

技术进展

膜法气体分离技术在石化中的应用新进展

沈光林

(中国科学院大连化学物理研究所膜技术国家工程研究中心, 辽宁 大连 116023)

摘要:综述了膜法富氧、富氮、氢回收技术及膜法与其他相关技术集成在石化中的最新应用进展。包括用于各种燃料和大多数工业炉窑的局部增氧助燃,用于催化裂化装置的富氧再生、富氧克劳斯硫回收、富氧处理废水和含油污泥以及注氮强化采油等。指出随着渗透率大、选择性高的膜材料的研制与开发成功以及膜法和有关分离技术的优化集成,膜法气体分离技术在石化工业中的应用将更加广泛。

关键词:膜;富氧;富氮;氢回收;集成技术

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)03-0015-03

Recent application progress of membrane gas separation technology in petrochemical industry

SHEN Guang-lin

(National Engineering Research Center for Membrane Technology, Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Recent application progress of membrane technology of oxygen-enriched air, nitrogen-enriched air, hydrogen recovery and related integration of process in the petrochemical industry are introduced. For example, local increasing-oxygen for combustion-supporting used for all fuels and the majority of industrial furnaces and kilns, oxygen-enriched air regeneration for fluid catalytic cracking unit (FCCU), oxygen-enriched Claus sulfur recovery, waste water and oily sludge treatment by oxygen-enriched air, and enhanced oil recovery through injection of nitrogen are added. It is pointed out that the applications of membrane gas separation technology will be more extensively used in the petrochemical industry, along with the successful development of membrane materials with great permeability and high selectivity and the optimization and integration of membrane technology with other membrane-separation processes.

Key words: membrane; oxygen-enriched air; nitrogen-enriched air; hydrogen recovery; integrated process

膜法气体分离技术在石化行业中的应用非常广泛^[1-4],如膜法氢回收技术,可从炼厂气中回收氢、调节合成气 H₂/CO 比例等;膜法富氮技术可用于油井保护、三次采油、容器内气氛的置换、油轮的清洗和保护、钻井平台的情气保护、管路及设备的吹扫、易燃易爆物品运输时的保护气氛等;膜法富氧技术的应用则更广,凡需空气之处均可用富氧替代;膜法用于气体脱湿,被认为最具前途;膜法用于有机蒸气净化与回收,在石化行业具有广阔的发展前景;膜法还可用于分离或浓缩甲烷、二氧化碳、氮气或其他气体等。其中大部分技术已十分成熟,并已在石化行业中广泛应用,取得了巨大的社会效益和经济效益。

如 2001 年 12 月大连化学物理研究所(以下简称大连化物所)在某集团 2 台 35 t 抛煤机锅炉上成功实施局部增氧助燃技术,结束了 10 多年该集团因冒黑烟被罚的历史,林格曼黑度从 2 级以上平均降到 1 级以下,而且节能率高达 14% 以上。该集团在使用前曾多次调研、考察和反复论证,最后确认局部增氧助燃技术用于抛煤机锅炉的技改是目前国内类似技术中最先进的^[5]。笔者主要介绍膜法富氧、富氮、氢回收技术及相关技术优化集成在石化中的最新应用进展。

