

# 膜分离技术在石油化工领域中的应用与发展

顾爱萍, 白玉洁

(大庆石化总厂研究院, 黑龙江 大庆 163714)

摘要: 膜分离技术作为一门新兴的科学技术正在各行各业中得到越来越广泛的应用, 本文着重介绍膜分离技术在石油化工中的应用, 同时也对该技术在石油化工领域中的应用前景作一展望。

关键词: 膜分离; 气体分离; 综述

中图分类号: TQ 028.8 文献标识码: A 文章编号: 1008-1267(2001)05-0016-04

膜分离技术是近代石油化工学科中分离科学的前沿, 是正在发展中的新领域。与传统分离方法(蒸馏、分馏、结晶等)比较, 它没有相的变化, 不需要耗费能量于潜热和冷冻; 与萃取、吸附相比, 它不需要耗能于回收萃取剂或再生吸附剂。膜分离过程的特点是没有相变, 可在常温下操作, 即节省能源, 又适合于对热敏性物质及难分离物质, 设备简单及操作方便。<sup>[1]</sup>

膜分离技术正在愈来愈受到人们的普遍重视。近 30 多年来获得了极为迅速的发展, 已在石油化工、海运、冶金、电子、轻工、纺织、食品、医疗卫生、生化制药、环保、航天等领域内广泛应用, 形成了独立的新兴技术产业。据专家断言:“今后, 谁掌握了膜分离技术, 谁就掌握了石油化工的未来”。因此, 欧、美、日等发达国家, 不惜花巨额资金, 投入开发研究, 以期取得在石油化工领域的领先地位。

石油化工工业是当代工业的支柱之一, 是现代能源体系和国民经济的重要组成部分。它主要包括石油、天然气的勘探、开采、运输、炼制加工及各种石化有关产品的生产等等。在所有这些过程中, 需要处理大量的废水, 需要分离和净分不同的气流(天然气脱水、脱  $H_2S$ , 烷类与  $H_2$  和  $CO_2$  的分离, 氮和氢的分离和空气的分离等)。在这一领域, 膜分离技术作为一种高新技术可发挥其独特的作用, 它作为新的分离、净化和浓缩技术, 过程中大多无相变, 常温下操作, 有高效、节能、工艺简便和投资少等优点。膜技术的应用能为企业带来巨大的经济效益。

## 1 有机废气处理的应用

有机废气是石油化工中最常见的污染物。废气中的有机物为挥发性有机物(VOCs), 多数具有毒性, 对人类健康和环境均有危害。部分有机物已被列为致癌物, 如苯、多环芳烃、氯乙烯、乙腈等。由于 VOCs 的危害, 西方发达国家均颁布法令对 VOCs 排放进行控制。我国的“大气污染防治法”也要求对工业产生的可燃气体进行回收利用。

传统的回收技术有冷凝法和炭吸附<sup>[2]</sup>, 冷凝法是最简单的方法, 炭吸附法是目前使用最广的方法。有机气体膜分离是一种高效的新型分离技术, 其流程简单、回收率高、能耗低, 无二次污染, 是一种非常有前途的技术。利用膜分离技术还可以防止冷凝法遇到的问题, 如: ①冷凝低浓度和低沸点 VOCs 时而导致的低回收率; ②冷凝器需定期去霜; ③保持低冷凝温度的高额费用等问题。

美国膜技术和研究公司(MTR: 加利弗尼亚)开发了 Vaporsep 闭路循环的膜分离系统, 该技术结合压缩冷凝和膜单元两种技术的特点来实现分离。其技术基础就是使用对有机物具有渗透选择性的聚合物复合膜, 该膜效能高, 其对有机化合物的渗透速率比空气高 10~100 倍。<sup>[3,4]</sup> 系统通常可以从进料气中移出 VOCs 达到 90% 以上, 使排放气中的 VOCs 达到环保排放标准。

膜技术的优势是处理含有机物 0.5%~10% 的气体, 而石油化工的排放气中, 很多均为这样浓

度的气体。但在膜技术出现之前,未有合适的回收技术,只能直接排放或用消除技术处理,这样既浪费了资源,又污染了环境。MTR 的 Vaporsep<sup>TM</sup> 系统的开发,使膜技术在石油化工领域的应用取得了重大进展,并可能成为有机气体膜技术的发展方向。

