

从伴生气中回收凝液的浅冷与膜法耦合工艺研究

张诗悦*, 王治红

(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:针对凝液回收的浅冷结合膜分离法,通过调节压力、温度、膜面积等参数来优化回收率,并使用化工软件 Pro/II 进行流程模拟,当浅冷温度为 -29°C 、膜渗透侧压力为 120 kPa、膜面积为 160 m^2 时,可以得到较高的回收率为 97.2%。此工艺能在达到更高收率的同时一定程度地降低装置功耗,具有更好的实际应用价值。

关键词:凝液回收;丙烷蒸发制冷;膜分离;耦合

中图分类号:

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0193-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.048

Recovery of light-hydrocarbons from the associated gases by shallow condensation coupled with membrane technology

ZHANG Shi-yue*, WANG Zhi-hong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: A new technology which combines the shallow condensation process with membrane separation is proposed to recover the light-hydrocarbons from the associated gases. The parameters including operation pressure, membrane area and temperature are tuned to optimize the recovery efficiency. The whole process is simulated using a chemical process simulation software Pro/II. The optimal operating conditions are determined as follows: -29°C of the shallow condense temperature of process, 120 kPa of permeate side pressure and 160 m^2 of membrane area. The yield of the product could reach 97.2% under the optimal operating conditions. The new process has a higher yield and its energy consumption can be reduced to some extent, which has great potential in practical application.

Key words: recovery of light hydrocarbon; propane evaporative cooling; membrane separation; coupling

膜法耦合浅冷工艺是实现浅冷^[1-3]与膜分离^[4]

的耦合,把压缩、冷凝、精馏以及膜分离过程相结合的工艺流程。在浅冷与膜耦合分离伴生气工艺中,为有效地获取更多的合格凝液,必须将膜分离装置的渗透气进行循环利用^[5],这就要求系统提供更多的冷量;该工艺中膜分离技术的引进,使浅冷工艺不需要冷到很低的温度就能够获得较为满意的回收效果^[6],所以,此时可以适当提高浅冷的冷凝温度,为系统节约一部分冷负荷^[7]。对于膜分离技术^[8],简化了操作工序,应用比较成熟,运行成本低,能耗低,效率高,无污染并可回收有用物质,提高了资源利用率。对于膜材料,制膜原料来源容易,加工简单,成本低廉,所以在原有的浅冷工艺中加入膜分离是一种具有技术优势的天然气凝液回收方法^[9]。

1 工艺流程设计

1.1 原料组成

原料天然气为新疆油田出采的伴生气,其组成

如表 1 所示。

表 1 伴生气组成

组成	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄
摩尔分数	0.8320	0.0720	0.0417	0.0134
组成	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	N ₂
摩尔分数	0.0124	0.0023	0.0022	0.0240

伴生气边界:温度 25°C , 压力 400 kPa, 气量 $10\text{ 万 m}^3/\text{d}$ 。

1.2 膜材料的特征参数

在众多对气体具有分离特性的膜材质中,可用于凝液回收(选择性高)的材质是有机蒸汽膜^[10]。有机蒸汽膜^[11]根据不同气体分子在膜中的吸附性能的差异^[12],在一定的压差推动下,可凝性有机蒸汽(乙烷、丙烷、重烃等)与惰性气体(甲烷、氮气等)相比,被优先吸附渗透,从而达到分离的目的。膜的性能参数主要是指渗透速率和选择系数^[13],它们对整个分离过程起决定性作用。

本文中采用橡胶态膜组件^[14],这是针对有机烃类蒸气组分分离与回收设计的,是由多孔支撑底膜和选择层复合而成的。该分离膜为具有“反向”选择性的非对称结构聚合物超薄膜,其分离原理主要是根据在一定渗透推动力^[15](压差)的作用下,利用 C₃+ 组分与甲烷通过高分子膜的速率不同,C₃+ 等大分子渗透率高于甲烷。有机蒸气分离膜的结构示意图如图 1 所示。

