

膜分离技术在甲醇弛放气回收装置中的应用效果分析及建议

杜康 新疆美克化工股份有限公司

摘 要：本文简述了膜分离技术以及在我厂甲醇装置弛放气回收利用的工艺原理及流程，以及在实际生产中，弛放气回收利用的实际效果，对当前运行中存在的问题进行分析，并提出了处理措施。为膜回收工艺提出切实有效的运行方法，以平衡膜分离的氢气回收率和氢气纯度的关系，调节甲醇合成系统的操作条件，达到最佳运行的经济效益。
关键词：膜分离 氢气 回收率 分析 建议

一、膜分离工作原理

膜分离系统的工作原理就是利用一种高分子聚合物薄膜来选择“过滤”进料气而达到分离的目的。当两种或两种以上的气体混合物通过聚合物薄膜时，各气体组分在聚合物中的溶解扩散系数的差异，导致其渗透通过膜壁的速率不同。由此，可将气体分为“快气”（如H₂O、H₂、He等）和“慢气”（如N₂、CH₄，及其它烃类等）。当混合气体在驱动力——膜两侧相应组分分压差的作用下，渗透速率相对较快的气体优先透过膜壁而在低压渗透侧被富集，而渗透速率相对较慢的气体则在高压滞留侧被富集。

各气体渗透量可表示为： $Q_i = (P/l) \cdot A \cdot (P_{xi} - p_{yi})$

式中： Q_i ——气体组分*i*的渗透量； (P/l) ——气体组分*i*的渗透系数； A ——膜面积； P ——原料气压力； p ——渗透气压力； x_i ——气体组分*i*在原料气中的体积分数； y_i ——气体组分*i*在渗透气中的体积分数。从上式可以看出：膜的分离选择性（各气体组分渗透量的差异）、膜面积和膜两侧的分压差构成了膜分离的三要素。其中，膜分离的选择性取决于制造商选用的膜材料及制备工艺，是决定膜分离系统性能和效率的关键因素。

膜分离系统的核心部件是一构型类似于管壳式换热器的膜分离器，数万根细小的中空纤维丝浇铸成管束而置于承压管壳内。混合气体进入分离器后沿纤维的一侧轴向流动，“快气”不断透过膜壁而在纤维的另一侧富集，通过渗透气出口排出，而滞留气则从与气体入口相对的另一端非渗透气出口排出。

二、工艺流程简述

我公司采用的膜分离装置为成都赛普瑞兴科技公司的产品，经稳压的甲醇弛放气（以下简称原料气）以4.650MPa(g)的压力和25℃的温度进入膜分离氢回收装置界区。

原料气首先进入水洗塔进行水洗，洗涤后原料气中的甲醇低于1000ppm以下。离开水洗塔塔顶的原料气携带有少量的液沫，在水洗塔的下游安装有一气/水分离器，用于除去夹带的雾沫。离开气/水分离器的原料气含有该温度、组成下的饱和水蒸汽。为避免水蒸汽在膜分离器渗透侧浓缩后凝结，同时为使膜处于最优化的工作状态，设一进料套管加热器加热原料气。加热后的原料气离开装置的预处理单元进入膜分离部分。在渗透侧得到压力2.0MPa(g)，浓度约为85%的氢气，而非渗透气直接送出界区。

整个膜分离系统基本上无运动部件，控制回路及监控点少，开停车方便快捷，甚少维修，开工率极高。

三、物料平衡表

膜回收氢气装置物料平衡见表1。

表1 物料平衡表

组成V% 成份	入塔气	出塔气	入膜气	渗透气	产品氢气	非渗透气
H ₂	57.825	58.199	58.199	81.456	81.456	25.413
CO	9.162	9.221	9.221	3.818	3.818	16.839
CO ₂	5.884	5.921	5.921	6.863	6.863	4.593
N ₂	6.602	6.644	6.644	2.070	2.070	13.092
CH ₄ O	0.829	234ppm	234ppm	271ppm	271ppm	1822ppm
CH ₄	17.647	17.760	17.760	4.808	4.808	36.019
Ar	0.878	0.884	0.884	0.394	0.394	1.574
C ₂	1.144	1.151	1.151	0.279	0.279	2.380
H ₂ O	25ppm	0.194	0.194	0.283	0.283	687ppm
Nm ³ /h	7031.40	6986.34	6986.34	4087.20	4087.20	2899.14
kmol/hr	313.90	311.89	311.89	182.46	182.46	129.43
kg/hr	3667.92	3685.13	3685.13	1325.44	1325.44	2359.69
温度℃	25.00	42.00	55.00	55.00	40.00	55.00
压力MPa	4.750	4.700	4.650	2.100	2.050	4.550
分子量g/mol	11.68	11.82	11.82	7.26	7.26	18.23

四、实际运行分析数据

膜分离装置自2008年5月投用以来一直运行平稳，但由于上工段原因，弛放气量和压力均未达到设计值，一直未能满负荷运行，以下数据为该膜回收装置连续3天的实际运行数据。