PVC 聚合反应产生的排放废气中含有大量的未反应单体 VCM,它是一种致癌物,极易挥发。过去的处理方法是將排放物送到氧化器中烧掉,但是产生了二级危险污染物 HCl,必须用中和洗涤塔来处理排放,增加了设备投资和运行费用。Goodyear 公司使用膜分离系统,从反应器出口废气中回收超过 90.8 kg/h 氯乙炔,显著地降低了进入燃烧器的排放量,充分满足了环保要求。

有机气体分离技术最初是从污染控制出发,现在已发展到从石油工业中回收大量有价值的产品,既使排放达到环保要求,又充分利用了资源。通过结合其它净化技术,膜技术应用领域将更加广泛。相信不久,膜技术会成为石油化工的一种重要的资源回收技术。

## 2 在石油天然气工业中的应用

### 2.1 脱除天然气中的水蒸气

目前用于脱除天然气中水的分离方法以甘醇法吸收为主,20世纪80年代大庆天然气公司从意大利 CTIP 公司引进8套天然气脱水装置都采用三甘醇吸收法。在深冷、浅冷等装置中也采用注入乙二醇的方法来防止天然气中水在冷冻过程中冻结堵管线。虽然甘醇脱水法具有高自动化,操作方便、脱水效果好等优点,但此法在运行中也暴露出一些问题,如甘醇耗量大,增加了天然气加工的成本。膜分离技术的应用引起了天然气脱水工艺的巨大变化,大大降低了成本,据报道,在美国路易斯安那州一个较大的气体工厂中,安装了一套膜处理系统来代替现行的胺处理和乙二醇脱水装置,该系统不需要旋转设备,操作亦无人看管<sup>[5]</sup>。为开发这一经济效益显著的新兴技术,天然气研究所与国内有关单位合作,于1990年开展了该项目的研究工作,并在引进的100<sup>#</sup>甘醇脱水工厂进行了现场试验。实验结果表明,天然气经膜分离处理后,露点降较大,最多可达17℃。

### 2.2 脱除天然气中的酸性气体

天然气中酸性气体的存在不仅影响商品的质

量,而且这些气体可溶于天然气加工过程所产生的凝结水中,形成酸液,严重地腐蚀装置的设备、管线。用于更换设备、管线的投资是十分巨大的,某些关键设备也不得不采用不锈钢制作,所有这些费用大大地增加了生产成本。因而脱除天然气的酸性气体具有十分重要的意义。

膜分离技术应用于酸性气体的处理,有其固有的优势。它方便灵活,能够适应各种操作条件的变化,如原料气流的增大或酸性气体浓度发生变化,都容易通过对膜的适应调整,获得同样较为理想效果;处理费用较低,甚至增加额外设备都不会造成费用的太大增加。此外,膜系统还具备结构简单,操作简便,重量轻,占地少,对环境影响少的优点。

### 2.3 天然气中氮的提取

氮气是发展国防和高科技不可缺少的重要气体之一。它在空气中含量极少(约0.0005%体积分数),主要存在于天然气中,含量由千分之几到百分之几,深冷分离法是从天然气中提氮的主要方法,该法提氮的产品纯度和收率都较高,但操作弹性低,设备投资和操作费用都较大。而采用膜分离技术,则降低了装置规模及操作费用。美国 Union Carbide 公司的研究人员用聚醋酸纤维平板膜分离从天然气中提氮,原料天然气中氮体积分数为5%,经二级膜分离,产品气中体积分数为82%左右。<sup>[6]</sup>

我国也于1985年开始了这项研究,现已取得初步成果。

## 3 由合成氨弛放气中回收氢气

目前合成氨厂大都將弛放气中的氢回收后,把剩下的气体送到燃烧炉或锅炉烧掉,有的用做生活煤气。但弛放气中的氢含量高达57%,而氢的热值又比甲烷低的多,把弛放气直接烧掉很不经济。因此,如何合理而经济的回收利用弛放气中的氢,使之用于合成氨生产或开发高附加值的加氢精细化工产品,是合成氨厂普遍重视的课题。通常回收弛放气中氢的方法有深冷法、变压吸附法和膜分离法。中空纤维膜分离技术的是美国 Monsanto 公司20世纪70年代开发成功的,在国际上已被广泛应用于合成氨生产中,最早用于合成氨弛放气中回收氢气是1979年9月,现已扩大推广了几十套装置,大部分都是日产超千吨的合成氨厂。

膜分离技术应用于合成氨厂回收弛放气中的氢,技术成熟,其纯度可达 98% 以上,用以开发双氧水或精细化工产品是合理可行的。

## 4 制取富氧空气

随着冶金、化肥及国防等工业的发展,从节能角度出发,富氧空气的需求量与日俱增。富氧燃烧之所以节能和有较大经济效益,主要是由于随着空气中氮含量的降低,使得燃烧温度不断提高;另一方面是由于排气量的减少,热损失变小,增高了有效热量和排气温度,从而节约了燃料。

