

## 石油化工

# 炼厂干气回收制 $H_2$ 技术

王红伟<sup>1</sup>, 徐静莉<sup>2</sup>

(1. 吉化集团北方化工总公司, 吉林 吉林 132021; 2. 许昌学院 化学化工学院, 河南 许昌 461000)

**摘要:** 为有效利用吉林石化炼油厂催化干气, 对现有的制氢技术进行了研究, 确定了采用膜分离-变压吸附集成工艺技术进行干气回收制  $H_2$ , 使  $H_2$  回收率 > 80%, 回收  $H_2$  浓度 > 95 mol%。

**关键词:** 干气; 回收;  $H_2$

**中图分类号:** TE 624.3

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1003-5095(2012)04-0061-03

## Recovery Technology of Hydrogen from Refinery Dry Gas

WANG Hong-wei<sup>1</sup>, XU Jing-li<sup>2</sup>

(1. North Chemical Corporation of Jilin Chemical Industry Group, Jilin 132021, China; 2. Chemistry and Chemical Engineering Department, Xuchang University, Xuchang 461000, China)

**Abstract:** Membrane separation-pressure swing adsorption integration technique was used to recover hydrogen from dry gas in order to utilize effectively catalytic gas from Jilin oil refinery of petroleum corporation. Recovery rate of hydrogen could reach above 80% and concentration of recovery hydrogen was above 95 mol% by the technology.

**Key words:** dry gas; recovery; hydrogen

炼厂干气是炼厂不能再液化的尾气, 主要来自于催化裂化、延迟焦化等原油的二次加工过程, 其中催化裂化所产干气量最大, 是其主要来源。吉林石化公司炼油厂催化干气产量为 10.6 万 t/a, 管网压力为 0.5 MPa, 其中富含大量  $H_2$ , 全部作为燃料气烧掉。如果对其有效回收利用则可为该公司输送  $H_2$  0.436 万 t/a。

### 1 工艺技术

由于炼厂干气中含有  $H_2$ 、甲烷、乙烷、乙烯等组分, 故其基本组成随原料性质、加工方案、加工工艺的不同而有所差别, 各组分含量的变化范围也较大。目前先进的干气制氢技术主要有膜分离技术和变压吸附技术。

#### 1.1 膜分离技术<sup>[1]</sup>

膜是指分隔两相界面, 并以特定的形式限制和

传递各种化学物质的阻挡层。它可以是均相的或非均相的、对称的或非对称的、固体的或液体的、中性的或电荷的, 其厚度可从几微米到几毫米。膜技术是基于化学物质通过膜的传递速度的不同, 以膜两侧的化学势梯度为推动力, 使不同化学物质通过膜而达到分离效果。

膜技术流程简单, 自动化程度高、可靠性和灵活性好, 开停车方便; 操作弹性大, 处理规模可任意增大或减小; 设备结构紧凑、易于安装, 占地面积小; 分离是物理过程, 没有相变等现象。

对于气体分离, 其渗透过程是溶解-扩散控制过程 (Diffusion and Sorption): 对于小分子而言, 是以扩散过程为主; 对于大分子而言, 是以溶解过程为主。

#### 1.2 变压吸附 (PSA) 技术<sup>[2]</sup>

吸附是指当 2 种相态不同的物质接触时, 其中

密度较低物质的分子在密度较高的物质表面被富集的现象和过程。具有吸附作用的物质(一般为密度相对较大的多孔固体)被称为吸附剂,被吸附的物质(一般为密度相对较小的气体或液体)称为吸附质。吸附按其性质的不同可分为4大类,即化学吸附(包括络和吸附)、活性吸附、毛细管凝缩和物理吸附。

物理吸附是指依靠吸附剂与吸附质分子间的分子力(包括范德华力和电磁力)进行的吸附。其特点是:吸附过程中没有化学反应,吸附过程进行的极快,参与吸附的各相物质间的动态平衡在瞬间即可完成,并且这种吸附是完全可逆的。

变压吸附具有2个性质:一是对不同组分的吸附能力不同;二是吸附质在吸附剂上的吸附容量随吸附质的分压上升而增加,随吸附温度的上升而下降。利用吸附剂的第一个性质,可对含不易吸附的气源中杂质组分(易被吸附)进行优先吸附,从而使不易吸附的气体得以提纯,在高压下吸附易被吸附的杂质成分,在低压下解吸吸附剂吸附的杂质,这一过程简称为变压吸附(PSA)。

