

膜法回收天然气制合成油装置弛放气中氢气的流程分析

范瑛琦¹, 贺高红¹, 阮雪华¹, 李保军¹, 聂飞¹, 周岗²

(1. 精细化工国家重点实验室 大连理工大学, 辽宁 大连 116012;

2. 中国石油化工股份有限公司 镇海炼化分公司, 江苏 宁波 315207)

[摘要] 采用 UniSim Design 软件对膜法回收天然气制合成油装置弛放气中 H₂ 的流程进行模拟, 考察了聚酰亚胺 (PI) 膜组件的一段回收流程、聚砜 (PSf) 膜组件的一段和二段回收流程、渗透侧压力对产品 H₂ 纯度、H₂ 回收率 and 经济效益的影响。模拟结果表明, 当弛放气的压力 (表压) 为 3.0 MPa、温度为 45 ℃、流量为 $1.33 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 在满足回收要求的条件下, PI 膜组件的一段回收流程比 PSf 膜组件回收流程具有更高的经济效益; 当产品 H₂ 摩尔分数为 90.0% ~ 94.0% 时, 渗透侧压力 (表压) 应控制在 100 ~ 150 kPa。

[关键词] 膜分离; 天然气制合成油; 弛放气; 氢气回收; UniSim Design 软件; 模拟

[文章编号] 1000-8144(2009)11-1201-05

[中图分类号] TQ 028.1

[文献标识码] A

Process Analysis of Recovery of Hydrogen in Purge Gas from Gas-to-Liquid Plant by Membrane Separation

Fan Yingqi¹, He Gaohong¹, Ruan Xuehua¹, Li Baojun¹, Nie Fei¹, Zhou Gang²

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning 116012, China;

2. Zhenhai Refining & Chemical Company, SINOPEC, Ningbo Jiangsu 315207, China)

[Abstract] UniSim Design software was used to simulate the H₂ recovery process from purge gas of gas-to-liquid plant. In different processes with different membrane modules namely polyimide (PI) with one-stage recovery process and polysulfone (PSf) with one-stage and two-stage recovery processes, effect of permeation pressure on mole fraction of H₂ product, H₂ recovery rate and economic benefit were discussed. The simulation results showed that in conditions of purge gas pressure (G) 3.0 MPa, temperature 45 ℃ and feed flow rate $1.33 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$, choosing PI membrane module with one-stage recovery process can obtain higher economic benefit than choosing PSf membrane module when mole fraction of H₂ product is not more than 94.0%. When mole fraction of H₂ product is in the range of 90.0% - 94.0%, economic benefit is the highest if permeation pressure is maintained in the range of 100 - 150 kPa (G).

[Keywords] membrane separation; gas-to-liquid; purge gas; hydrogen recovery; UniSim Design software; simulation

天然气制合成油 (GTL) 是指以天然气生产的合成气为原料生产各种烃类及含氧有机化合物。该工艺对于平衡我国能源结构、解决石油短缺和保障能源安全稳定供给具有重要意义。由天然气生产的合成气中常含有 N₂ 和 Ar 等惰性气体, 它们在 GTL 的生产过程中不断累积, 从而降低反应物的分压、影响反应平衡、降低合成气的转化率。因此, 为保持 GTL 合成装置中惰性气体的含量在一定的范

围内, 必须定期排放一定量的弛放气。弛放气通常作为燃料气并入燃料管网。但弛放气中含有较多的 H₂ 和 CO, 对其回收可大大降低 GTL 的生产

[收稿日期] 2009-05-19; [修改稿日期] 2009-08-23。

[作者简介] 范瑛琦 (1984—), 女, 辽宁省大连市人, 硕士生, 电邮 fanyingqihome@yahoo.com.cn。联系人: 贺高红, 电话 0411-84707892, 电邮 hgaohong@dlut.edu.cn。

[基金项目] 新世纪优秀人才支持计划 (NCET-06-0272)。

成本。

弛放气中 H_2 含量较高,与 CO 相比易于回收。回收 H_2 后提高了弛放气中 CO 含量,可降低后续 CO 回收过程的处理负荷和能耗。 H_2 的回收方法主要有深冷法、变压吸附法、膜分离法和水合物法等^[1~8]。其中,膜分离法以其占地面积小、能耗低等优点被广泛应用于各种含氢气体的 H_2 回收^[6~8]。工业化的 H_2 分离膜组件主要有聚砜(PSf)膜和聚酰亚胺(PI)膜^[9~14]。两种膜的 H_2/N_2 分离系数(α_{H_2/N_2})和价格都相差较大,需要根据实际的生产情况选择合适的分离膜组件。