应用膜分离技术可以使空气的氧含量由 20% 浓缩到 40% 左右,而供燃烧用的富氧体积分数达 28% 已足够,目前这项技术发展较快,国外已比较普及,工业用大型锅炉为 26%,工业中型锅炉为 31%。

膜法富氧技术被发达国家称为“资源的创造性技术”。该技术系指利用空气各组分透过高分子复合膜时渗透速率不同,在压力差驱动下,将空气中的氧气富集起来获得富氧空气的技术。从理论上讲,凡是需要空气之处均可用富氧空气替代。近年来,已引起国内外的广泛关注,是一项热门的重要科研及开发项目。

美国的 GE 公司首先开发了 P-11 型有机膜,它是先将 P-11 超薄化成平板膜,然后令其附着在 Milipore VSWP 等一些孔径为 0.025~0.2  $\mu\text{m}$  的微孔膜上制成的。

膜法具有设备简单,操作方便和安全,起动快,规模可大可小,不污染环境,投资少,节能效果显著,能彻底解决燃烧后烟气排放污染的问题,用途广等特点。

随着膜法富氧技术应用研究的不断深入,其应用领域不断扩大,必将会研制开发出更多的膜法富氧设备,以满足节能、环保以及提高人们生活质量的需要。

## 5 催化裂化干气的氢烃分离

大型炼油厂的催化裂化干气是氢和多种烃的复杂混合物,含有大量的氢、乙烯和丙烯等,是宝贵的化工原料,但因无合适方法回收而被白白烧掉。我国渣油催化裂化干气的氢含量约在 40%~60% 之间。由于氢含量较高,若单用深冷法分离,为保

证乙烯回收率,脱甲烷塔塔顶温度要降得很低,使能耗剧增,严重影响深冷分离的经济性。渣油催化裂化干气氢烃分离的膜分离-深冷分离联合工艺流程(简称联合法):先用膜法分离干气中的氢,随后对贫氢干气(氢含量可降至 10%)用深冷法分离。由于膜分离法已将绝大部分(氢回收率大于 85%)氢气分离出来,就相对提高了干气中的烃的浓度,使脱甲烷塔易于操作。经膜分离所得富氢(氢含量大于 95%)可直接作加氢原料气。膜分离-深冷分离联合用于催化裂化干气的氢烃分离,在技术上是可行的。应用联合工艺,不先经深冷分离就能回收干气中绝大部分氢,回收氢可直接用作加氢原料。

## 6 膜分离技术的未来发展

膜分离技术尽管只有十几年的工业应用,但其蓬勃的生命力正在被更多的研究人员和膜制造厂所认识。20 世纪 80 年代前后,又出现一批新型膜分离过程,迄今大多数尚处于实验或中试阶段,这类膜分离过程的普遍特点是将膜分离与其分离或反应过程相结合,取长补短,获得更佳的经济效益,这些新型膜过程中的大多数将于 21 世纪上半叶走向工业应用,现概述于下:

### 6.1 膜蒸馏

膜蒸馏是膜技术与蒸发过程结合的新型膜分离过程,它应用疏水微孔膜,其特点是过程在常压和低于溶液沸点下进行,热侧溶液可以在较低的温度(例如 40~50  $^{\circ}\text{C}$ )下操作,因而可以使用低温热源或废热,与反渗透比较,它在常压下操作,设备要求低,过程中溶液浓度变化的影响小;与常规蒸馏比,它具有较高的蒸馏效率,蒸馏液更为纯净,无需复杂的蒸馏设备。膜蒸馏的弱点是:它是一个有相变的膜过程,热能的利用率较低,膜蒸馏的应用主要有两个方面,制取纯水与浓缩溶液。膜蒸馏中的主要问题是:膜的热转移;膜的质量转移;能量回收;溶质影响;传导中热损失;膜的润湿。