1 膜法富氧技术在石化中的应用

膜法富氧技术在石化中的应用非常广泛,文献

[2]详细介绍了膜法富氧和变压吸附法(PSA)、深冷法的比较及在窑炉助燃节能和环保、富氧造气、催化裂化富氧再生工艺等方面的应用,笔者将有关最新应用实例介绍如下。

1.1 局部增氧助燃技术

局部增氧相对于整体增氧而言,所配富氧量仅为所需空气量的 1%~3%,关键是富氧的加法、富氧喷嘴的设计和火焰调试技术等集成。大连化物所经过 10 多年的攻关,成功开发出适用于各种炉窑的专用系列富氧喷嘴和“对称燃烧”、“ α 型燃烧”、“S 型燃烧”等与炉窑、产品和燃料匹配的高新技术。经过数十家各种燃油、燃煤和燃气炉窑的应用,平均节能和增产都在 10% 以上,排烟温度均有所降低,所以能延长炉龄,排烟达标,几个月就收回了全部投资。1997 年在江苏油田的 4 t 燃油炉上成功地应用^[6],仅用 40 m³/h 的富氧,由油田节能监测站监测,平均节油为 16.64%,每年节约原油 330 t 以上。1999 年底,在大港油田上了 2 套增氧助燃装置,经天津节能监测一站检测,平均节能均在 10% 以上,而且排烟达标。2001 年在辽河油田的热煤炉上应用,与 1 周的空白数据相比,平均节能 20% 以上。

1.2 催化裂化装置富氧再生技术

文献[2]已阐述了炼油厂应用催化裂化装置富氧再生技术具有 12 大优点,目前国内外已有几十套装置应用了富氧再生技术。国内北京燕山石化公司于 1998 年亦已应用^[7]。当富氧体积分数为 24.4% 时,再生器烧焦能力提高了 21.2%,掺炼减压渣油的质量分数从 57.1% 提高到 85.1%,再生催化剂烧焦强度可提高 32%,提高了装置的操作弹性和催化剂再生效果,装置最终生产能力可提高 23%,特别适合于老装置的原料重质化或扩能改造。通过富氧再生技术,每年可为企业新增直接经济效益 2 600 多万元人民币。

但要说明的是,催化裂化装置使用的富氧源均为纯氧和空气混合物。由于制纯氧成本较高,还需特殊的安全设计,亦有可能混合不匀,造成局部氧浓度增高,而且施工、日常运行和管理等均必须非常严格,所以最好用膜法富氧。因为它制得的富氧浓度较低,又非常均匀,不需安全设计,成本又低,操作也更简单、更安全等。笔者就北京燕山石化公司 2 套渣油催化裂化装置上用的氧源和膜法富氧进行了经济评估,当电费为 0.40 元/(kW·h),膜法富氧装置按 10 年折旧计算,膜法富氧每天的制氧费用约 2 000 多元,比空分制氧约低 5%~15%,评估时考虑

到炼油厂均有仪表风,仪表风没有多余,需加 1 套空压机、净化系统、膜系统和控制系统。实际上,一般仪表风均有余量,故只需加 1 套膜系统和控制系统就能得到含氧体积分数为 28%~30% 的富氧空气,而且仪表风的质量更好。这是因为水蒸气的渗透系数比空气的大 100 倍以上,故仪表风的露点更低,含氧量亦少和更干净等,这样膜法制氧费用就更低,而且日常维护量也很少。当然,膜法本身就能制取仪表风,一般传统的空气脱湿投资大,操作复杂。用膜来进行空气脱湿,设备简单,操作方便、灵活,脱湿后空气露点可达 -40~-60℃。

1.3 富氧克劳斯硫回收工艺

石化行业用于硫回收的装置比较多。近年来,由于许多已建成的硫回收装置面临酸性气量大幅度增加而需进行装置改造的局面,因此以富氧代替普通空气的富氧硫回收工艺引起了普遍重视。根据 Sure 工艺^[8],只要富氧中氧的体积分数低于 28%,此时仅将富氧掺入到燃烧用空气中即可,硫回收装置无需改动设备,装置处理能力可增加 20% 左右。由于石化行业均有大量 0.4~0.8 MPa 的仪表风,这是卷式膜正压操作的最佳压力范围,所以将膜法富氧用于克劳斯硫回收工艺非常经济和安全。

1.4 富氧用于处理废水和含油污泥^[9]

废水和含油污泥的处理方法很多,包括物理、化学和生物方法等。我国炼油行业的废水处理主要采用的是活性污泥法——生物氧化的一种。用富氧主要是处理废水和含油污泥中的好氧有机物,通过与氧反应,好氧有机物变成无害的无机物和水等。

