

工业技术

膜法协同氢气分离-脱水改进 STAR 工艺

肖红岩,张宁,郭明钢*

(大连理工大学盘锦校区石油与化学工程学院,精细化工国家重点实验室,辽宁 盘锦 124221)

摘要:STAR 丙烷脱氢工艺中深冷单元操作条件为 3.20 MPa、-78℃,一方面反应产物中大量氢气随之压缩,另一方面需深度脱水,能耗高。可通过在产物预冷之后采用膜分离协同分离氢气、脱除水分并进行梯级压缩来改进该工艺。以 35 万 t/a STAR 工艺为例,引入 3 000 m² 的 prism-II 膜单元进行改进后,渗余气含水质量分数降至 0.9×10⁻⁶,可省去干燥塔及解吸气压缩功 190 kW;同时,梯级压缩功为 6540 kW,较改进前节约 310 kW;氢气摩尔分数由 82.8% 提高到 95.9%,年产氢量约 1.24 亿 m³,新增经济效益 9 070 万元/a。

关键词:丙烷脱氢;膜分离;过程模拟;优化设计;节能

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)02-0201-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.02.042

Synergic hydrogen separation and dehydration via glassy membrane unit for STAR PDH technology

XIAO Hong-yan, ZHANG Ning, GUO Ming-gang*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Petroleum and Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

Abstract:In STAR propane dehydrogenation (PDH) process, the operating conditions for cryogenic unit include 3.20 MPa and -78℃. On the one hand, a considerable amount of hydrogen is compressed with reaction effluent; on the other hand, the process needs deep dehydration, which leads to excessive energy consumption. In this work, hydrogen separation membrane is utilized behind the products pre-cooling unit to perform synergic hydrogen separation, dehydration and cascade compression. Taking a typical 350 000 t/a STAR PDH plant for instance, if a 3 000 m² Prism-II membrane unit is added, the water content in residual gas can be reduced to 0.9×10⁻⁶, which can omit the drying tower and save 190 kW of energy consumption in desorption gas compression. Meanwhile, the power for cascade compression is 6 540 kW, 310 kW lower than that in the traditional process. The mole fraction of hydrogen can be improved from 82.8% to 95.9% and the hydrogen production is around 124 million Nm³/a. Annual gross profit can be increased by RMB 90.7 million.

Key words: propane dehydrogenation; membrane separation; process simulation; optimization design; energy conversation

丙烯是重要的基础化工原料^[1-3],主要来源有催化裂化副产、丙烷脱氢工艺和煤制烯烃工艺^[4]。近年来,页岩气开发提供大量廉价丙烷^[5],极大地提高了丙烷脱氢工艺的竞争力。丙烷脱氢工艺 2018 年总产能超过 1 200 万 t^[6],已成为最重要的丙烯新增来源。STAR 丙烷脱氢工艺采用氢气部分燃烧与脱氢反应耦合,促进反应进程并提供反应所需热量^[7],具有显著的优势。传统的液化工艺需在 3.20 MPa、-78℃ 的高压低温条件下进行^[8],主要存在以下不足:①进入深冷分离前需干燥塔深度脱水至质量分数 5×10⁻⁶ 以下;②气态反应产物、干燥塔

解吸气需由 0.45 MPa 增压至 3.20 MPa,压缩能耗巨大;③甲烷、氮气等在深冷和脱乙烷过程中与氢气一同脱除,副产粗氢摩尔分数低于 90.0%,作为燃料使用造成极大的资源浪费。

玻璃态膜^[9-10]具有高的水蒸汽、氢气渗透速率,在分离氢气的同时可脱水至满足深冷要求,碳三在高压渗余侧富集,有利于后续的升压和液化。本文中提出在 STAR 丙烷脱氢工艺的预冷单元之后采用 Prism-II 膜协同氢气分离、深度脱水,渗余气再进一步增压和深冷液化。针对膜法协同氢气分离-脱水改进 STAR 工艺,通过 HYSYS 软件进行模拟优化和

收稿日期:2019-04-18;修回日期:2019-12-09

基金项目:国家自然科学基金项目(21606035, U1663223)

作者简介:肖红岩(1993-),男,硕士生;郭明钢(1988-),男,硕士,工程师,研究方向为化工分离过程强化,通讯联系人, guominggang@mail.dlut.edu.cn。

