# 天然气工业中的膜分离技术

荆国林 隋 军

(大庆石油学院石化系)

**摘 要** 本文综述了国内外利用膜分离技术处理天然气的应用现状,简要阐明了气体分离膜的工作原理,就其在天然气净化、提氦、膜反应等领域的应用进行了描述,指出膜分离方法将成为天然气处理方法中最有前途的一种。

**主题词** 膜分离 天然气净化 集成分离 进展

18世纪中叶,膜分离现象就已经为人们所认识,但直至1950年高分子离子交换膜的合成才使膜分离技术应用于工业领域成为可能,从那时起膜分离技术被赋予新的生命。从某种意义上讲它是一门新兴的技术学科。近一、二十年各种膜分离技术发展很快,在天然气的分离、净化、提纯、加工等领域也得到越来越广泛地应用。

天然气是液态烃和多种杂质气体的混合物,其中包括硫化氢、二氧化炭、羰基硫(COS)等酸性气体,还有氮、氦、水等杂质。出于对储运、腐蚀控制、产品规格、环境保护等方面的考虑,在对天然气进行处理之前,对杂质的脱除有严格的要求。膜分离技术由于分离效率高、能耗底、设备简单、工艺适应性强等优点,目前已在$H_2S$、$CO_2$、水蒸汽脱除、He提纯、膜反应催化技术等方面发挥重要作用。

本文基于气体膜分离技术的基本原理,阐述了天然气工业中膜分离技术在几个方面的重要应用。

## 1 气体膜法分离原理

气体膜分离是根据不同的气体在不同的速度下,由于扩散率与溶解度之间的差异,使部分气体渗透过薄膜从高压区到低压区而得到分离的方法。分离效率受膜材料、气体组成、压差、分离系数以及温度等因素的影响,是一种典型的动力学分离过程。

气体分离膜从材料来看有无机材料膜和高分子膜两类。前者包括金属膜、陶瓷膜、多孔玻璃膜、分子筛膜等,后者主要有多种纤维素酯类膜和聚酯亚胺等合成高分子膜。不同材料的膜有不同的用途,使用时要注意选择。

膜内传质机理和膜分离的研究有许多理论,能够解释气体膜分离的理论主要是以下两种。

一是溶解扩散理论。该理论将气体透过膜描述为以下过程:a 主体气体分子的膜表面高压吸附;b 溶解分子的膜内扩散;c 透过分子的膜表面低压解吸。

依据该模型,由 Fick 第一扩散定律,气体组分透过通量 J 可表示为:

$$J = -DdC/dx \tag{1}$$

式中:D 为气体扩散系数;dC/dx 为浓度梯度。

若 C 与 P 关系可用 Henry 定律表示为:

$$C = Hp \tag{2}$$

则上式可表示为:

$$J = -DHdp/dx \tag{3}$$

式中:H 为 Henry 常数;dp/dx 为分压梯度。

气体扩散系数 D 与 Henry 常数 H 二者之乘积为渗透系数,一般用 P 表示,dp/dx 为分压梯度。Henry 定律描述实际气体的吸附过程时往往存在缺陷,因此解决实际问题要采用合理的数学模型,如双吸附模型等。

二是优先吸附 - 毛细孔流动理论。该理论建立在 Gibbs 吸附方程基础上,认为某些膜表面有极小的微细孔,气体组分在孔表面选择性吸附,继而在压差的作用下,通过微细孔至透过侧。在此理论指导下,在膜的选择和制备时必须有两点要求:① 膜材料对被分离物中的某些物质具有优先选择吸附性,如对溶剂优先吸附,对溶质选择排斥。② 膜表面层应具有尽可能多的有效直径为临界孔径(约为膜表面优先吸附层厚度的两倍)的微孔。这样才能使高分离率和高透过速度同时

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

成为可能，此理论成功指导了醋酸纤维素为材料的高脱盐率、高透水速度的实用反渗透膜的开发。

## 2 技术应用

膜分离技术用于气体分离的第一个成功的工业化装置是 Monsanto 公司 1979 年研制 PRISM 膜分离器，目前利用膜技术处理天然气的工业化装置主要集中在美国和加拿大的 Monsanto、Separex、Grance membrane systems、Envirogenics systems、Deltaprojects 等几家公司[1,2]。我国自 80 年代初开始进行气体膜分离技术的研究开发，现在已开发出一批接近或达到世界水平的应用技术，如天然气膜法净化、脱水、提氦、天然气及油田拌生气中轻烃浓缩和回收利用，以及膜分离－催化反应技术等。下面简单介绍气体膜分离技术在天然气工业中的主要应用情况。