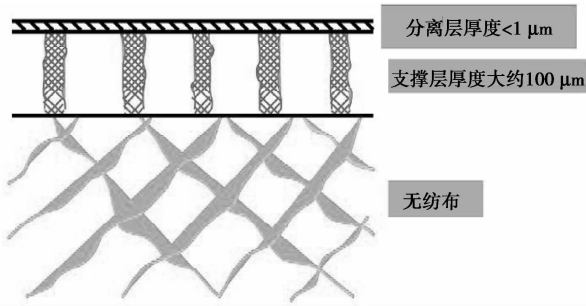
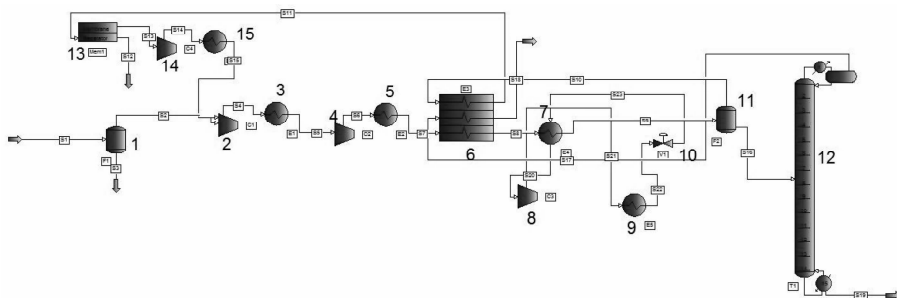


图 1 有机蒸汽分离膜的结构示意图

本文中所用膜分离器^[15]各组分在膜中的性能参数如表 2 所示。

表 2 膜的性能参数

组分	选择性(α)	渗透速率/[$\text{kmol} \cdot (\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1})$]
CH ₄	1	120
C ₂ H ₆	4	600
C ₃ H ₈	10	2379
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	25	3963
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	27	4000



1—气液分离器;2,4,8,14—压缩机;3,5,9,15—水冷器;6—LNG 换热器;7—丙烷蒸发室;10—节流阀;11—低温分离器;12—脱乙烷塔;13—膜分离器

图 3 浅冷耦合膜分离工艺

1.3 流程简述

伴生气通过两级压缩冷凝,浅冷降温,通过脱乙烷塔的干气外排,得到部分产品,进入低温分离器分离后得到的干气在膜分离器中进一步分离,得到含丙烷较多的富气,回收进入二级压缩冷凝实现循环,最终实现丙烷回收率 87% 以上的要求。工艺流程简图如图 2 所示。

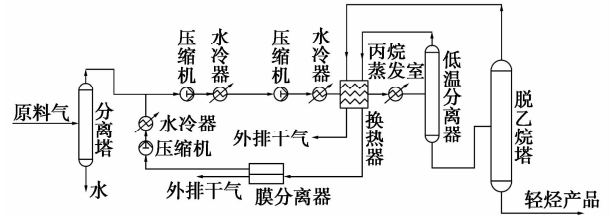


图 2 凝液回收工艺流程图

1.4 流程模拟

1.4.1 浅冷工艺

Pro/II 模拟结果如表 3 所示。

表 3 浅冷结果

项目	数值
质量流量/($\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$)	
原料气丙烷	0.00214
产品丙烷	0.00089
丙烷回收率/%	41.6

1.4.2 浅冷耦合膜分离工艺

将以上工艺流程加以改进,加一个膜分离器,用 Pro/II 模拟如图 3 所示。

凝液回收工艺主要节点运行参数如表 4 所示。

膜两侧的气体摩尔组成如表 5 所示。

表 4 工艺流程主要节点运行参数

项目	数值
原料气一级增压后压力/kPa	800
原料气二级增压后压力/kPa	2500

丙烷预冷后温度/°C	-29
脱乙烷塔塔顶压力/kPa	2000
膜渗透侧压力/kPa	120
膜面积/ m^2	135
脱乙烷塔理论塔板数/块	10

表5 膜两侧气体摩尔组成

	膜分离原料气	渗余气	渗透气
CH ₄	0.8567	0.8558	0.9334
C ₂ H ₆	0.0949	0.0955	0.0395
C ₃ H ₈	0.0396	0.0401	4.5312 × 10 ⁻⁵
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	4.7582 × 10 ⁻³	4.8145 × 10 ⁻³	1.0478 × 10 ⁻⁸
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	3.2303 × 10 ⁻³	3.2685 × 10 ⁻³	7.1134 × 10 ⁻⁹
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	2.5444 × 10 ⁻⁴	2.5745 × 10 ⁻⁴	1.0398 × 10 ⁻¹¹
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	2.2642 × 10 ⁻⁴	2.2910 × 10 ⁻⁴	5.8335 × 10 ⁻¹³
N ₂	3.1628 × 10 ⁻⁴	0.0000	0.0271