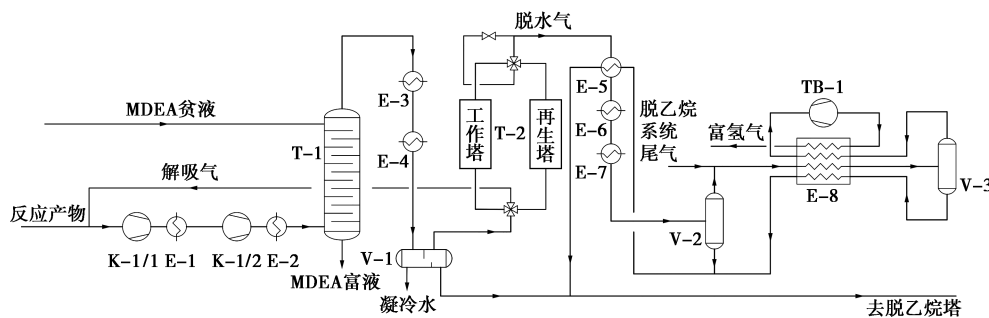
经济分析。

1 过程设计与优化的基础

1.1 典型 STAR 工艺中的液化流程

在典型 STAR 丙烷脱氢工艺^[8]中,反应产物采

用图 1 所示高压低温流程进行碳三液化。气态反应产物冷却后(40℃,0.45 MPa)经两级压缩进入吸收塔 T-1 中脱除 CO₂,脱碳气梯级降温过程如表 1 所示,其中 12.5℃ 预冷分离的气相进入干燥塔 T-2 深度脱水。



K-1/1, K-1/2—压缩机;E-1, E-2—水冷器;T-1 吸收塔;E-3—水冷器;E-4—液氨冷却器;
V-1—三相分离罐;T-2—干燥塔;E-5—冷量回收换热器;E-6—第二液氨冷却器;E-7—丙烯冷却器;
V-2—两相分离罐;E-8—冷箱换热器;V-3—两相分离罐;TB-1—透平机

图 1 典型 STAR 丙烷脱氢工艺中反应产物高压低温液化系统的原则流程

表 1 脱碳气梯级降温过程的操作参数

冷却器	物流出口温度/℃
水冷器 E-3, 液氨冷却器 E-4	12.5
冷量回收换热器 E-5, 第二液氨冷却器 E-6, 丙烯冷却器 E-7	-24
冷箱 E-8	-78

深冷尾气经冷量回收和透平膨胀制冷后输出富氢气,从 V-1、V-2 和 V-3 分离出的液化烃类(部分经冷量回收)送往脱乙烷塔。

在表 2^[8]中给出了典型 STAR 丙烷脱氢工艺中反应产物的组成, C₄+ 等含量极低的组分已忽略。本文中开展的过程设计和模拟研究均以表 2 给出的组成为基础。

表 2 丙烷脱氢产物的组成及各组分在聚酰亚胺膜中的渗透速率

组成	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	CH ₄
摩尔分数/%	18.73	0.45	0.10	0.12	1.42	2.12
渗透速率/GPU	210	2.2	11.8	2.2	68	2.1
组成	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	H ₂ O	
摩尔分数/%	0.41	1.01	22.09	52.22	1.33	
渗透速率/GPU	1.8	1.5	1.47	1.36	1000	

注:Permea 商业化聚酰亚胺氢气分离膜 Prism-II 在 60℃ 和 1.0 MPa 条件下测得渗透速率;1 GPU=7.5×10⁻¹² m³/(m²·s·Pa)。

1.2 氢气分离膜的性能及模拟

在氢气分离膜中,聚酰亚胺膜具有较高的氢气选择性和渗透速率^[9-10],在氢气分离领域广泛应用,同时水的渗透速率可达 1 000 GPU 以上。在本研究中采用商业化的 Prism-II 聚酰亚胺膜,不同气体分子的渗透速率见表 2。膜分离过程采用离散模型进行模拟计算,具体算法见文献[11]。