五、实际运行效果分析对比

从以上分析数据中可以看出，在连续三天的稳定运行中，弛放气的压力和氢气纯度基本一致，弛放气量有所变化，根据这些运行数据，通过公式 $n = \frac{N_1}{N_2} \times 100\%$ (N_1 为弛放气量， N_2 为渗透气量)计算，可以得出这三天的氢气回收率：

11月18日：弛放气压力 $P_1=3.976\text{Mpa}$ 流量 $N_1=4531 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 氢气浓度 $X_i=62.35\%$ ，渗透气压力 $P_2=1.97\text{Mpa}$ ，流量 $N_2=3020 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 氢气浓度 $Y_i=79.34\%$ 计算后得出氢气回收率为88.32%。同理，11月19日氢气回收率为91.22%，11月20日氢气回收率84.02%。

2011年11月18日 表1

组成 V%	弛放气色谱分析数据		
	弛放气	渗透气	非渗透气
H ₂	62.35	79.34	23.58
CO	5.40	3.01	14.37
CO ₂	3.87	4.02	2.89
CH ₄	19.78	9.04	43.45
C ₂ H ₂	/	/	/
C ₂ H ₄	/	/	/
C ₂ H ₆	1.23	0.38	3.02
O ₂	/	/	/
O ₂ +Ar	0.21	0.29	0.34
N ₂	7.10	3.85	12.28
Ar	/	/	/
CH ₃ OH	0.06	0.07	0.07
Nm ³ /h	4531	3020	1931.19
温度℃	57.07	42.00	57.02
压力MPa	3.976	1.97	3.98

2011年11月18日 表1

组成V%	弛放气色谱分析数据		
组分	弛放气	渗透气	非渗透气
H ₂	62.70	82.58	21.67
CO	6.52	3.37	14.27
CO ₂	4.58	4.73	3.78
CH ₄	19.05	6.87	43.61
C ₂ H ₂	/	/	/
C ₂ H ₄	/	/	/
C ₂ H ₆	1.09	0.26	2.77
O ₂	/	/	/
O ₂ +Ar	0.10	0.07	0.21
N ₂	5.95	2.10	13.65
Ar	/	/	/
CH ₃ OH	0.01	0.02	0.04
Nm ³ /h	5334.15	3402.96	1931.19
温度 ℃	57.02	41.35	57.02
压力 MPa	4.02	2.0	3.98

2011年11月18日 表2

组成V%	弛放气色谱分析数据		
组分	弛放气	渗透气	非渗透气
H ₂	62.42	79.54	23.53
CO	5.35	2.97	14.58
CO ₂	3.82	3.98	2.89
CH ₄	19.72	8.95	43.37
C ₂ H ₂	/	/	/
C ₂ H ₄	/	/	/
C ₂ H ₆	1.23	0.36	3.02
O ₂	/	/	/
O ₂ +Ar	0.25	0.27	0.34
N ₂	7.16	3.87	12.72
Ar	/	/	/
CH ₃ OH	0.05	0.06	0.07
Nm ³ /h	4425	3100	1931.19
温度℃	56.84	41.96	57.02
压力MPa	3.982	1.98	3.98

由计算得知,弛放气压力和渗透气压力不变,膜两侧压差不变的情况下,进膜气量小,氢气回收率高于设计值,渗透气氢气浓度则低于设计指标;进膜气量增大,渗透气氢气浓度会提高,但氢气回收率会下降,从这个结果来看,运行效果符合膜分离技术回收率和纯度成反比的这一特点。因为我厂甲醇合成一直未能满负荷运行,造成弛放气量也未能达到设计值,所以氢气回收率高于原设计值,而渗透气氢气浓度一直不达标。但是从甲醇合成运行情况来看,还是达到了预期的(下转第142页)(上接第140页)目的。

六、结论

为使膜分离装置能达到最佳的运行效益,在今后膜分离运行中给出以下几点建议:

(一)膜回收运行应根据工段需求适当的调整,不能一味的追求回收率或是氢气纯度,要达到最佳的经济效益和实际效果;

(二)在甲醇合成运行中,膜回收氢气装置的运行应以甲醇合成条件的变化来做适当的调整,如甲醇催化剂在前期活性较好时,可适当的降低回收氢气浓度,提高回收率,最大限度的增加甲醇产量;如甲醇催化剂运行到后期,活性下降,副产物增多,产品质量下降,为降低后续精馏工段负荷,提高操作条件,

可适当的降低回收率,提高氢气纯度,加大弛放气的排放量,防止惰性气体积累过多。

(三)如何平衡回收率和氢气浓度之间的关系,这需要在实际生产当中通过分析情况确定如何优化膜分离装置的操作条件,在甲醇合成和膜分离装置运行时,平衡两者之间的关系是今后在生产中要研究的实际问题。

参考文献:

- [1]任建新.膜分离及其技术应用.化学工业出版社.
- [2]许正良,马炳荣.微滤技术与应用——膜分离技术与应用丛书,化学工业出版社.