### 2.1 天然气净化

在美国有许多膜分离装置被放置在井口，脱除天然气中的 $CO_2$、$H_2S$、$H_2O$ 等，使之达到管输标准。天然气中 $H_2O(S)$、$H_2S$ 和 $CO_2$ 等组分易于透过薄膜，使之与烃类分离，达到天然气净化的目的。分离器一般采用螺旋卷式和中空纤维式两种，根据分离要求不同，可采用一级或多级膜分离系统。代表性的技术有 Monsanto 公司的 PRISM™ 膜分离器，Sepaxex 公司的 Separex™膜技术，Grace memebrane systems 公司 Gracesep™膜分离器等。其典型的工艺流程见图 1。我国在膜法净化技术上也取得了一定进展，如天然气膜法净化、工业压缩空气脱湿等方面已完成工业现场试验，预计在今后的一、二年内可推出大型成套技术。实践证明膜分离技术在天然气净化方面有很多的优势。具有工艺适应性强、处理费用低、装置简单、对环境影响小等优点。

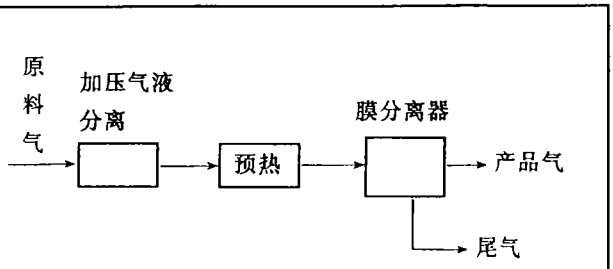


图 1 膜分离法脱除酸性气体流程图

### 2.2 膜分离提氦

天然气是氦气生产的主要来源，传统的深冷法提氦能耗太大，提氦成本过高，在这一点上膜法提氦具有显著的优势，并已开发出能从贫氦天然气提浓氦的工业化气体分离膜，但高纯氦的收率不高。膜法提氦技术国外有美国 Union Carbide 公司的聚醋酸纤维平板膜分离器[3]，用这种膜对氦浓度 5%(V)的天然气经二级膜分离，产品气中氦浓度达到 82%左右，其工艺流程如图 2。

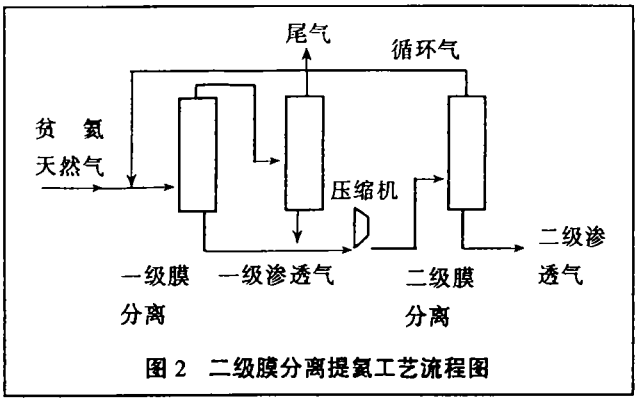


图 2 二级膜分离提氦工艺流程图

国内中科院大连化学物理研究所的硅橡胶－聚砜中空纤维膜分离器用于从含氦 0.5%的天然气中浓缩氦，氦回收率 30%[4]，试验结果表明，用国产膜分离器从天然气中浓缩氦是可行的。近年提出将深冷与膜法有效联合的集成技术，既先用膜法得到浓缩氦，然后对其深冷分离并精制，得到高纯氦。则能够取长补短，达到期望的目的。此法的工艺流程如图 3，它具有较强的技术可行性，经济上颇具竞争力，工业开发有待进一步研究。

