

气体分离膜及其组合技术在 石油化工领域的应用

章龙江 汤 林 党延斋◎主编



石油工业出版社

气体分离膜及其组合技术 在石油化工领域的应用

章龙江 汤林 党延斋 主 编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书首先介绍了气体分离膜的发展历史和基本特性,在此基础上列举了气体分离膜及其组合技术在炼油化工、油气田开发、空分制氮、富氧等领域的大量应用实例,最后介绍了渗透蒸发和蒸气渗透膜技术的应用概况。

本书适合从事气体分离膜及其组合技术的科研人员、工作人员阅读和参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

气体分离膜及其组合技术在石油化工领域的应用 /

章龙江, 汤林, 党延斋主编. —北京: 石油工业出版社, 2015. 7

ISBN 978-7-5183-0701-2

I. 气…

II. ①章… ②汤… ③党…

III. 气体分离-扩散膜-应用-石油化工

IV. TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 103363 号

出版发行: 石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com

编辑部: (010) 64523736 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 北京中石油彩色印刷有限责任公司

2015 年 7 月第 1 版 2015 年 7 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 15

字数: 380 千字

定价: 76.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

《气体分离膜及其组合技术在石油化工领域的应用》

编 委 会

主 编：章龙江 汤 林 党延斋

副主编：马润宇 陈为民 张 彦 江如意

委 员 (按姓氏笔画排序)：

丁长胜	马艳勋	王 星	王远江	王连军
毛忠慧	宁书贵	孙锐艳	杜国栋	李 卓
李 莹	李秉政	李恕广	余兰金	沈光林
张元红	陈翠仙	罗宗敏	郑 勇	姚海峰
贺高红	徐连禄	徐徜徉	黄为民	屠原楨
韩宾宾	傅志毅			

《气体分离膜及其组合技术在石油化工领域的应用》

编写人员及单位

章龙江	中国石油炼油与化工分公司
汤 林	中国石油勘探与生产分公司
党延斋	中国膜工业协会石油和化工膜技术应用专业委员会
马润宇	北京化工大学
陈为民	中国石油炼油与化工分公司
张 彦	中国石油炼油与化工分公司
江如意	中国石油科技管理部
贺高红	大连理工大学膜中心
屠原祯	美国柏美亚（中国）有限公司
宁书贵	中国石油大庆石化公司
李秉政	中凯化学（大连）有限公司
余兰金	四川达科特能源科技股份有限公司
沈光林、徐连禄、徐徜徉	天邦膜技术国家工程研究中心有限责任公司
杜国栋、马艳勋、王连军、李恕广	大连欧科膜技术工程有限公司
李 莹	中凯化学（大连）有限公司
孙锐艳	中国石油吉林油田分公司勘探设计院
郑 勇	四川达科特能源科技股份有限公司
王 星	中国石油西南油气田分公司
王远江	中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司
张元红、李 卓	大连普瑞科尔科技有限公司
陈翠仙、韩宾宾	清华大学化学工程系

前 言

气体膜分离技术是 20 世纪 70 年代开发成功的新一代气体分离技术，其基本原理是利用混合气体中各组分在压力驱动下透过膜的渗透速率差来实现分离的目的。

20 世纪 80 年代末，我国开始成套引进气体膜分离回收氢气技术。目前有上百套氢气回收装置在炼油、化肥和甲醇企业运行。气体膜也广泛应用于石油炼制、乙烯生产和天然气加工过程中有机气体回收以及储运过程油气排放组分回收。膜法空分制氮、富氧及富氧节能燃烧在油气田和炼化企业亦有应用。

目前，国内外开发出多种新型的气体膜分离组合工艺。膜法与变压吸附法集成，可提高炼厂氢气的回收率或纯度，或用于炼厂干气中回收乙烯及丙烯原料气；膜法与催化反应集成，可大幅度提高反应速率；膜法与深冷分离法集成，可有效降低能耗。新型的膜分离—渗透气化技术用于分离液体混合物，以较低能耗实现蒸馏、萃取和吸附等传统方法难以完成的分离任务，具有广阔的应用前景。可以预计，膜分离及其组合技术将替代炼化企业许多在役的分离工艺，成为 21 世纪快速发展应用的高新技术。