富氧用于处理废水和含油污泥主要有如下优点:①满足更高需氧量的能力,提高处理能力;②由于在曝气池中保持较高的混合液挥发性悬浮固体(MLVSS)浓度,所以能利用较小的曝气池容积去除更多的废水;③具有更好的污泥沉降和浓缩能力;④去除单位质量生化需氧量生成的污泥量较少;⑤单位功率可以向水中传递更多的氧;⑥处理过程更稳定。目前,工业上应用的富氧组件主要有卷式和中空纤维式两种,前者一般用减压操作,氧的体积分数为 26%~33%,规模可以达到数万 m³/h,而且比较经济,能满足工业需求。

2 膜法富氮技术在石化中的应用

随着石化工业的迅速发展,氮气已广泛地用于油井保护、强化采油、容器内气氛的置换、管路及设备的吹扫,以及易燃易爆物品运输时的保护气氛等。

在本文中主要介绍它在强化采油中的应用。

随着油田的不断开发,油田利用天然能量(一采)和人工能量(二采)开采的阶段完成后,将进入提高油田采收率的三采阶段。三采的方法主要有热力驱、气驱和化学驱等。就多数油田而言,气驱应用较多,是国内外采收率研究的发展趋势。气驱提高采收率方法的发展趋势是非烃气替代烃类气,其中应用最多、效果最好的是二氧化碳。但由于二氧化碳来源有限,容易产生腐蚀等问题,故氮气的应用越来越受到人们的重视。

油田注氮气技术可用于^[10]:①稠油蒸气吞吐井注氮气,在注汽的同时,往油套环空注入氮气,既保护套管,降低井筒热损失,提高井底蒸气干度,又可以增产等;②蒸气驱注入井注入氮气泡沫剂调剖技术,蒸气驱效果差,成本高,采用氮气泡沫剂调剖技术是最有效、最主要的途径,辽河油田及胜利乐安油田先导试验已证实此技术很有效,而且投资费用已大幅度降低;③边底水油藏注氮气泡沫压水锥增产技术,现场应用表明,既控制了含水量又增加了原油产量;④水驱油田注入氮气泡沫剂提高采收率技术,经辽河油田等应用,可提高采收率8%~10%以上;⑤用氮气替代空气,进行油井压裂,酸化助排及井筒气举作业,应用效果好,规模大,生产成本低;⑥我国15%以上是低渗透油藏,预计注氮气比注水效果好。

氮气在三次采油中的应用越来越受到人们的重视的一个重要原因是膜法氮技术投资少,流程简单,无需维修,能耗低,体积小,可根据需要来调节氮气浓度和流量等。而且膜法富氮装置可用撬装或车载式,非常适用于三次采油,是PSA和空分无法比拟的。另一个重要原因是油井注氮气,增产效果显著。早在1985年5月,辽河油田就实施了注氮,日产原油从4t增加到13t。另一典型实例^[10]是,1997年在胜利单家寺油田的某口井上注氮气控制水锥提高热采采收率,该井注氮后生产3个月,增产原油3000t以上,在此之前该井因含水量过高而关停。一般情况下,大多数油田质量收率不到30%,采用注氮技术后可提高到60%,故意义巨大。

大连化物所研制开发的国内第一台车载移动式富氮装置,主要用于油田注气采油,以达到增产增效的目的。目前我国大型油田使用的车载移动式富氮装置主要从国外引进,价格昂贵,远远满足不了油田的需求。新开发的车载移动式富氮装置,集成了这个研究所的专有技术和膜分离技术。结构上,它将传统的多车式变为整体单车式,具有成本低、节能、

灵活、高效、操作方便、综合效益显著等特点。目前,该车载移动式富氮装置已在辽河油田投入工业应用^[11],并经受了45℃高温和-35℃低温的考验。

3 膜法氢回收技术在石化中的应用

石化行业普遍缺氢,采用气体膜分离技术和其他技术结合,能从有关含氢尾气中经济地回收氢气。目前膜法氢回收技术在石化中的应用最广,文献[4]已进行了详细介绍。在本文中仅介绍膜法加氢尾气氢提纯技术的最新工业应用实例。