UniSim Design 软件是 Honeywell 公司在 HYSYS 的基础上结合了 Shadow Plant 仿真器和 OTISS 仿真器出品的一种石油化工流程模拟软件,可帮助工程师建立工艺流程并进行流程优化设计和工艺研究。

本工作采用 UniSim Design 软件对膜法回收 GTL 装置弛放气中 H_2 的流程进行了模拟和研究,考察了 PI 膜组件的一段回收流程、PSf 膜组件的一段和二段回收流程、渗透侧压力对产品 H_2 纯度、 H_2 回收率 and 经济效益的影响。

1 模型的建立

1.1 基本条件

GTL 装置现场采集的一组弛放气数据为:温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,压力(表压) 3.0 MPa ,流量 $1.33 \times 10^5\text{ m}^3/\text{h}$ 。GTL 装置弛放气的组成见表 1。 H_2 回收的指标为: H_2 回收率不小于 85.0% ,产品 H_2 摩尔分数不小于 90.0% 。

表 1 GTL 装置弛放气的组成

Component	Volume fraction, %	Component	Volume fraction, %
H_2	42.95	C_2H_6	0.69
CO	21.45	C_3H_8	0.86
CH_4	15.69	C_4H_{10}	0.62
CO_2	2.40	C_5H_{12}	0.44
H_2O	0.22	C_6H_{14}	0.21
H_2S	0.00	C_7H_{16}	0.08
N_2	14.39	Σ	100.00

1.2 膜的性能

使用 PSf 膜时, N_2 的渗透速率(J_{N_2})为 $26.3\text{ m}/(\text{s} \cdot \text{Pa})$;使用 PI 膜时, $J_{N_2} = 30.0\text{ m}/(\text{s} \cdot \text{Pa})$ 。膜的分离系数见表 2。

表 2 膜的分离系数

Table 2 Separation factors(α) of membranes

Membrane module	α_{H_2/N_2}	α_{CO_2/N_2}	α_{H_2O/N_2}
Polysulfone(PSf)	60	10	100
Polyimide(PI)	120	13	200

1.3 模型的建立

假设条件^[15]:(1)原料侧膜表面各点压力相同;(2)忽略支撑层对分离性能的影响;(3)忽略膜表面浓差极化的影响;(4)忽略渗透侧各点的压力变化。在假设的基础上,得出膜的渗透方程和物料平衡方程。

$$x_{i,p}F_p = J_i \Delta p_i A \quad (1)$$

$$F_F = F_R + F_P \quad (2)$$

$$x_{i,F}F_F = x_{i,R}F_R + x_{i,P}F_P \quad (3)$$

$$\sum x_{i,F} = 1 \quad (4)$$

$$\sum x_{i,R} = 1 \quad (5)$$

$$\sum x_{i,P} = 1 \quad (6)$$

组分 i 通过膜分离器的推动力(Δp_i)取组分 i 在膜两侧分压差的对数平均值,用式(7)进行计算:

$$\Delta p_i \cong \frac{x_{i,F}P_F - x_{i,R}P_R}{\ln\left(\frac{x_{i,F}P_F}{x_{i,R}P_R}\right)} - x_{i,P}P_P \quad (7)$$

采用 UniSim Design 软件中的 Component Spitter, Spreadsheet, Adjust 工具,根据式(1)~(7)对膜分离过程进行模拟计算。

H_2 回收率(φ)和经济效益(M)的计算式为:

$$\varphi = \frac{F_P x_{H_2,P}}{F_F x_{H_2,F}} \times 100\% \quad (8)$$

$$M = \sum B_i P_i - F - U - \sum \mu_i C_i \quad (9)$$

计算过程中设定: H_2 价格 $1.0\text{ 元}/\text{m}^3$,燃料气价格 $1200\text{ 元}/\text{t}$,电 $0.65\text{ 元}/\text{kW}$,冷却水 $0.5\text{ 元}/\text{t}$,膜折旧系数(μ_i) 0.2 a^{-1} ,其他设备折旧系数 0.067 a^{-1} ,PSf 膜组件价格 $600\text{ 元}/\text{m}^2$,PI 膜组件价格 $1400\text{ 元}/\text{m}^2$ 。