为推动气体膜分离及其组合技术的广泛应用、实现节能减排目标，由中国石油天然气集团公司科技管理部组织编写出版本书。

本书邀请国内知名的气体膜技术专家参与编写和审稿，中国膜工业协会石油和化工膜技术应用专业委员会做了大量的征集和编辑工作，在此表示诚挚的谢意。

由于编者经验和知识水平所限，书中难免有不妥之处，恳请读者批评指正。

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 气体分离膜的发展	(1)
第二节 气体分离膜的基本特性	(3)
第三节 气体分离膜的应用及经济性分析	(9)
第二章 气体分离膜及其组合技术在炼油化工企业的应用	(16)
第一节 炼厂气的来源组成及梯级回收技术	(16)
第二节 炼油厂尾气中氢气的回收利用	(28)
第三节 催化裂化干气的回收利用	(60)
第四节 有机气及排放油气的回收应用	(80)
第三章 气体分离膜在油气田开发中的应用	(110)
第一节 天然气、伴生气中二氧化碳的脱除与富集利用	(110)
第二节 膜法回收轻烃及露点控制过程	(138)
第三节 膜法燃料气调节过程	(138)
第四节 膜法天然气脱湿新技术	(139)
第四章 膜法空分制氮技术及其应用	(147)
第一节 膜法空分制氮技术介绍	(147)
第二节 膜法空分制氮在国内外的进展	(148)
第三节 膜法空分制氮的应用情况	(150)
第五章 膜法富氧及其组合技术的应用	(152)
第一节 膜法富氧技术简介	(152)
第二节 膜法富氧技术在石油化工领域的应用	(156)
第三节 膜法富氧助燃集成技术工程应用	(173)
第六章 渗透蒸发和蒸气渗透膜技术的应用	(174)
第一节 渗透蒸发技术简介	(174)

第二节 渗透蒸发膜 (180)

第三节 渗透蒸发膜组件 (190)

第四节 渗透蒸发膜工艺流程及操作条件的确定 (193)

第五节 渗透蒸发技术的应用 (200)

第六节 渗透蒸发在我国的工业应用实例 (208)

第七节 GKSS 渗透蒸发和蒸气渗透技术 (213)

第八节 渗透汽化在无水乙醇及燃料乙醇生产中的应用 (220)

参考文献 (224)

第一章 概 述

第一节 气体分离膜的发展

一、气体分离膜发展简述

膜在大自然中，特别是在生物体内存在是广为人知的，可是人类对它的认识、利用、模拟以及人工合成，却经历了漫长的岁月。早在 1748 年人类就发现了渗透现象，但是直到 1829 年才开始对这种现象进行研究。1831 年，J. V. Mitchell 用膜进行 H_2 和 CO_2 混合气渗透实验，发现了不同气体分子透过膜的速率不同的现象。从 1846 年世界第一张半合成膜问世，到 1960 年开发出第一张整体皮层非对称膜，此阶段为膜分离技术发展的第一次飞跃。1979 年，美国 Monsanto 公司研发成功用于 H_2 分离的普里森（Prism[®]）中空纤维复合型分离膜和膜分离器，并用于从合成氨弛放气中回收 H_2 ，从此开创了气体膜分离技术大规模工业应用的新时代，可称之为膜分离技术发展的第二次飞跃。1995 年，美国 MTR 公司在纽约化学工艺工业博览会上展示用气体膜回收聚烯烃装置中的乙烯、丙烯单体的系统，该系统能够使普通的聚烯烃装置从原料净化和脱出尾气中每年节约 100 万美元。此后很快有上百套用气体膜回收有机蒸气的装置开始在全世界石油化工企业运行。20 世纪 90 年代，氮氢分离、富氧和有机蒸气回收等膜分离技术陆续实现工业化和产业化。目前，世界上可提供气体膜分离装置的国外厂商有 60 多家，其中有代表性的供应厂商 10 多家。

经过 30 多年的应用发展，气体膜以其“经济、便捷、高效、洁净”的技术特点，成为膜分离学科中应用发展速度较快的一个分支。该技术突破了许多传统学科技术边界条件的制约，在石油化工领域中得到广泛的应用。该技术与其他传统分离技术有较好的相容性和集成性，被称为最具有应用前景的第三代气体处理及分离技术。表 1.1.1 列出了目前已工业化的气体分离膜技术和正在研究开发的新技术。

表 1.1.1 目前已工业化的气体分离膜技术和正在研究开发的新技术

分离组分（快气/慢气）	应 用
H_2 (He) / N_2 、CO、 CH_4	化学工业、石油精炼等 H_2 回收，天然气中 He 回收、高纯 H_2 制造，CO 精制等
O_2/N_2	空气分离（富 O_2 空气、富 N_2 空气）
CO_2/CH_4	天然气、生物气、沼气等脱 CO_2 、三次采油中 CO_2 分离等
H_2O /空气、 CH_4	空气脱湿、天然气脱湿等
H_2O /有机蒸气	有机蒸气脱 H_2O
挥发性有机物（VOC）/空气（ N_2 ）	空气或工业过程中挥发性有机物（VOC）回收
碳氢化合物（HC）/ H_2	石油精炼等碳氢化合物（HC）与 H_2 回收