1.3 经济性分析方法及基础数据

化工过程优化一般以经济效益最大化为约束条件^[12]。考虑到 STAR 工艺本身的产值远高于改造过程的对应数据,本研究将以流程改造带来的经济效益变化作为优化目标。压缩机、透平机的功率采用 HYSYS 标准模块计算(绝热效率 80%);循环水、热水、液氨制冷负荷、丙烯制冷负荷等通过换热器模块计算。模拟过程采用 Peng-Robinson 热力学方程。

$$\text{经济效益变化} = \text{产品价值变化} -$$

$$(\text{设备折旧变化} + \text{公用工程变化}) \quad (1)$$

$$\text{产品价值} = \text{氢气价值} + \text{燃料气价值} - \text{碳三损失} \quad (2)$$

$$\text{设备折旧} = \text{压缩机折旧} + \text{膜分离器折旧} \quad (3)$$

$$\text{公用工程费用} = \text{丙烯负荷} \times 0.10 \text{ 元/MJ} +$$

$$\text{液氨负荷} \times 0.05 \text{ 元/MJ} + \text{循环水} \times 0.50 \text{ 元/t} +$$

$$\text{热水} \times 1.25 \text{ 元/t} + \text{电耗} \times 0.65 \text{ 元/kWh} \quad (4)$$

其中氢气价值按比例折算摩尔分数 99% 的氢气,价格按 1.50 元/m³,燃料气按 24.00 元/GJ 热值,碳三损失等摩尔量折算为丙烯,价格为 6 000 元/t。在计

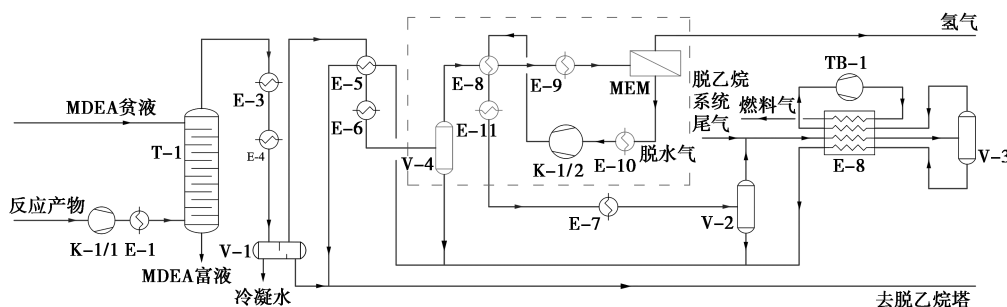
算设备折旧变化时,按照表3中的数据进行计算。

表3 主要设备投资及折旧的基础数据^[9]

设备投资	规格	投资/元	安装系数	折旧周期/a
压缩机	电机功率 W_k/kW	$5400W_k^{0.95}$	1.5	15
氢气膜分离器	膜面积 A/m^2	$1500A$	1.2	5

2 膜法协同氢气分离-脱水改进工艺的设计与优化

膜法协同氢气分离-脱水改进工艺的原则流程



新增设备(虚线框内): V-4—两相分离罐; E-8—热量回收换热器; E-9—膜前预热器;
MEM—氢气分离膜; E-10—膜后水冷器; E-11—第三液氨冷却器

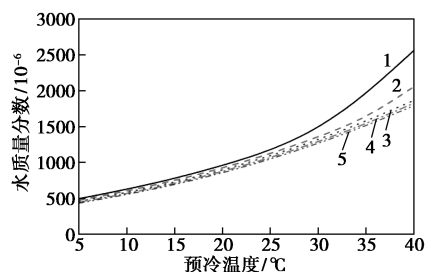
图2 膜法协同氢气分离-脱水改进工艺流程

以35万t STAR丙烷脱氢工艺为例,针对膜法协同氢气分离-脱水改进工艺,预冷温度、预冷压强和膜面积是决定整个工艺改进效果的关键参数,接下来对这3个参数进行优化。

