\,133.67 |
| 甲苯/ 10×10^{-6} | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 48 | 16 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4.27 |

3 技术方案及技术分析

采用美国空气公司生产的Prism膜(材质为聚酰亚胺中空纤维),对其中的氢气进行回收。方案如图1所示:

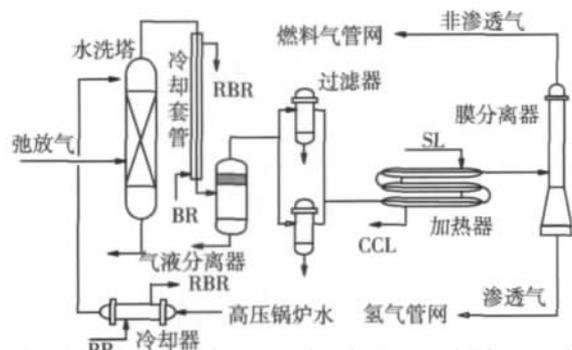


图1 Prism膜氢回收工艺示意图

膜分离的工艺可分为预处理和膜分离两部分。

原料气以5.25 MPa(g)的压力,约45℃的温度进入。原料气由水洗塔(T601)的底部进入,高压热水经减压阀减压至5.4 MPa(g)进入冷却器冷却至40℃后送到水洗塔的顶部,为确保水洗效果,设有脱盐水低流量联锁FSL(FIS-603)报警。水洗塔内装有高效填料,可使原料气与洗涤水充分接触。含胺水从塔底排出,并由LICSA-601控制LV-601调节阀直接送出界区。洗后气体从塔顶出来,该气体含有该温度压力下的饱和水蒸气及雾沫,为防止液体进入膜分离系统,原料气体又经过气液分离器(D601)用于除去夹带的雾沫,并设有液位显示及报警;出来的气体再经过高效过滤器将气体中液滴进一步除去。

离开高效过滤器的原料气含有该温度、组成下

的饱和水蒸气。为避免水蒸气在普里森分离器渗透侧浓缩后凝结,并使分离器处于最优化的工作状态,设一进料加热器 E-601 将原料气升温至 80 °C,该加热器加热介质为低压蒸汽,通过 TISCA-601 进行温度调节,并设有原料气温度高低报警及高联锁。

加热后的原料气离开装置的预处理单元,进入膜分离器 X-601 回收其中的氢气,富氢的渗透气通过中空纤维膜管壁从靠近分离器原料气入口的渗透气口离开,经计量后管输送出界区。非渗透气

离开普里森分离器的壳程,经减压后直接去用户的燃料气管网。

4 膜运行情况与分析结果

设计公称处理能力:500~1400 Nm³/h,本次运行时膜的处理量为 700 Nm³/h。设计要求:500 Nm³/h,回收率 95.0%,纯度 91.5%;1400 Nm³/h,回收率 83.0%,纯度 96.0%。72 h 分析结果详见表 2。

表 2 运行 72 h 时的分析结果

| 时间/h | | 8 | 16 | 24 | 32 | 40 | 48 | 56 | 64 | 72 | 平均 |
|------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| 循环氢气 | 气量/Nm ³ ·h ⁻¹ | 731 | 706 | 710 | 723 | 710 | 691 | 690 | 720 | 670 | 705.69 |
| | 氢气(体积分数)/% | 71 | 71.4 | 72 | 71.5 | 69.2 | 70.4 | 70 | 70.3 | 69.7 | 70.61 |
| | 甲烷(体积分数)/% | 25.5 | 24.1 | 23.7 | 24.3 | 26 | 26.2 | 24.9 | 24.9 | 25.7 | 25.03 |
| 渗透气 | 气量/Nm ³ ·h ⁻¹ | 435 | 483 | 464 | 407 | 452 | 431 | 417 | 426 | 431 | 438.40 |
| | 氢气(体积分数)/% | 91.4 | 90.7 | 95.1 | 89.5 | 88.9 | 90.2 | 89.6 | 91 | 89.2 | 90.62 |
| | 甲烷(体积分数)/% | 8.6 | 5.51 | 7.8 | 7.35 | 7.35 | 7.98 | 6.59 | 7.25 | 7.35 | 7.31 |

从表 2 看出,本次运行时渗透气的 H₂ 浓度为 90.62%,氢气回收率 79.7%。

运行时装置能耗:普里森膜回收装置提供的公用工程包括电、蒸汽、仪表空气、冷冻水、锅炉水、氮气。电主要供仪表用电;蒸汽用来加热原料气;仪表空气用于现场仪表的操作和控制;氮气用于在开车前吹扫、置换管路。

公用工程消耗如下:低压蒸汽 0.6 MPa(g) 60 kg/h;仪表空气 0.4~0.6 MPa(g), <5 Nm³/h;锅炉水 6 MPa(g)、100 °C 300 kg/h;冷冻水 0.6 MPa(g) 5 °C 3.5 t/h。

膜分离系统运行以来,膜分离的氢气一直作为补充氢气通过补充氢气压缩机重新进行反应系统,作为原料,由于通过膜分离回收了外排燃料气中近 80% 左右的氢,使苯加氢的单耗从原来的 300 Nm³ 下降到 165 Nm³,减少了原料氢气的使用,降低了苯精制装置的消耗。

5 经济核算

各种原料及消耗的单价如下(按 2008 年底公司

内部结算价计):氢气,1.7 元/Nm³;冷冻水 [0.6 MPa(g) 5 °C] 4.44 元/t;0.6 MPa 蒸汽 90 元/t;锅炉水 [6 MPa(g)、100 °C],14.77 元/t;仪表空气,0.16 元/Nm³。该膜回收装置每小时回收氢气约 397.28 Nm³,耗费 675.38 元;消耗蒸汽 5.4 元;消耗冷冻水 15.54 元;消耗锅炉水 4.43 元;仪表空气 0.8 元。装置每年运行时间为 8 000 h,每年的经济效益 520 万元。装置投资 100 万元,投资回收期为 2.5 个月。该装置能耗极低,装置操作弹性大。在设计负荷的 50%~150% 的情况下,装置都能正常运行。

6 总结

随着膜回收装置的运行,装置的处理能力的提高,回收利用氢气的量逐渐加大,有效降低了精苯的成本,缓解了氢源的紧张情况。膜分离技术以其独特的优越性,无疑将发挥越来越大的作用。

收稿日期:2010-09-15

作者简介:姚勇(1971-),男,工程师,从事化工生产管理工作,电话:(0375)3816587。

欢 迎 订 阅

欢 迎 投 稿