续表

分离组分（快气/慢气）	应 用
烯烃/烷烃	丙烯/丙烷分离等
CO ₂ /N ₂	燃烧废气中 CO ₂ 回收
SO ₂ /N ₂	燃烧废气脱硫

表 1.1.2 列出了 2000 年全球主要气体分离膜生产商及膜产品，主要集中在欧美及日本等国。

表 1.1.2 国外主要气体分离膜生产商、销售情况及商品膜一览表（2000 年）

公 司 名 称	销售情况/估计年销售额	主要采用的膜材料	组件形式
PermeaAir（Products）		聚砜、聚酰亚胺	中空纤维
Medal（Air Liquide）	N ₂ /空气（7500 万美元/a）	聚酰亚胺/聚酰胺	中空纤维
IMS（Praxaie）	H ₂ 分离（2500 万美元/a）	聚酰亚胺	中空纤维
Generon（MG）		四溴聚碳酸酯	中空纤维
GMS（Kvaerner）	天然气分离		
Separex（UOP）	CO ₂ /CH ₄	醋酸纤维素	螺旋卷式
Cynara（Natco）	（3000 万美元/a）		中空纤维
Aquilo		聚苯醚	中空纤维
Parker-Hannifin	有机蒸气/气体，空气脱水	聚酰亚胺	中空纤维
Ube	N ₂ /空气，H ₂ 分离	聚酰亚胺	中空纤维
GkSS Licensees	（2000 万美元/a）	硅橡胶	平板和板框
MTR		硅橡胶	卷式

国内具有一定规模的公司有天邦膜技术国家工程中心有限责任公司、柏美亚（中国）有限公司、大连普瑞科尔科技有限公司、天津凯德实业有限公司和大连欧科膜技术工程有限公司等，主要研制生产单位有大连理工大学膜中心。天邦膜技术国家工程中心有限责任公司生产聚砜中空纤维和硅橡胶复合膜，大连理工大学膜中心也生产硅橡胶膜复合膜，其他公司是从国外进口膜或芯件在国内配套组装膜装置的工程公司。

天邦膜技术国家工程中心有限责任公司（以下简称天邦公司）成立于 2000 年，由中国科学院大连化学物理所（以下简称大连化物所）与中铁铁龙公司共同出资组建，依托具有近 30 年从事膜技术研究开发的雄厚积累的大连化物所，从事膜分离技术研究、开发、生产和经营，主要产品包括氢气回收、富氮、富氧和有机蒸气回收等。柏美亚（中国）有限公司是美国空气及化学品有限公司的全资子公司，成立于 1995 年，业务范围涉及富氮、富氧、氢回收、天然气中 CO₂脱除、空气和天然气脱湿等。大连普瑞科尔科技有限公司组装生产德国 GKSS 富氧膜。天津凯德实业有限公司是国内较早从事膜法制氮技术的企业，主要与德国 Messer 公司合作。大连欧科膜技术工程有限公司成立于 2000 年，主要从事新膜研制、生产和膜过程开发，该公司以膜法有机蒸气回收、氢气回收等为主，有机蒸气分离膜采用德国 CKSS 复合膜在国内组装成分离器及进行工程配套，拥有 GKSS 复合膜的专利独家使用权；分离膜材料为硅橡胶，支撑底膜材料采用 PAN、PSI 或 PVDF 等，膜组件形式有卷式和平板两种。国内其他的生产气体膜分离设备的厂家还有近 30 家，主要使用进口膜分离器进行工程配套，而且以膜制氮机为主。

二、市场现状及未来预测

气体膜分离是一项年轻的化工分离技术，包括富氮分离膜、富氧分离膜、氢分离膜、CO₂分离膜、脱湿膜和有机蒸气分离膜等技术。2000年世界气体膜的销售额为1.5亿美元，配套工程约为膜销售额的2~3倍，并将以每年15%的速率递增，估计到2020年可达7.6亿美元，国外市场预测见表1.1.3。目前，国内企业可以生产的气体分离膜有富氧分离膜、氢分离膜和有机蒸气分离膜等，其中只有有机蒸气分离膜性能与国外先进水平相当。2005年国内气体膜及设备销售额约2.5亿元。因国内气体膜分离市场起步晚，目前发展速度高于国际市场，以每年约30%速率递增。随着膜技术发展，新膜及分离过程不断创新，膜应用领域不断扩大，膜分离装置也趋向大型化。

