

信息技术应用

膜分离回收四氟乙烯尾气的设计与优化

代岩^{1,2}, 赵宇轩³, 盖丽梅¹, 郭明钢^{1*}, 杨晓航¹, 郝元¹

(1. 大连理工大学盘锦产业技术研究院, 辽宁 盘锦 124221;

2. 西安交通大学化学工程与技术学院, 陕西 西安 710049;

3. 大连理工大学石油与化学工程学院, 辽宁 盘锦 124221)

摘要: 针对氟化工企业四氟乙烯生产装置排放的含氟尾气, 采用膜分离技术对排放尾气中的四氟乙烯进行深度回收, 从而达到节能增效的目的。以某化工厂四氟乙烯生产装置的尾气为设计基础, 应用 Unisim Design 模拟软件进行模拟设计与优化。案例研究表明, 在四氟乙烯尾气中四氟乙烯摩尔分数仅为 12% 左右的条件下, 膜分离回收四氟乙烯的回收率仍能达到 80% 以上, 且能保证富四氟乙烯回收气的氧摩尔分数低于 30×10^{-6} , 具有很好的经济和环保收益。

关键词: 膜分离; 四氟乙烯; 过程模拟; Unisim Design

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)11-0198-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.043

Design and optimization of recovering C_2F_4 emission gas by membrane separation method

DAI Yan^{1,2}, ZHAO Yu-xuan³, GAI Li-mei¹, GUO Ming-gang^{1*}, YANG Xiao-hang¹, XI Yuan¹

(1. Panjin Industrial Technology Institute, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. School of Petroleum and Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

Abstract: The fluorine-containing emission gas discharged from the tetrafluoroethylene production unit of the fluorine chemical enterprises is often recovered by solvent absorption method, which will leave a small amount of fluorine-containing emission gas that needs to be treated via combustion. In order to solve this problem, a membrane separation technology is used to recover tetrafluoroethylene in the exhaust gas to achieve energy saving and efficiency improvement. Taking the exhaust gas of tetrafluoroethylene production unit in a certain chemical plant as design base, Unisim Design simulation software is used for simulation design and optimization. It is shown that the content of tetrafluoroethylene recovered by membrane separation method can still exceed 80 mol% as the content of tetrafluoroethylene in the exhaust gas is only about 12 mol%, and the content of oxygen in the recovered tetrafluoroethylene can be ensured to be lower than 30×10^{-6} . This method exhibits good economic and environmental benefits.

Key words: membrane separation; tetrafluoroethylene; process simulation; Unisim Design

四氟乙烯(C_2F_4)是目前生产量最大、最重要的含氟单体,是聚四氟乙烯的原料,是诸多含氟共聚物的共聚单体,也是多种含氟化合物的中间体。 C_2F_4 生产水平代表了一个国家有机氟工业发展的水平。在水蒸汽稀释热解制 C_2F_4 生产中,进入精馏系统脱轻塔或粗分塔的物料气中含有一部分CO和O₂等不凝性气体在塔顶富集^[1-2]。 C_2F_4 活性较强,当氧含量达到一定浓度时易与 C_2F_4 反应生成爆炸性物

质,严重影响 C_2F_4 的安全生产。同时若系统中低组分含量过高,整个系统的操作压力也会提高,严重影响 C_2F_4 产品的质量^[3]。因此在目前的 C_2F_4 生产工艺流程中,CO、O₂及少量的不凝性气体须通过脱轻塔塔顶进行排放,以确保低组分气体在系统中的浓度,保证整个系统的连续运行和生产安全。据估算1个6000 t/a C_2F_4 生产装置每年向外排放 C_2F_4 达到300 t。因此对排放尾气中的 C_2F_4 进行回收,既

收稿日期: 2019-07-15; 修回日期: 2019-09-06

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(21706023); 中国博士后科学基金资助项目(2018M631167); 辽宁省自然科学基金项目(20180550079)