大连化物所研制的4000m³/h加氢尾气膜分离装置于1999年10月在安庆石化总厂炼油厂顺利投产,膜分离装置达到氢的回收率≥90%,渗透气中氢的体积分数≥90%的指标要求。其设计合理,技术先进,膜分离器性能十分稳定,能耗极低,操作弹性大,在设计负荷50%~150%的情况下都能正常运行,每年可实现经济效益2013万元,投资回收期小于3个月,内部收益率达420%,还减轻了大气污染和设备腐蚀,提高了加氢精制能力或加氢精制的深度,有利于延长加氢催化剂的使用寿命^[12]。该项技术于2000年8月通过了中国石化集团公司和中国科学院的联合鉴定。

4 膜法与其他气体纯化、净化技术集成

有些气体的纯化或净化,需要很多包括膜分离在内的相关技术的集成,并且需要在技术经济上体现最优化。如石化行业中常常需要高纯氧或氮气,一般先通过膜法、PSA法或空分得到粗氧或氮气,然后再通过高效脱氧剂等来除去微量的氧或氮气。下面列举2个应用实例。

4.1 膜分离与催化净化技术集成从炼厂气中提取纯氢

该项技术集成的目的是,为炼油厂从催化裂化干气中提取合成氨所需的原料氢气。集成技术路线为以膜分离结合催化净化技术,其流程见图1。通过技术集成,能显著降低制氢成本。因炼厂尾气组成复杂,对净化后的组成要求也高,比如(CO+CO₂)的质量分数<10⁻⁵,H₂S的质量分数<2×10⁻⁸,不含烯烃。如单用膜分离,需增加膜分离级数,使得过程复杂,投资大。引入脱硫、脱氧和催化净化技术后,充分发挥了集成优势,从而过程简单,投资大大降低。如生产氢气规模为10000m³/h,膜分离系统的投资大约2500万元,加入脱硫、脱氧和催化净化

(下转第21页)

- 14 - 54.
- [2] 张忠涛,李方伟,迟克彬,等.[J].辽宁化工,2001,30(11):477 - 480.
- [3] University of Pittsburgh. Alkali or alkaline earth metal promoted catalyst and a process for methanol synthesis using alkali or alkaline earth metals as promoters[P]. US 5385949, 1995 - 01 - 31.
- [4] 储伟,吴玉塘,罗仕忠,等.[J].化学进展,2001,13(2):128 - 134.
- [5] 刘兴泉,吴玉塘,陈文凯,等.[J].催化学报,1999,20(1):81 - 84.
- [6] Associated Universities, Inc. Homogeneous catalyst formulations for methanol production[P]. US 4935395, 1990 - 06 - 19.
- [7] Clarke D B, Lee D K, Sandoval M J, *et al.* [J]. J Catal, 1994, 150: 81 - 93.
- [8] Sugino T, Kido A, Azuma N, *et al.* [J]. J Catal, 2000, 190(1): 118 - 127.
- [9] Knops - Gerrits P P, Goddard W A. [J]. J Mol Catal A: Chemical, 2001, 166(1): 135 - 145.
- [10] 尉迟力,夏仕文,李树本,等.[J].催化学报,1997,18(6):503 - 507.
- [11] 沈润南,尉迟力,李树本,等.[J].催化学报,1997,18(4):310 - 314.
- [12] Sugimori D, Okura I. [J]. J Mol Catal A: Chemical, 1995, 97: L135 - L137.
- [13] Okazaki K. Application of plasma chemistry to the highly efficient utilization of energy[A]. In: Hirai. Proc of the int symp on CO₂ fixation and efficient utilization of energy[C], Tokyo, Japan: Elsevier, 1993, 37 - 42.
- [14] 刘志坚,廖建军,谭经品,等.[J].石油与天然气化工,2001,30(4):169 - 171.
- [15] Denise B, Sneed R P A. [J]. Appl Catal, 1986, 28: 235 - 239.
- [16] Baiker A, Kilo M, Maciejewski M, *et al.* [J]. Stud Surf Sci Catal, 1993, 75: 157 - 161.
- [17] 许勇,汪仁.[J].石油化工,1993,22(10):655 - 658.
- [18] 李基涛,区泽棠,陈明其,等.[J].天然气化工,1997,22(5):13 - 16.
- [19] 林西平,马延凤,朱毅青,等.[J].江苏石油化工学院学报,1997,9(4):1 - 5.
- [20] 齐共新,金华,侯昭胤,等.[J].石油化工,1999,28(10):660 - 662.
- [21] Shao C P, Fan L, Fujimoto K. [J]. Appl Catal, 1995, 128: 1 - 6.
- [22] Bill A, Eliasson B, Kogelschatz U, *et al.* [J]. Stud Surf Sci Catal, 1998, 114: 541 - 544.
- [23] 陈光文,袁权.[J].化工学报,2002,53(1):17 - 22.
- [24] 陈光文,袁权.[J].高校化学工程学报,2001,15(5):420 - 424.
- [25] Fujitani T, Nakamura I, Uehijima T, *et al.* [J]. Surf Sci, 1997, 383: 285 - 298.
- [26] Bourzutschky J A B, Homs N, Bell A T. [J]. J Catal, 1990, 124: 73 - 85.
- [27] Chinchon G C, Denny D J, Parker D G, *et al.* [J]. Appl Catal, 1987, 30: 333 - 336. ■