表 1.1.3 国外膜市场及未来预测（按 2000 年美元价值计） 单位：百万美元

分离领域	2000 年	2010 年	2020 年（预测）
富氮	75	100	125
富氧	≤1	10	30
氢回收	25	60	100
天然气	30	90	220
有机蒸气/氮气	10	30	60
有机蒸气/有机蒸气	0	30	125
其他	10	30	100
总计	150	350	760

目前，国外已经开发了新的组合工艺，例如膜法与变压吸附法耦合，用于提高炼厂氢气的回收率或氢气的纯度；或用于从空气中生产干燥的高纯度氮气；或用于炼厂干气中回收乙烯、丙烯原料气。膜法与化学催化反应的耦合，可大大提高反应速率。膜法与深冷分离法耦合，可大大降低能耗。此外，目前正在开发推广的一种新型膜分离技术——渗透气化技术，该技术类似气体膜分离原理，但该技术用于液体混合物的分离，以低的能耗实现蒸馏、萃取、吸附等传统的方法难于完成的分离任务，在石化工业领域中更具有广阔的应用前景。几十年后，炼化企业很多分离工艺很可能将要被膜分离技术及膜和其他分离的集成技术所代替。总之，气体膜分离技术是 21 世纪的高新技术，而且还在不断发展。

第二节 气体分离膜的基本特性

一、气体膜分离过程

气体膜分离过程就是在压力驱动下，把要分离的气体通过膜的选择渗透作用使其分离的过程（图 1.2.1）。

一般来说，所有的高分子膜对一切气体都是可渗透的，只不过不同气体渗透速度各不相同（图 1.2.2）。人们正是借助它们之间在渗透速率上的差异，来实现对某种气体的浓缩和富集。

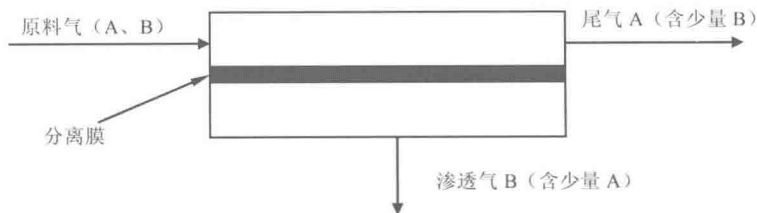


图 1.2.1 气体膜分离过程示意图

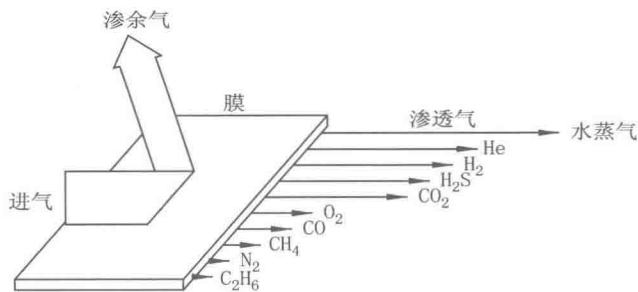


图 1.2.2 气体透过膜的相对渗透率

通常人们把渗透较快的气体称做“快气”，因为它是优先透过膜并得到富集的渗透气；而把渗透较慢的气体称做“慢气”，因为较多地滞留在原料气侧而成为渗余气。“快气”和“慢气”不是绝对的，而是针对不同的气体组成而言的，如对 O_2 和 H_2 体系来说， H_2 是“快气”， O_2 是“慢气”；而对 O_2 和 N_2 体系来说， O_2 则变为“快气”，因为 O_2 比 N_2 透过得快。因此，“快气”、“慢气”的概念主要由其所在体系中的相对渗透速率来决定。

目前，已大规模用于工业实践的气体分离膜装置主要采用高分子有机膜。近年来，随着无机膜的发展，无机膜用于气体分离过程也呈现出良好的发展前景。用于气体分离的高分子有机膜为非对称结构或复合膜，其膜表面为非孔结构（即致密的高分子层），气体分离膜断面如图 1.2.3 所示。而无机膜往往是多层多孔结构。在非孔结构和在多孔结构中，气体的渗透机理存在显著差异。

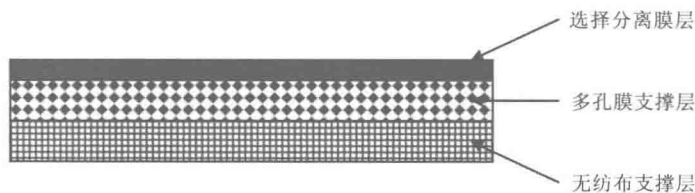


图 1.2.3 复合膜结构示意图

二、气体分离膜的分类

1. 高分子有机膜

高分子有机膜做成的气体膜，一般是复合膜，分三层结构，由不同材料制成，如图 1.2.3 所示。底面是无纺布支撑层；中间是多孔膜支撑层，它具有不对称结构，要求对气体渗透没有阻力；最上层为致密膜，有玻璃态聚合物和橡胶态聚合物，其厚度控制在 $0.2 \sim$