作者简介: 代岩(1983-),男,博士,高级工程师,研究方向为分离过程, daiyan@dlut.edu.cn; 郭明钢(1988-),男,硕士,工程师,研究方向为化工分离过程, 通讯联系人, guomg@dlut.edu.cn。

能降低消耗和成本,又能减少环境污染,具有很好的经济效益和社会效益。回收 C_2F_4 的方法有反应法,如与溴水反应生成灭火剂四氟二溴乙烷^[4],热解反应生成八氟环丁烷,以及溶剂吸收法^[5]和萃取精馏法^[6-7]等。但现广泛采用的溶剂吸收流程回收 C_2F_4 存在一定的缺点,如常用吸收剂三氟三氯乙烷、氯仿等因严重破坏大气臭氧层为国际禁用或逐步淘汰的物质,溶剂吸收过程、解吸过程均需要冷冻盐水和蒸汽,能耗高等。膜分离技术具有工艺流程简单,操作方便,分离回收过程中不需引入溶剂,不产生新的环境污染等优点^[8-10]。本文中以某厂 C_2F_4 生产装置的尾气为设计基础,提出应用气体膜分离技术对排放尾气中的 C_2F_4 进行回收,从而达到节能增效的目的。应用 Unisim Design 软件进行模拟设计与优化,考察操作条件对回收的四氟乙烯产品纯度、回收率 and 经济效益等的影响。

1 过程设计与优化基础

1.1 设计基础数据

某厂 C_2F_4 精制装置采集的一组尾气数据:温度为 -20°C ,压力 0.65 MPa ,流量 $18.16\text{ m}^3/\text{h}$,尾气组成见表 1。要求回收的 C_2F_4 摩尔分数不低于 40% ,返回 C_2F_4 精制装置,氧摩尔分数低于 30×10^{-6} ,回收率不低于 75% 。

表 1 C_2F_4 精制装置尾气参数

组成	N_2	O_2	CO	C_3H_6O	CCl_3F	CHF_3	C_2F_4
体积分数/%	3.00	0.04	78.21	0.80	3.59	2.40	11.96

1.2 分离膜的性能与关键参数

本文中采用实验室自制的聚酰亚胺中空纤维膜进行 C_2F_4 精制尾气的回收,膜分离器的参数为:有效膜面积约 60 m^2 ,中空纤维膜内径约 $240\text{ }\mu\text{m}$,外径约 $460\text{ }\mu\text{m}$,有效长度约 1.4 m 。气体在聚酰亚胺中空纤维膜的渗透速率和选择性如表 2^[11]所示。

表 2 气体在分离膜中的渗透速率和选择性

组分	J/GPU	$\alpha_{\text{Gas}/C_2F_4}$	组分	J/GPU	$\alpha_{\text{Gas}/C_2F_4}$
N_2	2.91	29.1	CCl_3F	0.30	3.0
O_2	19.06	190.6	CHF_3	0.20	2.0
CO	2.30	23.0	C_2F_4	0.10	—
C_3H_6O	4.40	44.0			

注:1 GPU = $10^{-6}\text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$,1 cmHg = $1\ 333.22\text{ Pa}$ 。

1.3 气体分离膜的建模和计算方法

针对中空纤维气体分离膜器的模型化,本文中采用如下假设:膜渗透性不随原料气体的条件改变而改变;忽略膜表面气体渗透方向的浓度极化影响;壳程和丝内流动阻力采用 Hagen-Poiseuille 方程计算;膜分离过程在等温条件下进行;忽略膜器内气体流动的不均匀性,在壳程和丝内的流动均为活塞流^[11]。