2 结果与讨论

2.1 回收流程的比较

用 PI 或 PSf 膜组件回收弛放气中 H_2 的一段回收流程见图 1。弛放气经预处理后进入膜组件,由

于 H_2 渗透速率较快,在渗透侧得到产品 H_2 ,渗余气作为下一步回收 CO 的原料气。

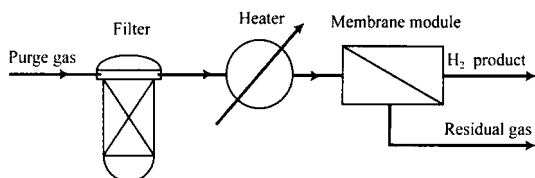


Fig. 1 One-stage process of recovery of H_2 from purge gas using PI or PSf membrane module.

产品 H_2 纯度对 H_2 回收率的影响见图 2。由图 2 可见,采用 PI 膜组件时,当产品 H_2 的摩尔分数不超过 94.0% 时, H_2 回收率均可保持在 85.0% 以上,能满足回收过程的要求;采用 PSf 膜组件时,由于其 α_{H_2/N_2} 较低, H_2 回收率随产品 H_2 纯度的提高而急剧降低,当产品 H_2 的摩尔分数为 90.0% 时, H_2 回收率仍低于 85.0%,不能满足回收过程的要求。

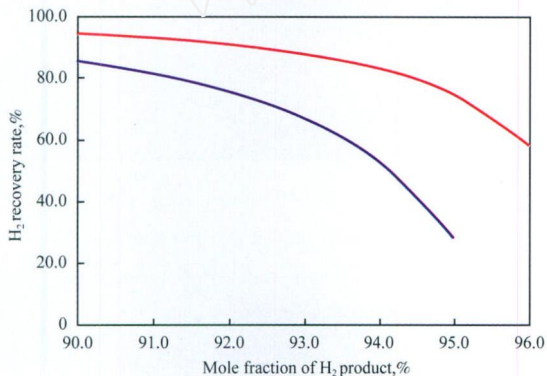


图 2 产品 H_2 纯度对 H_2 回收率的影响

Fig. 2 Effect of purity of H_2 product on its recovery rate.

Conditions: feed gas pressure(G) 3.0 MPa, temperature 45 °C, fresh feed gas flow rate $1.33 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$.

PI membrane module; — PSf membrane module

对于 PSf 膜组件的一段回收流程,由于产品 H_2 的摩尔分数达到 90.0% 时渗余气中仍含有摩尔分数为 25.0% 左右的 H_2 ,因此可对 PSf 膜组件进行二段回收流程的设计,对一段渗余气中的 H_2 进行二次回收,在保证产品 H_2 纯度的前提下,提高 PSf 膜组件的 H_2 回收率,满足产品回收要求。而对于 PI 膜组件,由于其一段回收流程已能满足回收的要求,所以不再考虑对其进行二段回收流程的设计。用 PSf 膜组件回收弛放气中 H_2 的二段回收流程见图 3。一段的渗余气进入二段,二段渗透气富含 H_2 ,二段渗透气压缩后返回一段入口,二段渗余气再作为下一步回收 CO 的原料气。

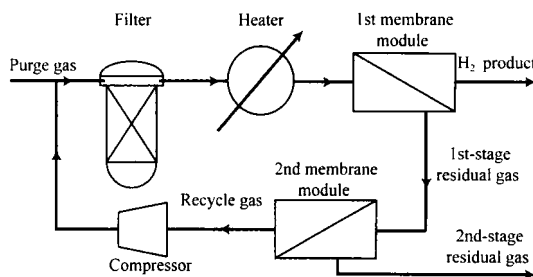


图 3 用 PSf 膜组件回收弛放气中 H_2 的二段回收流程

Fig. 3 Two-stage process of recovery H_2 from purge gas using PSf membrane module.

用 PSf 膜组件时产品 H_2 纯度对 H_2 回收率和一段入口流量的影响见图 4。由图 4 可见,随产品 H_2 纯度的提高,一段入口气体的流量增大, H_2 回收率基本不变化。这是因为虽然产品 H_2 纯度的提高减小了 H_2 的传质推动力,但二段渗透气的循环明显提高了一段入口气体的流量,从而降低了产品 H_2 纯度对 H_2 回收率的影响。采用二段操作,产品 H_2 摩尔分数在 90.0% ~ 97.0% 时, H_2 回收率基本稳定在 85.0%。