1 μm 之间。在工业应用中玻璃态的膜做成中孔纤维膜，而橡胶态的膜做成平板型膜和卷式膜。

目前，已大规模用于工业实践的气体分离膜装置主要采用高分子有机膜。玻璃态的膜一般是小分子优先渗透膜，主要应用于不可凝性气体混合物的分离，如空气分离（ O_2 渗透）、天然气脱 CO_2 （ CO_2 渗透）和化工及石油化工过程中 H_2 回收（ H_2 渗透）等；橡胶膜一般是大的分子优先渗透膜（相对于不可凝小分子气体），它应用于可凝性气体/不可凝性气体分离，如天然气或石油化工过程中从 N_2 、 CH_4 等气体中分离较高碳链的有机化合物气体（如丙烯、丁烷等）。

膜材料除了需要具有优良的渗透特性外，还需要具有优良的耐温性，耐溶剂性和高的机械强度。目前商业用的膜材料大多为玻璃化温度高的玻璃态高分子，如醋酸纤维素、聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺和聚酰胺等。

为了获得较大的渗透流量，除选用渗透系数较大膜材料之外，还要使膜表层尽可能薄，并避免膜皮层存在缺陷，以保持其高分离系数。复合膜制膜技术已被用于气体分离膜，它有两种类型：一类是在非对称的支撑膜层上，复合一层很薄的、致密的、高渗透性材料，堵塞对称支撑膜皮层上极少的缺陷（小孔）形成复合膜，如 Monsanto 公司开发的氮氢分离膜。这类膜的渗透性能主要受控于非对称膜所选用材料特性；另一类是在多孔支撑膜上覆盖一层高分子材料，其渗透性能则主要取决于所选复合层材料的特性。其他制膜技术也在发展中，如采用双凝胶浴或双层喷头方法也可制造超薄无缺陷气体分离膜，皮层厚度可减至 20~40nm。

2. 无机膜

气体分离无机膜是非对称结构的。其微观结构根据膜的种类及制备方法的不同而不同。一般无机膜由颗粒有规则堆积而成，具有较窄的孔径分布。用于气体分离的无机膜可以大致分成 5 类：多孔陶瓷膜、中空纤维玻璃膜、表面改性多层多孔膜、碳分子筛膜和沸石膜。

采用溶胶—凝胶法制备的多孔陶瓷膜，随制备条件不同可制造孔径为 1~100nm 的膜，其中，氧化铝是常见的一种。中空纤维玻璃膜的孔径结构可以通过调节玻璃组成和处理条件来控制。上述两种无机膜可用于混合气体分离，其传递行为多被努森和表面扩散所控制。为改善其分离性能，需要进一步减少膜表面孔尺寸，这可以通过在多孔支撑膜表面重新修饰来获得表面改性多层多孔膜来实现。表面改性可以采用溶胶—凝胶方法或化学蒸气沉积（CVD）方法来实现。用这些方法可制得顶层很薄（50~100nm）的多层多孔无机膜，它具有较高渗透流量，而且有高的分离系数。碳分子筛膜是在惰性气体保护下，分解热固性聚合物而获得的。可在低压气流中有效分离烃类。沸石膜为均匀结构的结晶硅酸盐，具有较高的孔隙率和均匀孔分布。各种不同沸石膜具有不同分离性能，可用于异构烃类的分离。

三、气体分离膜渗透原理

利用溶解—扩散机理可以解释气体透过致密膜的现象。如图 1.2.4 所示，原料气体分子在上游侧与膜接触，接着在膜表面溶解，在膜两侧表面产生浓度梯度，使气体分子在膜内往膜另一侧扩散，最

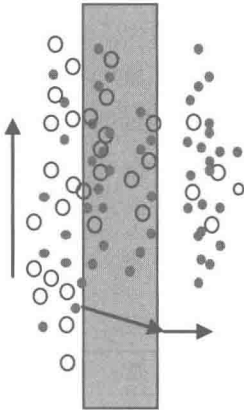


图 1.2.4 溶解—扩散机理

后从膜下游侧表面解吸出。

根据溶解—扩散机理，气体透过膜的渗透系数 P 等于溶解度系数 S 和扩散系数 D 乘积，即

$$P=SD \tag{1.2.1}$$

膜对气体渗透的选择性通常用分离系数表征，气体（A/B）的分离系数 $\alpha_{A/B}$ 用它们的渗透系数比值表示，即

$$\alpha_{A/B}=\frac{P_A}{P_B}=\left(\frac{S_A}{S_B}\right)\times\left(\frac{D_A}{D_B}\right) \tag{1.2.2}$$