根据以上模型假设,对膜分离回收四氟乙烯精制装置尾气的膜分离渗透过程和物料守恒过程建立模型,如式(1)~(6)所示。其中式(5)为组分 i 通过气体膜分离器的推动力 Δp_i ,取组分 i 在膜两侧分压差的对数平均值;式(6)中 θ_i 为切割比。

$$x_{ip}F_p = J_i\Delta p_iA \quad (1)$$

$$F_F = F_R + F_p \quad (2)$$

$$x_{iF}F_F = x_{iR}F_R + x_{ip}F_p \quad (3)$$

$$\sum x_{iF} = 1, \sum x_{iR} = 1, \sum x_{ip} = 1 \quad (4)$$

$$\Delta p_i = (x_{iF}P_F - x_{iR}P_R) / \ln[(x_{iF}P_F - x_{ip}P_p) / (x_{iR}P_R - x_{ip}P_p)] \quad (5)$$

$$\theta_i = (F_{ip} \cdot x_{ip}) / (F_{iF} \cdot x_{iF}) \quad (6)$$

在 UniSim Design 过程模拟软件中,用 Component Splitter、Spreadsheet、Adjust 模块根据式(1)~(5)对膜分离过程进行编程计算,膜单元数值计算迭代流程如图 1 所示。

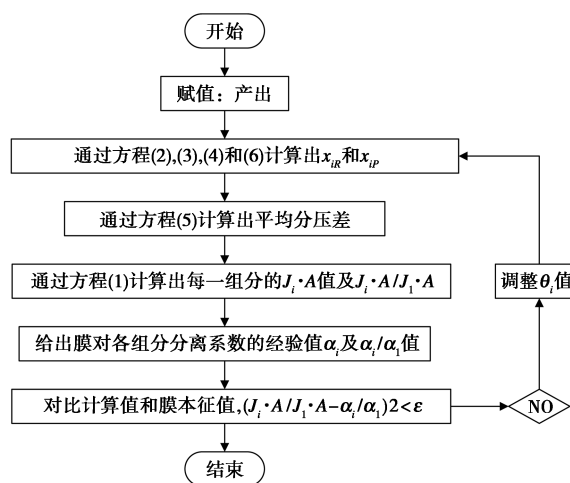


图 1 UniSim Design 软件中膜单元数值计算迭代流程

1.4 过程优化的基础数据

膜分离回收 C_2F_4 精制装置尾气的工艺过程的经济效益计算如式(7)~(10)所示。

$$\text{年经济效益} =$$

$$\text{年回收产值} - \text{设备折旧费} - \text{年运行费用} \quad (7)$$

$$\text{年回收产值} = \text{回收的四氟乙炔量} \times \text{价格} \times \text{年操作时间} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{设备折旧费} = & \sum_i (\text{设备 } i \text{ 的投资} / \text{设备 } i \text{ 的折旧周期}) \quad (9) \\ \text{年运行费用} = & (\text{电耗} \times \text{价格} + \text{循环水} \times \text{价格} + \\ & \text{蒸汽} \times \text{价格}) \times \text{年操作时间} \quad (10) \end{aligned}$$

其中,工艺流程的主要设备为气体分离膜组件和真空泵,设备的经济性参数根据厂商建议,气体分离膜器折旧期为 5 a,其他设备折旧期为 10 a,设备价格如表 3 所示。

表 3 主要设备价格

项目	价格(含税)
气体分离膜组件/(元·m ⁻²)	1500
真空泵/(元·kW ⁻¹)	4000
其他(仪表/管道/换热器等)/万元	50

公用工程和产品的价格如表 4 所示,冷却水和

蒸汽的富裕系数为 20%,真空泵效率为 75%。

表 4 公用工程和产品价格

项目	电/ (元·kWh ⁻¹)	冷却水/ (元·t ⁻¹)	蒸汽/ (元·t ⁻¹)	四氟乙炔/ (元·t ⁻¹)
价格	0.74	0.5	120	35000

2 膜分离系统与优化

2.1 工艺流程

在 Unisim Design 软件中建立的膜分离回收 C₂F₄ 精制装置尾气的工艺流程如图 2 所示。来自 C₂F₄ 精制装置的尾气首先进入气体缓冲罐 V-101,经过滤器 BFi-101 除去对膜器有损害的细微固体颗粒和液雾后,进入换热器 E-101 将其加热到气体膜分离器合适的工作温度,然后进入膜分离器 M-101 进行分离。