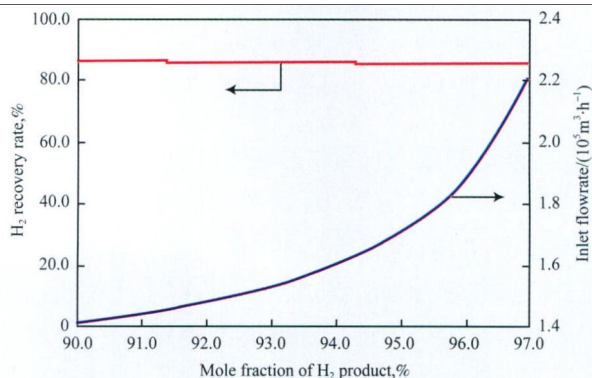


图 4 用 PSf 膜组件时产品 H_2 纯度对 H_2 回收率和处理量的影响

Fig. 4 Effect of H_2 product purity on its recovery rate and feed flow rate at inlet using PSf membrane module.

Conditions were referred to Fig. 2.

2.2 两种膜组件经济效益的比较

以 PI 膜组件一段回收流程产品 H_2 摩尔分数为 90.0% 时的经济效益为基准值,设定此时的经济效益为 100%,对 PSf 膜组件一段和二段及 PI 膜组件一段的回收流程进行经济性比较,其他条件下的经济效益除以基准值,得到该条件下的相对经济效益。产品 H_2 纯度对不同回收流程经济效益的影响见图 5。由图 5 可见,经济效益随产品 H_2 纯度的提高而减小;采用 PSf 膜组件一段回收流程时,由于 H_2 回收率下降较快,导致其经济效益下降速率大于二段回收流程的下降速率。

由于要求回收产品 H_2 的摩尔分数不低于

90.0%即可,由图 5 可见,当产品 H_2 摩尔分数不超过 94.0%时,PI 膜组件一段回收流程经济效益远高于其他两种流程。因此,选择 PI 膜组件一段回收流程回收 GTL 弛放气中的 H_2 。

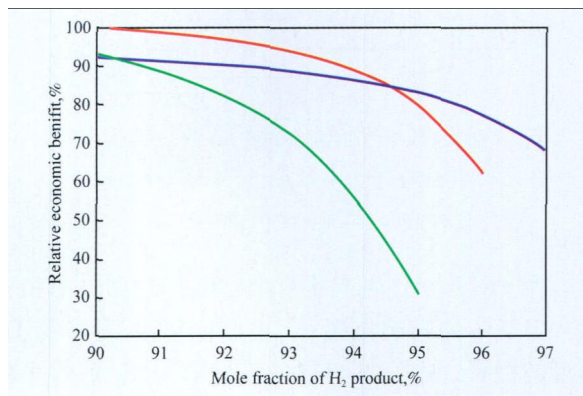


图 5 产品 H_2 纯度对不同回收流程经济效益的影响

Fig. 5 Effect of H_2 product purity on relative economic benefits of different recovery processes.
Conditions were referred to Fig. 2.

The relative economic benefit with respect to purity of H_2 product 90.0% by PI membrane module with one-stage process.

PI membrane module with one-stage; — PSf membrane module with two-stage; - - PSf membrane module with one-stage

2.3 渗透侧压力对回收过程的影响

渗透侧压力越低, H_2 跨膜传质推动力越大, 越有利于分离, 但因为产品 H_2 需通过压缩机返回高压的合成装置, 因此, 渗透侧压力越低, 压缩机投资和电耗就越大。为选择合适的渗透侧压力, 考察了产品 H_2 摩尔分数在 90.0% ~ 94.0% 时, 渗透侧压力对 H_2 回收率和经济效益的影响。

用 PI 膜组件时渗透侧压力对 H_2 回收率和经济效益的影响见图 6 和图 7。由图 6 和图 7 可知, 随渗透侧压力的升高, H_2 回收率降低, 经济效益则先增大后减小; 当产品 H_2 摩尔分数为 90.0% ~ 94.0% 时, 渗透侧压力(表压)控制在 100 ~ 150 kPa 内可有较高的经济效益。这是因为随渗透侧压力的升高, H_2 在渗透侧的分压增大, 在原料侧含量和压力不变的情况下, H_2 跨膜传质推动力降低, H_2 渗透通量降低, 由于 H_2 回收率与 H_2 渗透通量成正比, 故 H_2 回收率随渗透侧压力的升高而降低; 同时, 随渗透侧压力的升高, H_2 返回合成装置所需的压缩功耗减小, 即压缩机投资和电耗减小, 经济效益增大。因此, H_2 回收率的减小和压缩机投资和电耗的减小对经济效益的影响相叠加, 使经济效益呈现出随渗透侧压力的升高先增大后减小的现象。