(上接第117页)性,输出有功功率要求送电端与受电端的电压有相位差,实现范围较宽;输送无功功率要求电压有幅值差,实现范围很窄。电力系统中的网络元件和负载都需要消耗大量无功功率。这些无功功率不可能由发电机提供,在长距离输电中,无功补偿系统按照电容的安装位置可以分为集中补偿、分组补偿和就地补偿三种方式。

(一)集中补偿

这种补偿方式是在变电站中集中装设大容量无功补偿电容。主要补偿主变对无功功率的要求,并考虑供电区域的无功潮流、无功补偿水平等要求来确定无功补偿器的容量。例如,对于35kV变电站,无功补偿器的容量通常为主变容量的10%~15%;对于110kV变电站,无功补偿器的容量通常为主变容量的15%~20%。集中补偿方式具有易于自动投切、利用率高、事故少、维护方便等优点,对减少用户变压器及配电网无功负荷和电能损耗效果明显。

(二)分组补偿

这种补偿方式是对配电线路、变压器和用电设备进行无功功率补偿。在用户距离主变较远时,可以在受电端进行分散无功补偿。结合低压补偿,可以降低线路损耗,提升受电端电压。

(三)就地补偿

这种补偿方式主要是对大型用电设备装设专用无功补偿器,是最简单、最经济有效的补偿方式。这种补偿方式将补偿电容直接接到用电设备中,当用电设备运行时,补偿电容同时投入;用电设备停止运行时,补偿电容同时切除,实现了最方便的无功功率自动补偿。

在进行无功补偿器设计时,需要计算出系统需要补偿的无功容量,这样有利于减少无功补偿系统的成本,提高利用率。

五、补偿电容的设计

补偿电容主要有三角形接法和星形接法两种。图2(a)为三角形接法,在计算电容容量时,可以通过短路相电容的方法得到方程组:

$$\begin{cases} C'_{ab} = C_b + C_c \\ C'_{bc} = C_a + C_c \\ C'_{ca} = C_a + C_b \end{cases} \quad (13)$$

通过解方程组(13)可以得到:

$$\begin{cases} C_a = (C'_{bc} + C'_{ca} - C'_{ab})/2 \\ C_b = (C'_{ab} + C'_{ca} - C'_{bc})/2 \\ C_c = (C'_{ab} + C'_{bc} - C'_{ca})/2 \end{cases} \quad (13)$$

图2(b)为星形接法,在计算电容容量时,可以通过短路相电容的方法得到方程组:

$$\begin{cases} 1/C_{ab} = 1/C_a + 1/C_b \\ 1/C_{bc} = 1/C_b + 1/C_c \\ 1/C_{ca} = 1/C_a + 1/C_c \end{cases} \quad (14)$$

通过解方程组(14)可以得到:

$$\begin{cases} C_a = 2/(1/C_{ab} + 1/C_{ca} - 1/C_{bc}) \\ C_b = 2/(1/C_{ab} + 1/C_{bc} - 1/C_{ca}) \\ C_c = 2/(1/C_{bc} + 1/C_{ca} - 1/C_{ab}) \end{cases} \quad (15)$$

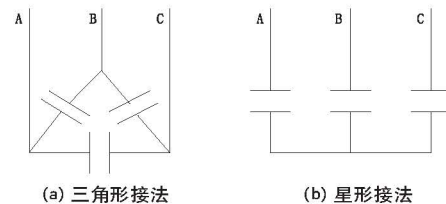


图2 三相电容接线图

内部为星形接线的三相电容容量计算公式为:

$$Q = \omega(C_a + C_b + C_c) \cdot (U_N / \sqrt{3})^2 = \omega(C_a + C_b + C_c) U_N^2 / 3 \quad (16)$$

上式中, Q 为三相电容容量; C_a 、 C_b 、 C_c 为相电容; U_N 为线电压。

三角形接线电容容量计算也可以根据相电容获得,计算公式为:

$$Q = 2\omega(C_{ab} + C_{bc} + C_{ca}) U_N^2 \quad (17)$$

如果能够确定电容的补偿容量,就可以得到电容的大小。电网最大负荷有功功率为 $P_{\max}$,补偿前后功率因数分别为 $\cos\varphi$ 和 $\cos\varphi'$,则补偿容量 Q_C 为:

$$Q_C = P_{\max} \left(\sqrt{\frac{1}{\cos^2\varphi} - 1} - \sqrt{\frac{1}{\cos^2\varphi'} - 1} \right) \quad (18)$$

六、结束语

对电网进行无功补偿可以减轻上级电网的压力,提供用户变压器的电能利用率,改善用户端的功率因数和电能质量。无功补偿同时可以提供电网的功率因数,降低能量损耗,减少用户的电费支出。无功补偿技术在电网中的应用对于电网的安全稳定运行具有重要意义。