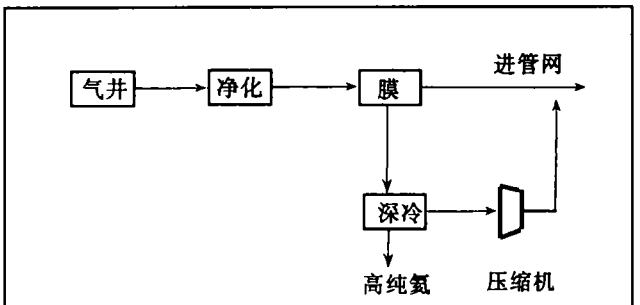


图 3 膜分离－深冷联合法提氦流程图

### 2.3 膜反应器在天然气化工中的应用

天然气中含有大量的 $C_1 \sim C_4$ 的轻烃资源，在天然气化工中，气体分离处于相当重要的位置。膜分离技术具有过程无相变、能耗底，适于热敏性物质、稀溶液和难分离物质的分离等特点，特别是易于与其它工程组合联用。近年来，在天然气加工领域取得迅猛发展，其中主要是膜分离－催化反应组合而成的膜反应器催化技术。膜反应器是反应与膜分离叠加的设备，适用于多种烃类转化反应。其中，① 烃类脱氢，如 $C_2 \sim C_3$ 低级烷烃脱氢制烯烃，丁烷丁烯脱氢制丁二烯，在 Pd－Ag 酸性分子筛催化膜上丙烷脱氢环化制苯等。② 烃类的氧化：如甲烷直接氧化制甲醇，甲醇氧化制甲醛，甲烷氧化偶联制乙烯等。③ 加氢反应：如可透过

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氢的载钯膜催化剂可以解决对乙烯中的乙炔选择性加氢的问题。膜反应器使反应过程中产物既得到分离增大了反应速度和转化率,同时可通过对膜两侧压力的调节来独立的控制膜催化剂表面各反应物的浓度。我国在这方面已取得一定成果,特别是无机膜和无机膜反应器制备技术基本成熟,完成了 10t/a 的乙苯脱氢制苯乙烯反应中试,产品收率比传统方法提高 5% 以上,水油比可由 1.5 降至 1.0。同时还开发了甲醇水解制取纯氢无机膜反应技术,ω(氢)高于 99%,并已研制出样机。可以预计,随着制膜技术的进步,将会有更多的催化、分离材料加入到膜反应器大家族之中,该领域将出现百花齐放的繁荣景象。但膜反应器还未在工业生产中推广,原因在于膜通量的限制,使膜分离成为反应进行的控制步骤,还有待进一步完善。

## 3 研究与应用前景展望

气体膜分离技术尽管只有几十年的商业应用,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。从世界范围看,气体分离膜的销售额呈快速增长的趋势。从当前的发展趋势来看,笔者认为主要有以下几个方面需要进一步改进。

### 3.1 膜材料方面

解决透过性与选择性这一矛盾,须从化学组成、分子结构、形态结构等方面进行新的尝试,如高自由体积可提高膜的透过性,化学改性提高选择性,以及增加气体在膜表面的溶解度或优先吸附等。

### 3.2 制膜工艺

目的是制造孔口尺寸可精密控制、孔分布均匀、表面致密无缺陷的非对称膜,同时对皮层厚度和强度提出更严格的要求。双浴纺丝法和双环喷丝头纺丝工艺可以在短时间内使初生膜表面聚合物浓度极大增加,而制成渗透率大、表面无缺陷的非对称膜。另外,目前复杂的制膜工艺造价很高,成为工业化进程的一大障碍。

### 3.3 膜分离设备的开发

目前开发的平板式、管壳式、螺旋板式和中空纤维式都存在这样那样的缺陷,如广泛研究和使用的中空纤维式结构比表面大、耐压程度高,但存在压降大、轴向扩散不均匀、易堵塞、装卸维修不便等缺点,有待进一步完善。

### 3.4 加速应用进程

a. 在国内加速研制和推广膜法净化天然气的工作,以取代现有的吸收法。

b. 在膜法与深准法联合脱氮工艺可行性研究基础上,加速工业化进程。

c. 充分认识到膜法的优缺点,大力开发膜法与其它分离方法联合的集成分离方法,膜法 - 溶剂吸收法、膜法 - 变压吸附法、膜法 - 深冷分离法、渗透蒸发等各类集成分离方法的开发将为膜法气体分离在天然气工业中的应用开拓广阔的天地。

d. 广泛研究气体膜分离与反应过程的耦合,拓宽其在天然气化工,特别是在 $C_1$ 化工中的应用途径。

### 参考文献

1 Baker R W et al. Chemtech, 1986, 16(4): 232 ~ 238
2 Fritzche A K CEER, 1987, 19(1 - 2 - 3): 19 ~ 31
3 Litzl M et al. Union Carbide Res Inst Rept, 1972
4 陈华,蒋国梁. 膜分离法与深冷法联合用于从天然气中提氦. 天然气工业, 1995, (3): 71 ~ 73