(上接第 17 页)

系统后,新增的投资不超过 100 万元,如仅用膜分离,需要 3 级甚至 4 级,新增的投资远远大于 100 万元,效果还不一定能达到指标。

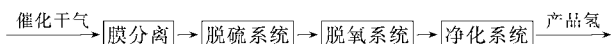


图 1 膜分离与净化技术集成示意图

4.2 天然气干法脱硫和膜法脱湿技术集成^[1]

一般气田开采出来的天然气均含有酸性组分 H₂S、CO₂ 以及水分等,在管网输送前必须加以净化。大连化物所开发的干法脱硫技术和膜法脱湿技术相结合的集成方案,1998 年成功地在陕西长庆气田采气厂陕 81 井先导工业区完成 12 万 m³/d 的工业试验。性能十分稳定,已通过了国家验收。

5 结语

一般说来,气体膜分离技术在石化行业的应用潜力非常大。随着渗透率大、选择性高的膜材料的

不断开发和研制成功,加上膜法和有关分离技术的优化集成,特别是空气分离被认为最具潜力,相信不久的将来一定会在石化行业中出现划时代的突破。

参考文献

- [1] 刘丽,邓麦村,袁权.[J].现代化工,2000,20(1):17 - 21.
- [2] 沈光林,李世英,伊军.[J].石油炼制与化工,1999,30(11):28 - 31.
- [3] 沈光林.[J].石油与天然气化工,1998,27(3):176 - 178.
- [4] 董子丰.[J].膜科学与技术,2000,20(3):38 - 44.
- [5] 邹晓丽,刘惠玲.[J].工业锅炉,2002,(4):41 - 43.
- [6] 苏德胜,朱一星,储明来,等.[J].油田节能,1999,(1):50 - 52.
- [7] 杨宝康,吴秀章.[J].石油炼制与化工,2000,31(8):8 - 11.
- [8] 李箐箐.[J].炼油设计,1999,29(8):36 - 42.
- [9] 王毓仁,陈家伟,孙晓兰.[J].炼油设计,1999,29(9):51 - 56.
- [10] 刘文章.油田注氮气新技术应用前景[A].见:中国石油学会注氮气油井增产技术研讨会资料[C].北京:石油勘探开发科学研究院,1999.1 - 21.
- [11] 我国第一台“富氮车”研制成功[N].中国企业报,2000 - 06 - 01(3).
- [12] 张世宏,程启岳,杨瑞林,等.[J].石油炼制与化工,2001,32(7):25 - 28. ■