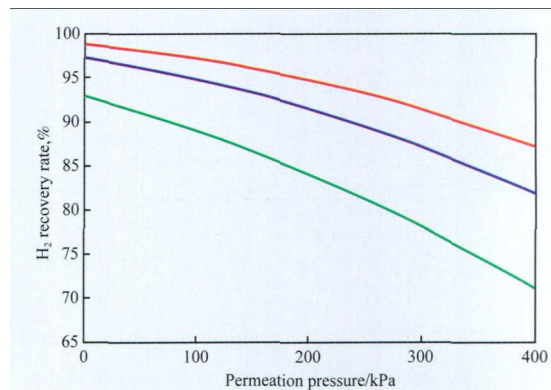


图 6 用 PI 膜组件时渗透侧压力对 H_2 回收率的影响

Fig. 6 Effect of permeation pressure on H_2 recovery rate using PI membrane module.

Conditions were referred to Fig. 2.

Mole fraction of H_2 product: — 90%; — 92%; - - 94%

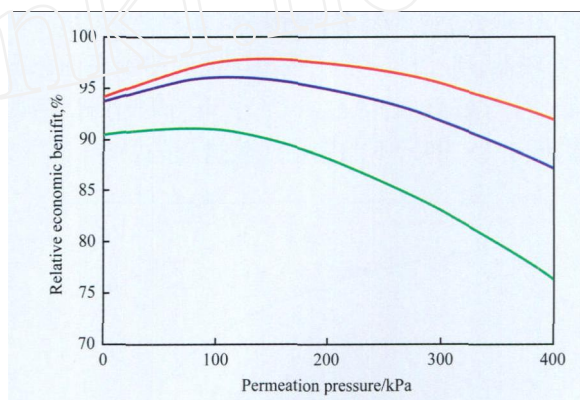


图 7 用 PI 膜组件时渗透侧压力对经济效益的影响

Fig. 7 Effect of permeation pressure on relative economic benefit using PI membrane module.

Conditions were referred to Fig. 2.

The economic benefit with respect to purity of H_2 product

90.0% by PI membrane module with one-stage.

Mole fraction of H_2 product: — 90%; — 92%; - - 94%

3 结论

(1) 在 GTL 弛放气为 3.0 MPa(表压)、45 °C、 $1.33 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$ 的条件下, 选用 PI 膜组件一段回收流程回收 H_2 比用 PSf 膜组件回收流程回收 H_2 具有较高的经济效益。

(2) 渗透侧压力对 H_2 回收率和经济效益的影响较大, 使用 PI 膜组件时, 在产品 H_2 摩尔分数为 90.0% ~ 94.0% 时, 渗透侧压力(表压)应控制在 100 ~ 150 kPa。

符 号 说 明

A	膜面积, m^2
B_i	产品价格, 元/ m^3
C_i	设备投资, 元

F	原材料费用,元/a
F_F	原料气摩尔流量,kmol/h
F_P	渗透气摩尔流量,kmol/h
F_R	渗余气摩尔流量,kmol/h
J_i	组分 i 的渗透速率,m/(s·Pa)
M	经济效益,元/a
P_i	产品总量,m ³ /a
p_F	原料侧压力,MPa
p_P	渗透侧压力,MPa
p_R	渗余气压力,MPa
Δp_i	膜两侧分压差推动力,kPa
U	公用工程费用,元/a
$x_{H_2 F}$	原料气中 H ₂ 的摩尔分数, %
$x_{H_2 P}$	渗透气中 H ₂ 的摩尔分数, %
$x_{i F}$	原料气中组分 i 的摩尔分数, %
$x_{i P}$	渗透气中组分 i 的摩尔分数, %
$x_{i R}$	渗余气中组分 i 的摩尔分数, %
φ	回收率, %
μ_i	折旧系数,a ⁻¹