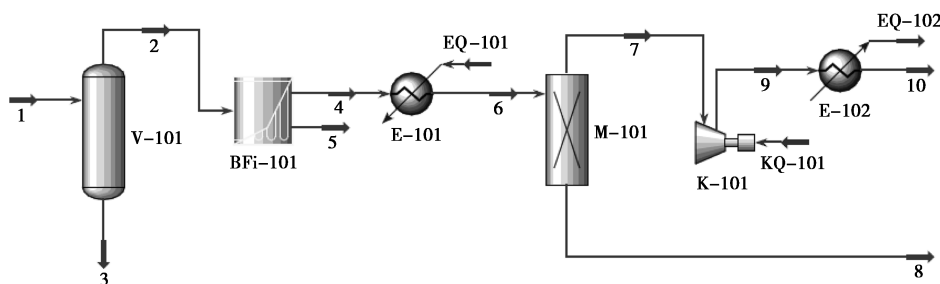


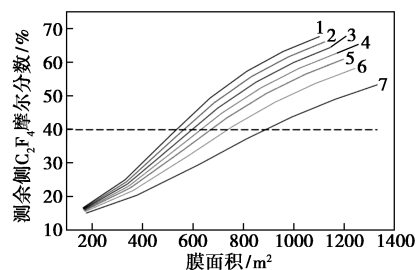
图 2 四氟乙炔精制尾气膜分离回收工艺流程示意图

由于 CO、N₂、O₂ 等杂质渗透速率较快,在膜渗透侧富集,经真空泵 K-101 增压至微正压,经冷却器 E-102 降温至合适温度后,进入现有尾气处理系统。C₂F₄ 则在膜的渗余侧富集,当膜分离器的进料压力和膜面积合适时得到符合要求的产品 C₂F₄,返回 C₂F₄ 精制装置。

2.2 操作参数的影响

膜分离器的两侧压力差和膜面积是影响提纯后 C₂F₄ 产品纯度和回收率的关键因素。本文中通过改变膜面积和渗透侧压力,模拟了不同膜面积和渗透侧压力条件下对膜分离提纯 C₂F₄ 产品摩尔分数的影响,结果如图 3 所示。

在渗透侧压力下,渗余气中 C₂F₄ 摩尔分数随气体分离膜面积的增加而逐渐提高。保持膜面积不变时,渗余气中 C₂F₄ 摩尔分数随渗透侧压力提高而逐渐降低。根据图 3 中的曲线簇,可以得到膜分离回收 C₂F₄ 精制装置尾气工艺流程生产合格 C₂F₄ 产品气,即提纯 C₂F₄ 摩尔分数达到 40% 的操作条件。

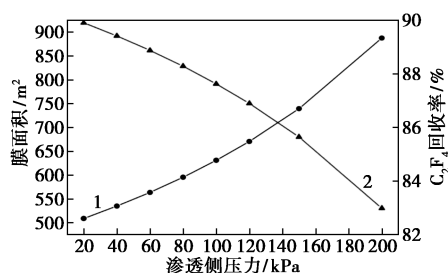


1—40 kPa;2—60 kPa;3—80 kPa;4—100 kPa;5—120 kPa;
6—150 kPa;7—200 kPa

图 3 膜面积及渗透侧压力对渗余侧 C₂F₄ 摩尔分数的影响

保持 C₂F₄ 摩尔分数不低于 40%,氧摩尔分数低于 30×10⁻⁶ 的条件下,在 Unisim Design 中通过模拟分析渗透侧压力对膜面积和 C₂F₄ 产品回收率的影响,如图 4 所示。降低渗透侧压力,增加跨膜压差,不仅有利于减小膜面积,同时也提高 C₂F₄ 的回收率。当膜分离器的渗透侧压力由 200 kPa 降到 20 kPa 时,需要使用的膜面积由 900 m² 下降到