### 作者简介

**荆国林**:男,1993 年毕业于大庆石油学院石化系石油加工专业,1995 年就读于大庆石油学院石化系有机化工专业硕士研究生。助工。从事精细化工及应用化学研究,已发表论文数篇。地址:(151400)黑龙江省安达市大庆石油学院石化系。

**隋 军**:男,1995 年毕业于大庆石油学院石化系石油加工专业,同年免试录取为本系有机化工专业硕士研究生。从事精细化工方面的研究。地址:(151400)黑龙江省安达市大庆石油学院石化系。

收稿日期:1997 - 07 - 29
收修改稿:1997 - 09 - 24
编 辑:杨 兰

# MDEA 降解机理与动力学

在 MDEA 溶液初始浓度为 20% ~ 50%(m),温度 100 ~ 200℃,$CO_2$ 分压 1.38 ~ 4.42MPa 条件下,MDEA 溶液和 $CO_2$ 在 600mL 搅拌高压反应釜中进行 MDEA 降解反应。发现提高温度及 $CO_2$ 分压,MDEA 降解很快(与 DEA 在相同条件下相比,还是慢)。降解产物用色谱和质谱(GC/MS)测定,提出和验证了 MDEA 降解反应机理和预测浓度变化的动力学模型。

(龙晓达 摘自 The Canadian Journal of Chemical Engigeering, 1997, 75(5): 861 ~ 871)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

agent phase emulsifying (ESEAPE), the miniemulsion wax has been made. Selection and compound of emulsifying agent and emulsifier aid have been investigated in detail. It has good sizing efficiency in papermaking industry.

**SUBJECT HEADINGS**: wax, mini - emulsion of wax, emulsify, ESEAPE, sizing

Wang Hua (*China Petroleum Planning & Engineering Institute*): **The Research Developments and Design Applications of Oil Fractionator.** CEOG, 1998,27(2):100 ~ 103

**ABSTRACT**: This paper introduces some technique achievements of oil fractionator, by putting its emphasis research advances on equilibrium stage model and non - equilibrium stage model, and applications of these methods in engineering design calculating. It analyses the research situation and performances of tray and packing, and the methods of evaluating and selecting models is discussed. The use of pumparound reflux heat is also be discussed, and some coming problems and its solving measures are put forward.

**SUBJECT HEADINGS**: oil fractionator, design, tray, packing

Jing Guolin, Sui Jun (*Department of Petrochemical Engineering, Daqing Petroleum Institute*): **Membrane Separation Technology in Natural Gas Industry.** CEOG, 1998, 27(2):104 ~ 106

**ABSTRACT**: This paper reviews the current status of application of membrane separation technology to natural gas processing at home and abroad, and introduces the working principle of gas membrane separation and its application in the fields of gas purification, helium extraction and membrane reaction. In addition, the paper indicates that membrane separation technology is a promising method for natural gas processing.

**SUBJECT HEADINGS**: membrane separation, gas purification, integrated separation, progress

Liu Chengjun (*Huadong Prospecting & Design Research Institute, CNPC*): **Determination on the Regulating Valve Pressure Drop of Pump Outlet Piping System.** CEOG, 1998, 27(2):107 ~ 109

**ABSTRACT**: The characteristic of piping system at the outlet side of centrifugal pump is analyzed comprehensively in this paper, an effective calculating method on the control valve pressure drop is obtained and an example of its application is given.

**SUBJECT HEADINGS**: piping system, control valve pressure drop, friction pressure drop, overall system pressure drop, calculation

Cheng Min, Hu Yunxiang, Xu Zhiming, etc. (*State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing*): **Prediction of Structural Parameters and Hydrogen Contents of Vacuum Residues.** CEOG, 1998, 27(2):110 ~ 112

**ABSTRACT**: By multivariate linear regression analysis method, the correlation of structural parameters was obtained from the basic property data (H/C atomic ratio, molecular weight, density) of residues and their fractions under ultra - critical condition. The prediction correlation of residues hydrogen content was given in the absence of elemental analysis. The models with simple forms are reliable, which have practical use in heavy oil processing.

**SUBJECT HEADINGS**: vacuum residue, density, H/C atomic ratio, molecular weight, structural parameter, hydrogen content

Tian Jun, Xue Qunji (*Lanzhou Chemical and Physics Research Institute of Chinese Academy of Sciences*): **Effect on the Wettability between Coating and Liquid Paraffin by the Dispersion Component and Polar Component of Coating Surface Energy.** CEOG, 1998, 27(2):113 ~ 114

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net