从公式（1.2.2）可以看出，膜对气体渗透选择性是由于不同气体在膜内溶解度差异及扩散差异产生的，分离系数等于溶解选择性（ S_A/S_B ）和扩散选择性（ D_A/D_B ）的乘积。从不可凝性气体到可凝性气体，可以粗略地说，随着分子尺寸的增大，溶解度系数增大，扩散系数减小。

根据玻璃化转化温度，用于制造气体分离膜的聚合物可分为两大类：（1）橡胶态聚合物，玻璃化转变温度 T_g 小于室温；（2）玻璃态聚合物， T_g 大于室温。对橡胶态聚合物而言，不同气体的扩散系数的数量级变化范围小，也即扩散选择性（ D_A/D_B ）小；对玻璃态聚合物而言，不同气体的扩散系数变化的数量级范围大，也即扩散选择性（ D_A/D_B ）大。但无论是橡胶态聚合物还是玻璃态聚合物，对不同气体的溶解度变化的数量级基本一致，即溶解选择性（ S_A/S_B ）基本一致。如图 1.2.5 和图 1.2.6 所示，以橡胶态聚合物 PDMS 和玻璃态聚合物 PSF 为例，可从中归纳出分离系数、溶解选择性（ S_A/S_B ）和扩散选择性（ D_A/D_B ）的大致数量级，详见表 1.2.1 所示。从表 1.2.1 可以看出，橡胶态聚合物膜优先渗透较大的分子，适用于有机蒸气/不可凝性气体分离；而玻璃态聚合物膜优先渗透小分子，适用于不可凝性气体混合分离（图 1.2.7）。

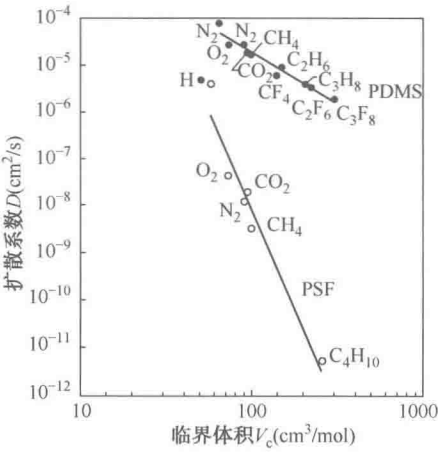


图 1.2.5 扩散系数随临界体积变化

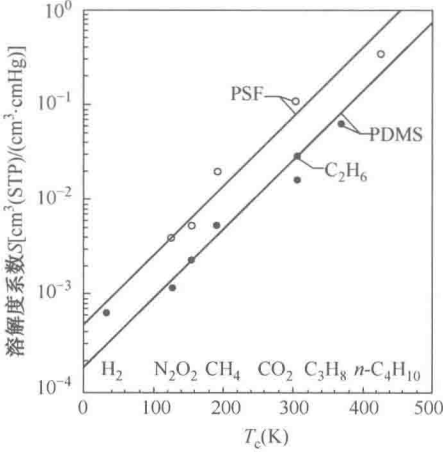


图 1.2.6 溶解度系数随临界温度变化

表 1.2.1 PDMS 和 PSF 的分离系数的数量级

项 目	S_A/S_B	D_A/D_B	P_A/P_B
橡胶态聚合物 PDMS	约 10^3	约 10^{-2}	约 10
玻璃态聚合物 PSF	约 10^3	约 10^{-6}	约 10^{-3}

注：A—可凝性气体；B—不可凝性气体。

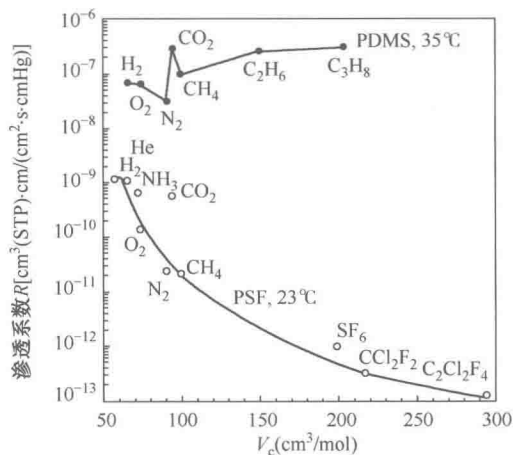


图 1.2.7 渗透系数随临界体积变化

四、气体分离膜及膜组件（膜分离器）

气体分离膜组件（膜分离器）是将膜以某种形式组装在一个基本单元设备内，分离的外壳可看成是不同耐压等级的压力容器，可用碳钢等制造。在工业膜分离过程中，根据生产需要，膜分离装置中可装有不同数量的膜分离器。