PSA技术采用的吸附剂,对吸附质的吸附能力随吸附质的分子极性和分子量增加而增强,因此这种气体分离法,通常会将原料气通过吸附剂后在吸附相和非吸附相上将原料气分成2部分,根据实际情况,选择不同的吸附剂,可以得到较纯净的相应产品气体。该项技术已在 $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等气体的提纯中广泛使用。

PSA技术的特点:产品氢纯度高;工艺流程短,自动化程度高、可靠性和灵活性好,开停车方便;动设备减少,消耗低,易于管理与维修等。

### 1.3 工艺技术方案

就单独用PSA的回收方法而言,由于 $H_2$ 是非解吸气, $H_2$ 的含量低,使得PSA所需吸附剂的量很大,影响产品中氢的纯度和回收率,同时装置的投资、占地、能耗都相应增大。而利用膜分离-PSA集成工艺,首先是通过膜技术对 $H_2$ 进行有效提浓,得到纯化 $H_2$ ,然后利用PSA技术进一步将 $H_2$ 精制。膜技术具有占地小、投资小、能耗低,对 $H_2$ 有效提浓的优点,可以很经济的得到80 mol%左右的 $H_2$ 。同时使变压吸附的处理量减少1/3以上,由于 $H_2$ 纯度的提高,使得变压吸附后 $H_2$ 的纯度和回收率都得到提高。

膜分离-PSA集成工艺适用于回收 $H_2$ 浓度在20%~35%的炼厂干气中 $H_2$ 的提纯,此工艺可充分发挥各单一技术的优势,能够将原来 $H_2$ 浓度<35%的炼厂干气中的 $H_2$ 回收提纯到>95mol%,是解决炼厂

干气资源化的有效技术手段,能够扩大从炼厂干气中提取 $H_2$ 的应用范围,使资源得到有效利用。

## 2 工艺流程

催化干气首先进入缓冲罐(V101),进入干气压缩机(C101)增压至1.0 MPaG;压缩后的高温气体,一部分进入膜前加热器(E102),对进入膜分离器(M101)的气体预热,此部分换热后气体与另一部分未经换热的压缩气体一起进入压缩机后冷器(E101),冷却到40℃左右;冷却后气体进入聚结过滤器(F101),经聚结过滤器去除可能含有的液滴、粉尘;过滤后的洁净气体进入膜前加热器(E102,即用压缩后的部分高温气体加热)加热到60℃左右;预热后气体进入膜分离器(M101),经膜分离器分离后,催化干气被分离为两股物流,其中一股为富 $H_2$ (含 $H_2$ >80mol%),另一股为尾气(贫 $H_2$ 流,直接排入瓦斯管网);富 $H_2$ 进入富 $H_2$ 压缩机(C102)压缩到3.2 MPaG,进入加热器(E103)加热到130℃左右,进入脱氧单元(X101)脱除 $O_2$ ;脱氧后的气体经C102后冷器(E105)冷却到55℃左右,进入PSA单元(X102)进一步提纯 $H_2$ ;经PSA单元处理后,最终得到纯度>95mol%的 $H_2$ 产品送入 $H_2$ 管网,同时保证压力在3.0 MPaG, $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等含量满足管网要求。PSA单元解析气经解析气压缩机(C103)增压至0.55 MPaG,并经C103后冷器(E104)冷却后,与膜分离器的尾气一起返回瓦斯管网。

## 3 工艺特点

该项目通过采用先进的工艺技术和设备,提高了装置的综合水平,使得装置在 $H_2$ 收率、产品质量、能耗指标、设备防腐抗腐性能、长周期运转和灵活性等方面均达到国内领先水平。其主要工艺特点如下:

(1)膜分离技术、PSA和催化脱氧技术相结合,流程简单;

(2)设备简单,运行费用低;

(3)操作安全、可靠、简便;

(4)模块化安装,占地面积小,建设周期短;

(5)系统采用PLC控制,全自动无人值守;

(6)对原装置影响小,无二次污染,环保节能;

(7)膜分离技术与PSA技术相结合,节省投资;

(8)通过干气压缩机出口高温气体加热进入膜分离器的物料,减少冷却水消耗;

(9)直接利用富 $H_2$ 压缩机出口的高温气,减少了蒸汽消耗。

(下转第65页)