模拟结果如表6所示。

表6 浅冷耦合膜分离结果

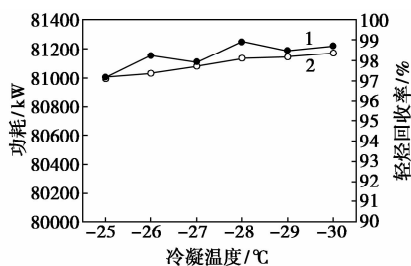
项目	数值
质量流量/(kmol·s ⁻¹)	
原料气丙烷	0.00214
产品丙烷	0.00207
丙烷回收率/%	96.7

由表6可见,增加了膜分离器后丙烷的收率由41.6%提高至96.7%,意味着增加了膜分离后,原料气中的丙烷几乎完全得到了回收,可见膜法耦合具有很高的应用价值^[16]。

2 凝液回收效果的影响因素分析

2.1 低温冷凝分离器的操作温度

考察冷凝温度对凝液回收率及功耗的影响,如图4所示。



1—功耗;2—回收率

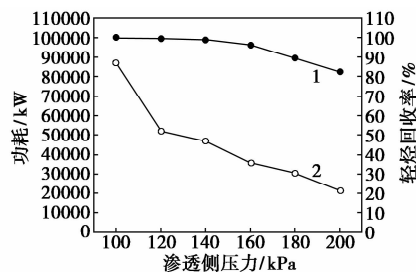
图4 冷凝温度对凝液回收率和功耗的影响

由图4可知,随着冷凝温度的升高,外排干气中的凝液含量增加,凝液回收率逐渐降低,脱乙烷塔的塔釜的热负荷随之增加,但冷凝温度增加时,脱乙烷塔带入了更多热量,从而降低了再沸器的热负荷。

2.2 膜分离器参数

2.2.1 渗透侧压力

由图5可知,随着渗透侧压力增大,凝液回收率逐渐减小。因为渗透侧压力增大,气体组分透过膜的推动力减小,凝液渗透通量减少,造成凝液回收率降低。但随着渗透侧压力的增大,渗透循环气流量逐渐减小,压缩机电消耗量和冷凝器循环冷却水的消耗量减小,导致公用工程减小。

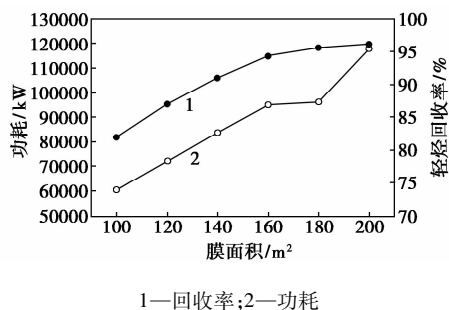


1—回收率;2—功耗

图5 渗透侧压力对凝液回收率和功耗的影响

2.2.2 膜分离器的操作面积

由图6可知,随着膜面积的增加,凝液回收率不断提高。但是一味地增大膜面积,经济效益会下降,一方面因为膜面积增大后产生大量的循环气,增大了公用工程的消耗以及膜分离设备的装置费用;另一方面因为膜对凝液富集的同时,较多的C₁、C₂也循环回原流程,降低了凝液的分压,使得凝液的冷凝受到了限制,凝液回收率增长趋势变缓,经济效益开始下降。