膜蒸馏是充气膜过程中的一种,充气膜不仅可以用于非挥发性物质水溶液中分离水,它也可以用于从水溶液中除去其它挥发性的物质,是一种有较大应用前景的新型膜分离技术。

### 6.2 亲和膜分离技术

亲和膜分离是基于在膜分离介质上(一般为超

滤或微滤膜)利用其表面及孔内所具有的官能团,将其活化,接上具有一定大小的间隔臂(Spacer)。再先用一个合适的亲合肥基(Ligand),在适合条件下使其与间隔臂分子产生共价结合,生成带有亲和配基的膜,再将样品混合物缓慢地通过膜,使样品中参与亲和配基产生特异相互作用的分子(配体和配基)产生偶联或结合,生成相应的络合物,然后通过改变条件,如洗脱液组成、pH值、离子强度、温度等,将已和配基产生和作用的配合物分子产生解离,将其接收下来,再将其膜进行洗涤,再生和平衡,以备下次分离用。亲和膜分离技术刚出现不久,还有许多理论和实际问题需要研究解决,尤其是制备技术中的一些关键问题亟待攻克。

### 6.3 膜反应

与传统的反应技术相比,膜反应的特点是:反应转化率不受化学平衡转化率的限制;能提高复杂反应的选择性;反应、分离设施的同一化减少了设备投资和能耗。

### 6.4 合成高性能膜材料,开发超薄复合膜制备工艺

经过几十年的研究工作,已经积累了大量聚合物结构对组分的选择性渗透知识。近年来,由于计算机技术在高分子设计领域的应用,促进了新型膜材料的开发,为制备性能优良膜奠定了基础。与此同时,利用等离子体气相沉积技术对现有材料进行表面处理,形成具有超薄分离活性层的复合膜,增大传质通量,也是一个重点开发研究方向。

### 6.5 杂化气体膜分离工艺

将已经开发成功的气体膜技术与成熟的空气分离工艺相结合,可以构成更经济的分离过程。如“低温空气法-膜分离”、“膜分离-变压吸附-化学催化反应”等工艺路线。根据不同产品要求,通过与现有工艺的合理组合,充分发挥各自优势,使各个工艺的长处得到最大限度发挥,形成更经济的气体分离工艺,是一种最直接有效的方法。

长期以来,人们在气体膜开发研究中的最大问题是膜的选择性与通量的矛盾,通常气体渗透的低通量尤为突出,这就意味着要通过加大膜面积方法满足产气量要求,从而使经济上丧失优势。相对于固体膜来讲,气体在液膜中的传递速率要高出100倍左右。例如,利用氧在某些液体中比 $N_2$ 溶度大的特点,以及液相扩散系数远比固体膜中大,使分

离选择性的渗透通量同时得到满足,尤其是可以在液体中加入络合剂,构成促进传递型膜过程,进一步提高分离选择性,得到更高含氧量的富氧空气。所以,利用液膜进行气体分离将会引起更多研究工作者的关注,是未来气体分离膜的一个重要方向。

### 6.6 回收原油中的 $CO_2$

目前我国对老油区的开采主要是采用向油层深处注水的方法,能耗大,采收率低。用 $CO_2$ 代替水则具有许多优点,过程先将 $CO_2$ 压入老的油层深处,以减低残余油的粘度,将油压至地面。采出的油中的 $CO_2$ 可用膜分离技术回收利用。国外在15% $CO_2$ 的原油中,经膜分离器,渗透相中浓度可达60%左右,而渗余相中可达3%左右,并与常规的方法结合使用。

### 6.7 轻烃油水的分离

生产装置中都存在油水分离问题。由于进三相分离器的料液带压,部分轻烃与水乳化,加之在容器中沉降时间短,轻烃与水难以做到有效分离。在脱水的同时往往有部分轻烃随着水一起白白地排放掉。膜分离技术在此方面也有应用价值,所做的小型试验已呈现良好势头。

## 7 结束语

综上所述,膜分离技术在石油天然气工业中具有十分广阔的前景,它对于生产设备的优化及提高经济效益都有着十分重要的作用。尽管此项技术还有许多理论与实践问题有待于进一步研究探讨,但作为一门新兴科学在不远的将来终究会在石油天然气工业中发挥巨大的作用。

#### 参考资料:

- [1] 崔振宇.膜分离技术在天然气初加工工业中的应用及发展前景[J].水处理技术,1993,(4):221.
- [2] 阎勇.有机废气回技术[J].化工进展,1996,(5):26-29,40.
- [3] 廉继范.回收挥发性有机化合物的膜系统[J].过滤与分离,1996,(4):22-25.
- [4] 阎勇.膜分离技术在有机废气处理中的应用[J].现代化工,1998(11):19-22.
- [5] 龙晓达.膜分离技术在天然气净化中的应用现状[J].天然气工业,1993,(1):104-105.
- [6] 蒋国梁.膜分离与深冷法联合用于催化裂化干气的氢烃分离[J].石油炼制与化工,1995,(1):26-29.