目前，工业上常用的膜分离器有卷式膜分离器、板框式膜分离器和中空纤维膜分离器。卷式膜分离器如图 1.2.8 所示，板框式膜分离器如图 1.2.9 所示，中空纤维膜分离器如图 1.2.10 所示。气体膜分离装置由膜分离器集成，根据分离气体不同的流量膜分离装置由不同数量的膜分离器集成。

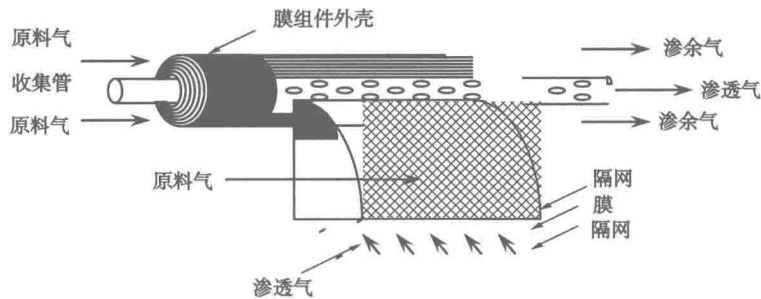


图 1.2.8 卷式膜分离器

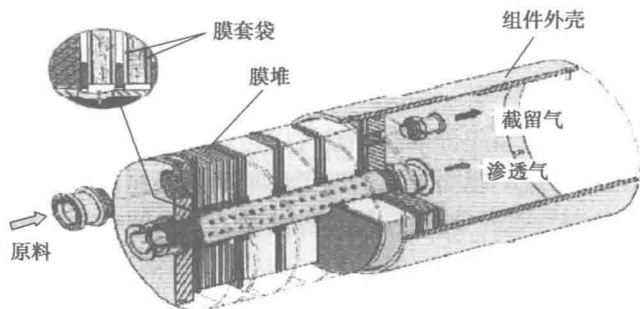


图 1.2.9 板框式膜分离器

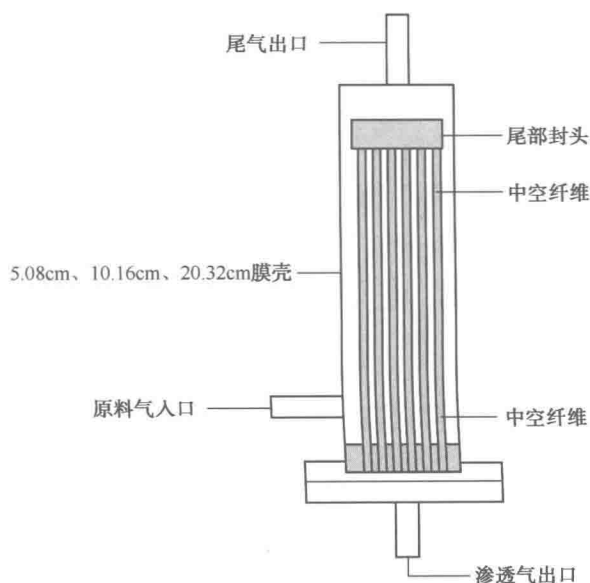


图 1.2.10 中空纤维膜分离器

五、气体膜分离的一般经济考虑

气体分离装置的经济分析与其他分离过程没有大的区别。但是，由于气体膜分离技术与其他分离技术的操作条件不同因而得到的产品纯度也不同。此外，由于性能的改进和技术的成熟，气体膜分离装置的价格会发生变化，这些对经济分析均造成一定困难。

下面对气体膜分离装置做某些经济方面的归纳：

气体膜分离过程是一种以压力为驱动力的过程。当有高压气源时，采用膜法进行气体分离常常是非常有效的，因为无需外加功率消耗即可得到高的渗透流量。在高压力比条件下操作可以实现有效分离。