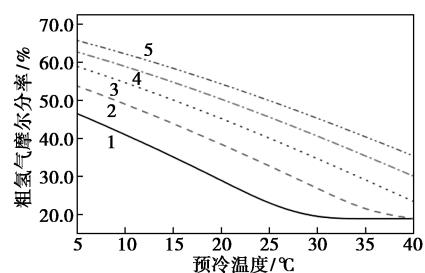
在预冷单元中,预冷温度、预冷压强直接决定了预脱水的效果和膜分离单元进料的氢气摩尔分数,影响后续膜分离脱水蒸汽、氢气的效果。预冷压强和预冷温度对预脱水、粗氢气摩尔分数的影响如图3所示。不同预冷压强下的气相水含量差别很小,说明预冷压强对预脱水效果的影响较小,预冷温度对降低气相水含量发挥主导作用。随着预冷温度的降低,气相水含量显著下降,但受水的冰点限制,必须避免工艺管道冻堵现象,预冷温度取5℃,气相水体积分数为 470×10^{-6} 左右。此时提高预冷压强对提浓粗氢气有利,从1.50 MPa提升至3.10 MPa的过程中,氢气摩尔分数从46.6%增大至65.8%,但对应的压缩能耗和压缩机折旧费用增加,需进一步分析确定其最佳值。

改进工艺采用膜分离脱水,将大部分的水蒸汽脱除至渗透气,实现深度脱水省去干燥塔。影响脱水效果的关键是预冷压强和膜面积,其对渗透气水含量的影响如图4所示。增大预冷压强和膜面积均

如图2所示。气态反应产物经过压缩、脱碳后进行预冷,预冷的作用有2个:①液化轻烃,提高气相中的氢气摩尔分数;②液化水蒸汽,降低膜分离脱水的负荷。经过预冷分离后的气相依次进入热量回收换热器E-8和膜前预热器E-9,提高温度至60℃。在膜分离单元MEM中,渗透侧获得提纯的氢气,可用于炼化的加氢过程,大部分水蒸汽同时进入渗透侧,降低渗透气的水含量。渗透气经过膜后水冷器E-10降温后再次增压,热量回收后梯级降温至深冷液化碳三。



(a) 预脱水

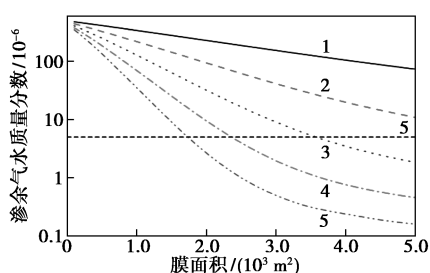


(b) 粗氢气摩尔分数

预冷压强: 1—1.50 MPa; 2—1.90 MPa; 3—2.30 MPa;
4—2.70 MPa; 5—3.10 MPa

图3 预冷压强、预冷温度对预脱水和粗氢气摩尔分数的影响

对降低渗透气水含量有利,当增大膜面积至5000 m²时,预冷压强需达到2.30 MPa以上才能降低水质量分数至 5×10^{-6} 以下。因此,要省去干燥塔,预冷压强

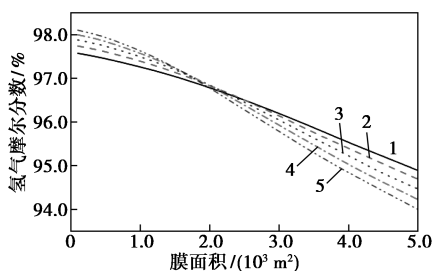


预冷压强: 1—2.30 MPa; 2—2.50 MPa; 3—2.70 MPa;
4—2.90 MPa; 5—3.10 MPa

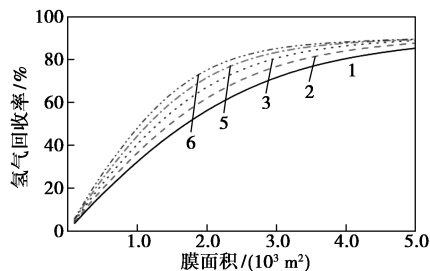
图 4 预冷压强、膜面积对渗余气水质量分数的影响

不得低于 2.30 MPa, 后续的分析在 2.30~3.10 MPa 下进行。

氢气作为 STAR 丙烷脱氢工艺的高附加值副产品, 回收效果直接影响液化过程的经济效益。评价氢气回收效果的关键指标是氢气摩尔分数、氢气回收率, 其随预冷压强、膜面积的变化如图 5 所示。从图 5(a) 可以看出, 改进工艺能够有效提高氢气的摩尔分数, 由原流程的 82.8% 提高至 93.5% 甚至更高。结合图 5(b), 在同等预冷压强下, 膜面积越大, 氢气的回收率越大, 对应的摩尔分数越小。随着氢气回收率的增大, 进料侧的氢气分压不断降低, 超过非氢气组分(丙烷、丙烯等)分压差的降低速度, 同等时间内进入渗透侧的氢气摩尔分数降低, 导致氢



