

采用膜分离技术回收炼油厂富氢气体中的氢气

陈文杰 顾 望 田正浩

中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司(山东省 255434)

摘要:介绍了膜分离氢气回收装置用于回收炼油厂富氢气体中氢气的运行情况,分析了该装置运行过程中出现的问题,并提出了优化改进措施。膜分离装置投用后,制氢原料混合气的氢质量分数由原来的 50% 左右降至 25% 左右,制氢原料组成得到优化,制氢装置产能得以充分发挥。

关键词:炼厂气 氢气 膜回收技术

中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司胜利炼油厂是我国最大的高硫重质原油加工基地之一,总加工能力 10 Mt/a,配置有多套加氢装置,包括 1.5 Mt/a 重油加氢装置一套,(1.40 + 0.56) Mt/a 加氢裂化装置(两套)和(2.60 + 0.60 + 0.60) Mt/a 三套柴油加氢精制装置(2.60 Mt/a 装置是加工胜利高硫高酸原油配套新建),0.50 Mt/a 焦化汽油加氢装置一套以及 0.2 Mt/a 临氢降凝装置一套。在消耗大量氢气的同时,加氢装置释放大量的富氢气体,除加氢裂化装置部分含氢气体经脱硫作制氢原料外,大部分作为燃料气烧掉,氢气资源没有得到充分利用,随着 2.60 Mt/a 柴油加氢精制装置建成投用,氢气消耗量随之增加,受现有的制氢能力制约,全厂氢气平衡困难。

2007 年 7 月,该厂在北生产区增设一套膜分离氢气回收设施,用于回收炼油厂富氢气体中的氢气,供加氢装置使用,以缓解全厂氢气平衡困难。该装置采用大连理工大学的中空纤维膜分离技术,该技术已经在中国石化安庆分公司、镇海炼化分公司等多个炼油企业成功使用,并取得了较好的经济效益。

1 方案实施情况

膜分离氢气回收装置设在第二制氢装置界区内,所处理原料气包括重油加氢装置净化干气、加氢裂化装置净化干气、PSA 解析气及一、二加氢装置释放的燃料气,装置处理能力为 20 dam³/h,操作弹性为 50% ~ 110%。设计原料气压力 0.6

MPa,原料气组成见表 1。设计产品氢体积分数 ≥ 90%,氢气压力 0.9 MPa,氢气总回收率 ≥ 90%。

表 1 设计原料气组成

Table 1 Composition of design feed gas %

原料	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄ ⁺	CO ₂
混合气	60	19	10	5	5.5	0.5

该装置包括原料气缓冲罐 1 台,冷却器 1 台,前处理单元(包括管道过滤器 1 台;旋风分离器 1 台;高效过滤器 2 套,互为备用;保安管道过滤器 1 台),一级膜分离单元(膜分离器 7 组共 28 台)。由于气体膜分离设施设计操作压力 3.4 MPa,因此新增压缩机 1 台与二制氢现有原料气压缩机 K-501A 一起作为氢气回收设施用压缩机,同时与制氢装置另外 2 台天然气压缩机出入口管线相接,可根据不同工况灵活使用。膜分离系统采用 DCS 控制方式。简要流程见图 1。

膜分离单元设有联锁旁路,事故状态时可以将膜分离的原料气跨过膜分离器直接送入非渗透气调节阀后直接作制氢原料。此时,为防止对制氢装置的冲击,增设了膜尾气放火炬的流程及流量控制阀,当膜尾气流量不正常增大时流量控制阀自动打开,将膜尾气分流一部分去火炬系统,以

收稿日期:2008-06-04。

作者简介:陈文杰,工程师,1994 年毕业于石油大学(华东)炼制系石油化工工艺专业,长期从事加氢工艺技术及炼油厂节能管理工作。联系电话:0533-7574095, E-mail: qlcwj@163.com