膜的渗透系数和分离系数是膜性能的特性常数。膜的渗透系数越大，分离系数越高，在同样的分离过程中使用的膜面积小，产品纯度和回收率越高。

在一级膜分离过程中，要增加产品回收率，只有降低产品的纯度。增加原料侧的压力或降低渗透侧压力都有可能减少所需要的膜面积。但是，当需要压缩时，将增加压缩费用。用多级膜分离可能得到较高的产品纯度和回收率，这将增加膜的附加投资费用和压缩费用。对于一级或多级膜过程来说，为了获得最经济的费用需要进行经济分析。与其他竞争的技术相比，膜技术的系统投资和运行费用较低。但是，膜分离装置需要的能量一般比其他分离技术略高。

当膜制造商提供使用膜和相应价格时，就可以进行膜费用的初步估算，即用提供的膜性能来估算给定分离体系所需要的膜面积。当有了估算的膜面积就可以进行膜投资的估计。

辅助设备包括原料的预处理、压缩、仪表等装置，其价格估算可用与其他化学过程类似的方法进行测算。

总之，在选择最经济方案时，主要对 3 个因素进行平衡：膜的投资费用和更换费用（膜组件使用寿命一般为数年）、压缩的投资和运行费用、产品损失的价值或增加产品价值。

综上所述,气体膜分离技术适用于以下条件:(1)原料气体已有中高的压力(1.7~13MPa)和适宜的温度(1~65℃),因为气体膜分离是压力驱动的分离过程,在前述情况下可以降低或避免压缩以及加热或冷却的费用;(2)在原料气中有合适浓度[10%~85%(摩尔分数)]的易渗透组分,即原料气中具备易渗透组分合理的分压,建立渗透组分的渗透动力;(3)产品不需要绝对纯或100%回收,因为膜分离过程目前还达不到这样高的要求。

以非渗透气体为产品时,膜分离方法是有利的。特别是客观上存在的非渗透气为高压的,例如天然气除去酸性气体和利用空气制取氮气等。

第三节 气体分离膜的应用及经济性分析

一、氢气的分离回收

膜分离回收氢气,是当前应用范围最广、装置销售量最大的一个领域,它已广泛应用于合成氨工业、炼油工业和石油化工等领域。

1. 合成氨弛放气中氢气的分离回收

气体膜首先应用于该领域的氢气回收,膜法分离回收合成氨弛放气中的氢气在经济上和技术上的优势可用 Mississippi 一家日产 1000t 合成氨的工厂为例进行说明。该厂采用膜分离回收弛放气中的氢气后,每吨氨的能耗可下降 522~836kJ,这样在相同的生产能力情况下,每天可多生产氨 50~55t,相当于生产能力提高了 5%。此外,通过膜单元前的氨吸收器,每天又可回收 4t 左右的氨。若以每吨氨 200 美元计算,一天就可增加产值 1 万美元以上,每年可增加产值 300 万美元(每年以 300 天计),而此等规模的膜装置每套仅需投资 250 万~300 万美元,一年就可收回全部投资。1983 年,我国上海吴泾化工厂在国内第一次引进 Prism[®]装置,用于回收合成氨弛放气中的氢气,经 5 年多的运行结果表明,该分离装置性能稳定,易于管理,可增产氨 4%~4.5%,每吨氨可节能 628kJ。截止到 1986 年 9 月,仅 Prism[®]装置,在世界范围内的合成氨厂中就有 45 套装置投入运行,同期国内合成氨厂共引进了 13 套 Prism[®]装置,投产后均取得了良好的经济效益。到目前为止,国内已有约 310 家合成氨企业使用膜技术回收氢气,主要采用聚砜和聚酰亚胺两种中空纤维膜。

2. 甲醇合成过程氢气的回收

甲醇装置氢气的回收与合成氨中膜分离回收氢气过程极为相似,目前,国内已有约十几家使用膜技术回收氢气,其中大多由柏美亚(中国)有限公司开发。甲醇作为汽油和柴油添加剂,目前在市场中广泛应用。同时,甲醇还可作为燃料电池的重要原料,因此市场前景看好。“十五”期间前 3 年甲醇生产年均增长率高达 14.6%,2003 年累计产量达 $298.87 \times 10^4 \text{t}$,较 2002 年增长了 29%。目前,我国有甲醇生产企业近百家,其中,2003 年产量在 $1 \times 10^4 \text{t}$ 以上的企业有 55 家, $5 \times 10^4 \text{t}$ 以上的企业有 19 家,超过 $10 \times 10^4 \text{t}$ 的企业有 7 家。甲醇装置氢气回收虽然起步晚,但发展速度及潜力高于合成氨市场,将成为合成氨氢气回收后又一个重点氢气回收市场。从最近各公司业绩来看,都把氢气回收在甲醇装置中应用作为推广重点。目前所采用的基本上是聚酰亚胺中空纤维膜,如美国空气及化学品有限公司和日本的 UBE 公司等。