(a) 氢气摩尔分数



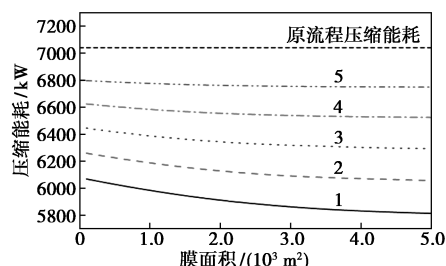
(b) 回收率

预冷压强: 1—2.30 MPa; 2—2.50 MPa; 3—2.70 MPa;
4—2.90 MPa; 5—3.10 MPa

图 5 预冷压强、膜面积对氢气摩尔分数和回收率的影响

气摩尔分数不断下降。在改进工艺中, 氢气摩尔分数较高, 回收率是影响氢气产品价值的重要因素。在膜面积达到 3 500 m² 以上时, 氢气回收率随膜面积的增大已不再明显, 而氢气摩尔分数随膜面积的增大呈现线性减小的趋势, 膜分离单元的设备折旧也不断增大。因此, 最佳的膜面积应在 3 500 m² 以下。

在原工艺中, 将反应产物、干燥塔解吸气由 0.45 MPa 增压至 3.20 MPa, 总压缩能耗达到 7 040 kW。本改进工艺采用梯级压缩的方式, 第一级压缩达到较低的压强, 再经过预冷液化轻烃, 膜分离脱除水蒸汽和氢气, 省去干燥塔解吸气增压过程并降低第二级压缩的处理量, 从而达到降低压缩能耗的目的。总压缩能耗随预冷压强、膜面积的变化如图 6 所示。预冷压强是影响总压缩能耗的关键因素, 膜面积对总压缩能耗的影响相对较小。第一级压缩处理量远大于第二级, 预冷压强越小, 第一级压缩的能耗越小, 则总压缩能耗越小。改进工艺能够有效降低液化流程的压缩能耗, 预冷压强在 2.30~3.10 MPa 范围内总压缩能耗均低于原流程。

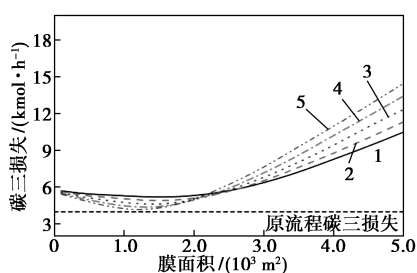


预冷压强: 1—2.30 MPa; 2—2.50 MPa; 3—2.70 MPa;
4—2.90 MPa; 5—3.10 MPa

图 6 预冷压强、膜面积对总压缩能耗的影响

丙烯作为 STAR 丙烷脱氢工艺的主产品, 产量直接影响整个工艺的经济效益, 因此碳三损失量是影响液化流程经济效益的关键之一。一方面, 改进工艺新增了碳三损失物流(渗透气); 另一方面, 膜分离脱除了反应产物中最主要的不凝气(氢气), 提高了进入后续液化流程的碳三分压, 对于进一步液化碳三有利。对渗透气和燃料气中的总碳三损失进行分析如图 7 所示。

改进工艺的碳三损失量整体高于原流程, 预冷压强对碳三损失的影响相对较小, 膜面积占主导作用。膜面积较小时, 渗透侧的氢气摩尔分数较高、产量较低, 渗透气中的碳三损失较小。渗余侧的氢气量显著降低, 导致碳三分压增大, 在同等冷却压强、