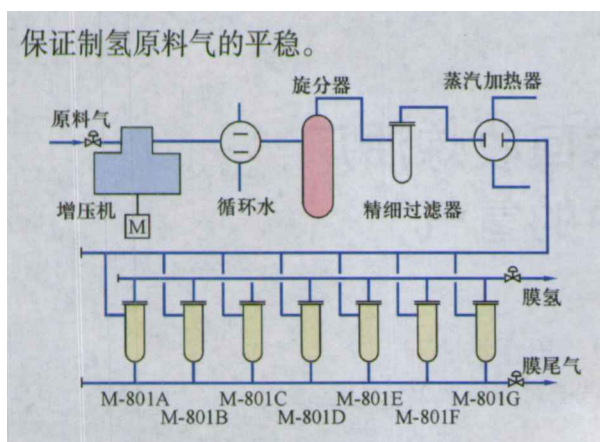


图 1 膜分离设施示意流程

Fig. 1 Process flow of membrane separation system

2 装置运行情况

2.1 开工初期

开工初期并入两组膜分离器,保持 10 dam³/h 左右的进料量,膜产氢量 7 600 m³/h,膜尾气量 2 400 m³/h,膜氢纯度 90% 左右,装置氢回收率高于 90%。原料气数据见表 2,产品氢纯度及氢回收率见表 3。

表 2 开工初期原料组成

Table 2 Composition of feedstock at start-up %

采样时间	07-19	07-20	采样时间	07-19	07-20
氢气	56.7	59.3	丁烯-异丁烯	0.22	0.22
空气	2.91	3.62	反丁烯	0.09	0.08
甲烷	22.7	19.5	顺丁烯	0.07	0.07
乙烷	5.58	4.6	异戊烷	0.87	0.77
乙烯	0.10	0.25	正戊烷	0.18	0.09
丙烷	4.89	5.60	总戊烯	0.14	0.01
丙烯	0.69	0.76	碳六	0.04	0.12
异丁烷	2.55	2.37	二氧化碳	0.18	0.42
正丁烷	2.04	1.96	一氧化碳	0.15	0.21

表 3 开工初期产品氢纯度及氢气回收率

Table 3 Product hydrogen purity and hydrogen recovery rate %

时间	原料气 H ₂	产品气 H ₂	尾气 H ₂	H ₂ 回收率
07-22	61.96	88.57	1.4	99
07-23	62.36	88.75	1.29	99
07-25	59.52	90.6	2.11	99
07-26	61.63	89.95	1.62	99
07-30	60.26	89.95	0.66	100
07-31	65.29	91.6	0.82	100
平均值	61.84	89.90	1.32	99.30

2.2 装置能耗

年装置耗能约 128 800 GJ,折合每吨氢气单耗 15.8 GJ,主要能耗为原料气升压消耗的电能。由

于产品氢原设计送至连续重整氢气增压机一并升压,因此产品氢升压所需电能未计入该装置,如果计入该部分电耗,则实际能耗高于上述数值。不包括产品氢升压能耗的公用工程消耗数据见表 4。

表 4 膜分离装置能耗

Table 4 Energy consumption of the unit GJ/a

项 目	能 耗
电	127 303.7
净化风	66.8
氮气	125.6
循环水	1 302.3
合计	128 798.3

2.3 实际运行情况

投用膜分离装置后,因重油加氢、加氢裂化等装置富氢燃料气由制氢原料气改进膜分离装置,使得制氢原料混合气的氢质量分数明显降低,由原来的 50% 降低至目前的 25% 左右,制氢原料组成得到明显优化,制氢装置产能得以充分发挥。受原料气不足的限制,装置运行负荷一直维持在 10 dam³/h 左右。膜产品氢纯度,运行初期可以达到 90% 以上,随着膜运行时间的增长,膜产品氢纯度有所下降,维持在 85% ~ 90%。

由于膜分离装置原料气包括一部分气柜回收气,此部分气体组成较为复杂,虽然经过脱硫单元处理,但仍然含有部分硫化氢、氮气、氨、一氧化碳等组分,膜分离装置不能完全脱除上述组分,导致膜回收氢气与含氯的连续重整氢气混合后,给连续重整装置带来较为严重的结盐堵塞及腐蚀等问题,连续重整装置被迫切断进料 18 h,更换了其中内漏的 9 个阀门。经过技术分析,进行必要的流程动改后,2008 年 1 月 9 日,将膜分离氢气改出连续重整装置氢气增压机,利用制氢装置原料气压缩机升压后并入 PSA 单元,经 PSA 提纯后作为新氢供加氢裂化装置使用。

实际运行中发现,膜分离氢气改入 PSA 装置后,PSA 提纯氢中 CO、CO₂、氮气含量升高,使加氢裂化装置循环气氢纯度有所下降,对处于运行末期的加氢裂化装置产生了一定影响。2008 年 2 月 2 日膜氢改出加氢裂化 PSA 单元原料气,直接改进第三柴油加氢装置新氢压缩机入口,作为柴油加氢装置新氢使用,运行至今。