参 考 文 献

1 Permea Inc. Asymmetric Gas Separation Membranes Having Improved Strength. US Pat Appl, US 5013767. 1989

2 气体产品与化学公司. 通过吸附膜进行氢气的回收. 中国, CN 1123193. 1996

3 化学工业部西南化工研究院. 变压吸附法从合成甲醇弛放气中提氢. 中国, CN 1040352. 1990

4 中国科学院广州能源研究所. 从含氢混合气体中回收和提纯氢

气的方法. 中国, CN 1359847. 2002

5 焦书建. 变压吸附技术回收炼油厂装置尾气中的氢气. 石油化工, 2006, 35(4): 350 ~ 353

6 大连欧科膜技术工程有限公司. 膜法回收甲醇合成过程放空气中氢气的系统. 中国, CN 1092972. 2005

7 中国石油化工总公司. 用膜分离技术从催化干气中回收氢气的装置. 中国, CN 1092696. 1994

8 Kaldis S P, Kaoantaidakis G C, Sakellaropoulos G P. Simulation of Multicomponent Gas Separation in a Hollow Fiber Membrane by Orthogonal Collocation – Hydrogen Recovery from Refinery Gases. *J Membr Sci*, 2000, 173(1): 61 ~ 71

9 陈祥俭. 高性能聚砜分离膜的种类、制备及应用. 合成树脂及塑料, 1985, (4): 55 ~ 58

10 Ye Zhen, Chen Yong, Li Hui, et al. Preparation of a Novel Polysulfone/Polyethylene Oxide/Silicone Rubber Multilayer Composite Membrane for Hydrogen – Nitrogen Separation. *Mater Chem Phys*, 2005, 94(2): 288 ~ 291

11 Kapantaidakis G C, Kaldis S P, Dabou X S, et al. Gas Permeation Through PSF – PI Miscible Blend Membranes. *J Membr Sci*, 1996, 110(2): 239 ~ 247

12 中西俊介, 楠木喜博. 聚酰亚胺中空纤维分离膜. 高分子纤维与应用, 1996, (7): 27 ~ 33

13 沈立强, 徐康志, 徐又一. 聚酰亚胺中空纤维膜研究进展. 功能材料, 2001, 31(增刊): 2 ~ 4

14 谢承志. 用膜分离工艺提取催化裂化干气中的氢气. 炼油设计, 1999, 29(6): 26 ~ 28

15 聂飞, 贺高红, 窦红等. HYSYS 中膜分离单元的优化. 见: 第二届全国石油和化工行业节能节水技术会议论文集, 北京: 化学工业出版社, 2008. 37 ~ 40

(编辑 李治泉)

• 技术动态 •

山西大学等联合开发的炔醛法 1,4 – 丁二醇
二段加氢催化剂完成工业化试生产

由山西大学与三维集团联合开发的炔醛法 1,4 – 丁二醇(BDO)生产用二段加氢催化剂已完成工业化试生产。该催化剂的工业化运行结果表明,在相同工艺条件下,与进口催化剂相比,BDO 产品收率由原来的 91% 提高到 96%;副产物甲基丁二醇含量由 0.25% 降至 0.15%;催化剂使用寿命由 6 ~ 8 个月延长至 10 个月以上;产品纯度、色度等质量参数优于采用进口催化剂所得产品;在低温(120 ~ 130 ℃)区间维持高活性的时间也比进口催化剂长,而且催化剂的生产成本比进口催化剂降低了 20%。

山东雷华塑料工程公司的改性聚丙烯柔性集装袋通过鉴定

山东雷华塑料工程有限公司完成的改性聚丙烯(PP)柔性集装袋生产技术及改性 PP 包装材料节能生产技术,通过山东省科技厅组织的专家鉴定。

改性 PP 柔性集装袋是分别利用 PP、纳米填料和抗紫外线吸收剂的特性,通过配方的优化设计,实施共混改性。该技术改善了材料的韧性,提高了材料的抗拉力,解决了 PP 包装袋在低温状态下发硬、易断裂的问题,提高了防紫外线及抗老化等级。改性 PP 集装袋性能优良,具有防潮、防尘、耐辐射和牢固安全的特点。改性 PP 集装袋具有足够的强度,可载重 0.5 ~ 3.0 t,容纳 500 ~ 2 300 L 的各类粉状、粒状和块状物品,适用于寒冷及炎热地区农资产品的包装储运。

该公司开发的改性 PP 包装材料节能生产技术可通过配方设计和改进挤出工艺,降低了生产中的电耗,节电率为 14.1%。该项目还对生产设备进行了改进,用电磁加热取代了原电阻式加热,并在料筒外部包裹保温隔热材料,减少热量散失,提高了热效率,调速方式也由滑差调速改为变频调速,节电效果显著。经生产及检测验证,改造后的工艺塑料挤出机组的能耗降低 24.1%,电耗明显降低,生产效率提高,降低了生产成本。