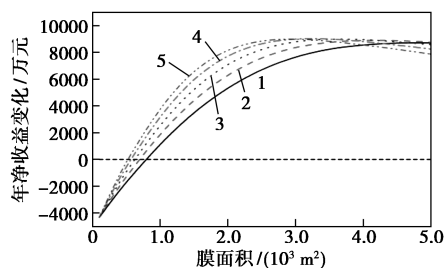


预冷压强:1—2.30 MPa;2—2.50 MPa;3—2.70 MPa;
4—2.90 MPa;5—3.10 MPa

图7 预冷压强、膜面积对碳三损失的影响

冷却温度的情况下,更多的碳三被冷凝下来。随着膜面积的进一步增大,进料侧与渗透侧的氢气分压差快速减小,碳三作为进料侧中最主要的非氢气组分,分压差提升最为明显,导致大量碳三进入渗透侧造成损失,远超过渗余气碳三分压提升带来的回收效果。膜面积在 $3\,500\text{ m}^2$ 以上时,碳三损失随着膜面积的增大线性提高,故最优膜面积在 $3\,500\text{ m}^2$ 以下。

图8为对改进工艺经济效益的分析,新增经济效益最大值为 $9\,070\text{ 万元/a}$,对应的预冷压强为 2.90 MPa ,膜面积为 $3\,000\text{ m}^2$ 。此时改进工艺的第一级压缩能耗为 $6\,500\text{ kW}$,第二级压缩能耗为 40 kW ,总压缩能耗较原工艺降低了 500 kW ;产品氢气摩尔分数为 95.9% ,对应的回收率为 83.7% 。



预冷压强:1—2.30 MPa;2—2.50 MPa;3—2.70 MPa;
4—2.90 MPa;5—3.10 MPa

图8 预冷压强、膜面积对经济效益的影响

3 结论

膜法协同氢气分离-脱水改进 STAR 工艺能够省去干燥塔,实现梯级压缩,降低液化过程的压缩

能耗。以 35 万 t STAR 丙烷脱氢工艺为例,当预冷温度 $5\text{ }^\circ\text{C}$,预冷压强 2.90 MPa ,Prism-II膜面积 $3\,000\text{ m}^2$ 时,改进工艺的经济效益达到最大。此时渗余气的水质量分数为 0.9×10^{-6} ,省去干燥塔和解吸气增压能耗 190 kW ,梯级压缩降低能耗 310 kW ,总计节约压缩能耗 500 kW ,年节约公用工程 260 万元 。氢气摩尔分数由 82.8% 提高至 95.9% ,回收率达到 83.7% ,产氢量约 $1.24\text{ 亿 m}^3/\text{a}$,新增经济效益 $9\,070\text{ 万元/a}$ 。

参考文献

- [1] Choi S W, Sholl D S, Nair S, *et al.* Modeling and process simulation of hollow fiber membrane reactor systems for propane dehydrogenation[J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(10): 4519-4531.
- [2] 张启云,高海见,许晨.炼厂制氢与丙烷脱氢热联合的构思[J]. *现代化工*, 2015, 35(2): 121-124, 126.
- [3] 李思漩,张惠民,夏蕾,等.丙烷脱氢制丙烯催化剂研究进展[J]. *现代化工*, 2018, 38(2): 14-19, 21.
- [4] 杨学萍.国内外丙烯生产技术进展及市场分析[J]. *石油化工技术与经济*, 2017, 33(6): 11-15.
- [5] 李超,王红秋.美国页岩气开发对化工市场的影响[J]. *中外能源*, 2015, 20(2): 18-22.
- [6] 孙海洋.丙烷脱氢技术或将改变全球丙烯业[J]. *中国石油企业*, 2018, (3): 69-71.
- [7] Sattler J, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, *et al.* Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10613-10653.
- [8] Bhran A A, Ei-Gharbawy M M. Modification of a deethanization plant for enhancing propane and propylene recovery and solving some operational problems[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 31: 503-514.
- [9] Ruan X, Wang L, Dai Y, *et al.* Effective reclamation of vent gas in ethylbenzene dehydrogenation by coupling multi-stage circle absorption and membrane units[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 168: 265-274.
- [10] 周天宇,阮雪华,陈博,等.利用氢气分离膜降低乙烯深冷系统制冷压缩机的功耗[J]. *化工进展*, 2016, 35(5): 1555-1560.
- [11] Coker D T, Freeman B D, Fleming G K. Modeling multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors [J]. *AIChE Journal*, 1998, 44(6): 1289-1302.
- [12] 阮雪华,贺高红,肖武,等.生物甲烷膜分离提纯系统的设计与优化[J]. *化工学报*, 2014, 65(5): 1688-1695. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。