3 存在问题及改进措施

富氢燃料气经过增压后在原料增压机分液罐

及膜分离预处理单元旋风分离器脱出的凝缩油量较大,设计流程为减压后外排至轻污油罐区,凝缩油挥发损失较大,同时旋分器分液效果不佳。通过对该部分凝缩油增设至第三常减压吸收稳定系统流程予以充分回收,并考虑在现有旋风分离器后增设一组旋分器,提高旋分脱油、脱水效果,减少水分和油的带入对后部分离膜的影响。

3.1 膜氢对连续重整装置的影响

膜氢并到连续重整氢气增压机入口分液罐处与连续重整氢气混合后,其含有的少量氨与连续重整装置所产氢气含有的少量氯生成铵盐结晶,使增压机入口过滤网频繁堵塞,严重时一个班清理滤网4次,清理下来的物质水溶性较好,分析表明氯化铵和其他机械杂质含量较高。

分馏系统脱戊烷塔、 C_3/C_4 分离塔塔顶回流罐频繁带水,一个班需排水3~4次,每次排水5 min,经分析认为膜氢中含有的饱和水随重整生成油进入后部分馏系统,在塔顶系统冷凝脱出,给生产操作带来一定困难。同时此部分水进入后部油路后,与油品中残留的氯离子及硫化氢等作用,对沿途的设备产生湿氯化氢、硫化氢腐蚀,造成了部分阀门的内漏。

3.2 膜氢对加氢裂化装置的影响

2008年1月9日,膜氢引入PSA单元,与连续重整氢气一起经PSA提纯后供加氢裂化新氢使用。运行中发现,膜氢改入后PSA产品氢中的CO含量有所上升。加氢裂化装置对新氢的指标要求为(CO + CO₂)质量分数低于50 μg/g,这是由于CO和CO₂在加氢裂化反应条件下会发生强放热甲烷化反应,影响加氢裂化装置的安全运行。

另外循环氢纯度有所下降,同时,循环氢中空气含量有所上升,循环机差压上升。通过调整PSA装置操作、增加反应排放氢的措施,PSA产品氢纯度和系统氢分压有所提高。

3.3 对柴油加氢装置的影响

2008年2月2日膜氢改入第三柴油加氢装置。由于未进一步提纯,氢纯度较低,直接供入2.60 Mt/a柴油加氢装置后,膜氢中的CO₂ + CO在加氢反应过程中发生甲烷化反应,产生的甲烷及膜氢中的部分惰性气体的带入,使循环氢纯度降低,被迫增大排放氢量,系统氢耗增加。

膜氢的改入降低了新氢纯度,装置新氢机入口氢气量增加,需全负荷运行,新上的赫尔碧格无级调速系统不能发挥节能效益,耗电量增加。

4 结论和建议

(1)通过膜分离技术回收炼油厂富氢气体中的氢气,可以提高炼油厂氢气利用率,优化制氢装置的气体原料,有利于炼油厂的氢气平衡,增加企业的经济效益。

(2)增设该类装置时必须对原料气慎重选择,优先选择比较“纯净”的加氢装置排放气,尽量不用气柜回收气等含氮、硫化氢、氨、一氧化碳等组分较多的气体,避免影响膜氢的质量,有利于扩大膜氢用户的范围。

(3)需要进一步完善膜分离装置原料预处理措施,减少原料气中杂质对渗透膜的影响,保证渗透膜能够稳定、长周期发挥作用,提高膜分离装置的经济运行水平。

(编辑 苏德中)

RECOVER HYDROGEN FROM REFINERY H₂-RICH GAS BY MEMBRANE SEPARATION PROCESS

Chen Wenjie, Gu Wang, Tian Zhenghao

Refinery of Qilu Company, SINOPEC (Zibo 255434, Shandong, China)

Abstract The operation of membrane separation unit to recover refinery H₂-rich gas was introduced. The problems in operation were analyzed and improvement measures were taken. After the commissioning of the membrane separation unit, the hydrogen in mixed gas for hydrogen generation feedstock has been reduced to about 25% from 50%. The composition of hydrogen generation feed are optimized and hydrogen generation capacity is fully utilized.

Key Words: refinery gas, hydrogen, membrane recovery process