清理后聚丙烯单釜产量明显提高,循环水耗量也有所降低。

(2)循环水保持适当的温度和压力。装置循环水水压较低(在0.27~0.32 MPa之间),水温较高,有时波动幅度较大(22~29℃),此时应尽快采取措施解决。

(3)修理和更换循环水阀门。对12台聚合釜的所有循环水调节阀、热水回水阀、夹套循环水出口阀进行详细排查,发现8#、11#等聚合釜共计5台阀门有泄漏现象,对泄漏较轻的阀门进行修理,并对泄漏较严重的8#聚合釜热水回水阀门进行更换。

## 2.4 提高机泵运行效率

对3台压缩机进行大修,提高工作效率,以减少开机时间;尽量缩短聚合釜空釜时间,停釜时间较长时,要关闭电机。

## 2.5 其它节能措施

(1)降低负压压缩机和1#压缩机耗循环水和耗

电量。2010年装置闪蒸增上了负压回收系统,增加了1台负压压缩机,负压压缩机的运行使耗循环水及耗电量均增加,而新更换的1#压缩机因循环水管线粗,也增加了循环水耗量。适当调整压缩机冷却水阀门,在保证压缩机冷却效果的前提下尽量减小阀门开度,循环水用量能得到有效控制。1#压缩机耗电量较大,但在一级气缸吸气阀、二级气缸吸气阀上装有卸荷器来控制吸气阀的开闭,实现0、50%、100% 3档气量调节,当压缩处理量小时可选择合适的气量调节档位,降低负荷。另外压缩机需定期进行修理,以提高运行效率,缩短运行时间,降低电耗。

(2)加强考核,提高职工节能意识。

## 3 节能效果

通过采取措施,装置能耗明显降低。2011年与

表1 聚丙烯源耗及综合能耗对比

| 时间    | 聚丙烯产量/t    | 蒸汽量/t  | 电量/kW·h   | 循环水/t      | 新鲜水/t | 综合能耗/(kg 标油/t PP) |
|-------|------------|--------|-----------|------------|-------|-------------------|
| 2010年 | 47 789.097 | 11 713 | 3 379 584 | 12 295 478 | 3 119 | 62.75             |
| 2011年 | 49 813.71  | 9 570  | 3 714 736 | 13 120 796 | 3 327 | 58.1              |

2010年能耗对比见表1、表2。

表2 吨聚丙烯产品消耗能源量

| 时间    | 蒸汽量/t | 电量/kW·h | 循环水/t  | 新鲜水/t   |
|-------|-------|---------|--------|---------|
| 2010年 | 0.245 | 70.72   | 257.29 | 0.065   |
| 2011年 | 0.192 | 74.57   | 263.4  | 0.066 8 |

由表1、表2可以看出,2011年装置全年生产聚丙烯49 813.71 t,聚丙烯产量高于2010年;2011年能耗比2010年下降了4.65 kg 标油/t PP,节能效果比较明显,这是由于低温热的投用使蒸汽消耗明显降低,由于负压压缩机和1#压缩机投用,循环水和电的用量都有所增加,但通过采取措施,循环水和电的消耗得到了有效控制。

## 4 结 论

(上接第62页)

## 4 结 语

利用膜分离-PSA集成工艺进行炼厂干气回收制H<sub>2</sub>是解决炼厂干气出路的一种有效方法。作为燃料气的富氢干气经脱氧回收H<sub>2</sub>后,资源得到充分利用,既解决了公司H<sub>2</sub>短缺问题,又大幅提高了富

(1)通过对装置综合能耗的分析和研究,得到了装置节能降耗的方向。通过优化操作、增上技改技措项目和加强管理等措施,有效降低了装置的综合能耗,2011年装置累计能耗为58.1 kg 标油/t PP,比2010年下降4.65 kg 标油/t PP,经济效益显著,同时也为新建连续聚丙烯装置提供了节能思路。

(2)降低各能耗因素的消耗,特别是降低蒸汽消耗,从而降低综合能耗的思路是正确的。

(3)间歇式聚丙烯装置热水升温系统利用低温热源,以及采暖进行低温热改造的思路是可行而有效的。■

氢干气的热值,经济效益显著。

## 参考文献

- [1]王 湛,周 翀.膜分离技术应用[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [2]李 耀,张 卫.变压吸附制氧技术[M].北京:机械工业出版社,2011. ■