1—回收率;2—功耗

图6 膜面积对凝液回收率和功耗的影响

3 结论

(1)膜法工艺路线简单,同时膜装置占地面积小^[16],整个工艺流程对浅冷温度不再敏感,对温度的适应性增强,操作弹性大,特别适合油田伴生气轻烃回收的工况。

(2)通过研究不同膜面积、膜渗透侧压力、浅冷温度对丙烷回收率和功耗的影响,发现可以适当升

高浅冷的温度,使得进入膜的轻烃含量增加,可以节约系统的一部分冷负荷,达到膜分离系统和浅冷系统的耦合效果,进一步提高装置的丙烷回收率,降低装置的功耗。

参考文献

- [1] Fan Q H, Li H Y, Yin Q S, *et al.* Scheme design and analysis on light hydrocarbon recovery system for town natural gas[J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2009, 22(5): 1-4.
- [2] 许冬进, 马丽, 程俊. 油田伴生气回收装置现状和分析[J]. *石油科技论坛*, 2010, 29(4): 29-33.
- [3] 于长福. 膜膨胀机耦合冷凝技术回收轻烃的流程优化[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [4] Davis R A. Simple gas permeation and pervaporation membrane unit operation models for process simulators[J]. *Chemical Engineering and Technology*, 2002, 25(7): 717-722.
- [5] Malykh O V, Golub A Y, Teplyakov V V. Malykhb Polymeric membrane materials: New aspects of empirical approaches to prediction of gas permeability parameters in relation to permanent gases, linear lower hydrocarbons and some toxic gases[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, 164(1/2): 89-99.
- [6] Scholes C, Stevens G W, Kentish S E. Membrane gas separation applications in natural gas processing[J]. *Fuel*, 2012, 96(1): 15-28.
- [7] 元啸亮. 双膜耦合分离器的研究及应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- [8] 孙德胜. 膜技术在轻烃回收中的应用[J]. *石油工程设计*, 2009, 26(3): 40-42.
- [9] Faiz R, Li K. Polymeric membranes for light olefin/paraffin separation[J]. *Desalination*, 2012, 287(8): 82-97.
- [10] Pandey P, Chuan R S. Membranes for gas separation[J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(6): 853-893.
- [11] Bakonyi P, Nemesóthy N, Bélafi-Bakó K. Biohydrogen purification by membranes; An overview on the operational conditions affecting the performance of non-porous, polymeric and ionic liquid based gas separation membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(23): 9673-9687.
- [12] Montesinos H, Julián I, Herguido J, *et al.* Effect of the presence of light hydrocarbon mixtures on hydrogen permeance through Pd-Ag alloyed membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 40(8): 3462-3471.
- [13] 杨克清, 王铁. 膜分离技术在油田伴生气集输中的应用[J]. *石油化工应用*, 2012, 31(1): 104-106.
- [14] 贾志伟. 石油伴生气回收净化系统研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2009.
- [15] Qi R, Henson M A. Modeling of spiral-wound permeators for multi-component gas separations[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(6): 2320-2331.
- [16] Zheng Yihong, Hu Na, Wang Huamei, *et al.* Preparation of steam-stable high-silica CHA (SSZ-13) membranes for CO₂/CH₄ and C₂H₄/C₂H₆ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 475(1): 303-310. ■

空气产品公司东莞瓶装气厂开业 战略布局实现珠三角供气全覆盖

空气产品公司2016年8月26日宣布,其在广东东莞新成立的全资子公司——空气产品气体(东莞)有限公司及其投资兴建的瓶装气厂正式开业。该工厂的落成使空气产品公司实现了在珠三角地区供应网络的全覆盖,和其在深圳、广州、中山及珠海等地的生产设施联网增效,将能满足当地电子、金属加工、设备制造和分析检测及其它行业不断增长的用气需求。

该厂位于广州、深圳、东莞和惠州四市的中心地带——东莞樟木头镇,占地超过1.6万m²,是空气产品公司在华南地区同类工厂中规模最大、生产设施最先进的瓶装气厂,根据世界级的安全标准和严格的工艺要求进行生产,可供应各种优质的高纯工业气体和特种气体,包括氩、氙、氮、氢、氧、二氧化碳、乙炔及混合气和潜水用气体等。这些气体可通过钢瓶、钢瓶组架、液体杜瓦罐、长管拖车等多种形式服务周边客户,特别是珠三角快速成长中的中小型企业。

作为首批投资中国的跨国工业气体公司,空气产品公司已在全国各地建立了70多个生产工厂,并不断加强

供应能力和拓展运输网络,以满足客户和产业发展的需求。该公司在珠三角的现有生产设施还包括广州的液体空分厂,当时是广东同类规模最大的一家;深圳光明新区的高纯液氮厂,主要服务于高端电子产业;中山和深圳的瓶装气厂,以及在各地客户工厂安装的现场制气装置等。(顾美莲)

沃特世推出新款微升级分析色谱柱

2016年8月23日,沃特世公司于第21届国际质谱大会上隆重推出一系列全新的色谱接头与新型微升级分析色谱柱。对于使用纳升级到微升级液相色谱(LC)的科学家们而言,此次新产品的推出将极大提升科学家们在肽生物分析、药代动力学和内源性肽生物标志物验证方面的工作效率。作为沃特世公司 ionKey/MS™ 微升级色谱产品的最新成员, Waters® 300 μm 内径色谱柱 iKey™ HT 是一块刻有 300 μm 内径通道(以 1.7 或 1.8 μm 的 UPLC® 填料填充)的“陶瓷”,堪称传统毛细管色谱柱的理想替代之选。与此前 150 μm 内径的 iKey 相比,新型 iKey HT 的微通道内径更大,可实现更高流速的分离分析,将运行时间缩短至 3min 甚至更短,可以和传统 2.1 mm 内径色谱柱的 LC 分离性能相媲美。(陆嘉骏)