500 m²;与此同时,C₂F₄的回收率由83%提高到90%。

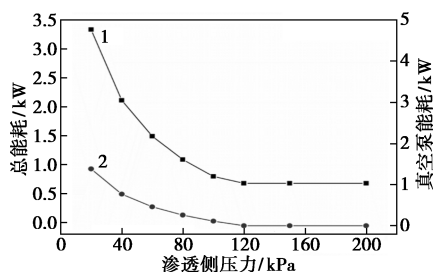


1—膜面积;2—C₂F₄回收率

图4 膜渗透侧压力对膜面积及C₂F₄回收率的影响

2.3 能耗分析

在保证膜分离系统满足回收要求的条件下,改变渗透侧压力对能耗的影响如图5所示。随着气体分离膜渗透侧压力的降低,膜分离系统的总能耗逐渐增加。在总公用工程能耗中,真空泵的能耗占绝大部分。随着气体分离膜渗透侧压力的降低,真空泵的负荷逐渐增加,且压差越大增加越快,电耗和动力消耗越大。当膜渗透侧压力由200 kPa降到20 kPa时,真空泵的负荷由0增加到了1.4 kW。

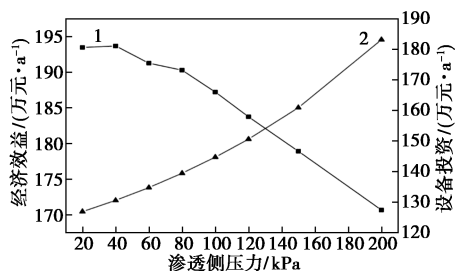


1—总能耗;2—真空泵能耗

图5 膜渗透侧压力对总能耗和真空泵能耗的影响

2.4 经济效益分析

对膜分离回收C₂F₄精制装置尾气的工艺流程进行经济效益评估与分析,详见图6。随着渗透侧



1—经济效益;2—设备投资

图6 膜渗透侧压力对经济效益和设备投资的影响

压力的升高,膜分离系统的设备投资费用逐渐增加,经济效益呈现下降的趋势,当渗透侧压力为40 kPa时,经济效益较优。

膜分离回收C₂F₄精制装置尾气的工艺流程在保证满足回收要求的前提下,在不同操作条件下的各项详细费用如表5所示。随着渗透侧压力的增加,膜分离系统的总公用工程消耗逐渐降低,但总设备投资费用和设备折旧费用则逐渐升高,经济效益逐渐降低。这是因为降低渗透侧压力,真空泵的动力消耗增加,故公用工程费用增加;同时,渗透侧压力降低导致膜两侧压力增大,分离过程的推动力增加,需要膜面积减少,而膜面积的用量是决定设备总投资费用的关键因素,故设备投资费用降低,设备折旧费下降。

表5 膜系统在不同操作条件下经济效益

渗透气压力/kPa	回收产值/(万元·a ⁻¹)	设备折旧/(万元·a ⁻¹)	公用工程/(万元·a ⁻¹)	设备投资/万元	经济效益/(万元·a ⁻¹)
20	217.76	21.27	3.01	131.55	193.48
40	216.57	21.24	1.66	131.31	193.68
60	215.27	23.02	0.97	140.18	191.28
80	213.83	23.01	0.52	140.10	190.30
100	212.24	24.81	0.19	149.05	187.23
120	210.47	26.60	0.11	158.00	183.76
150	207.43	28.40	0.11	167.00	178.92
200	201.00	30.20	0.11	176.00	170.69

3 结论

采用膜分离技术对排放尾气中的C₂F₄进行回收,达到节能增效的目的。以某厂C₂F₄精制装置的尾气为设计基础,应用Unisim Design软件对膜分离回收C₂F₄的工艺流程进行了模拟设计和优化,考察了操作条件对回收的四氟乙烯产品纯度、回收率和经济效益等的影响。在尾气中C₂F₄摩尔分数不足12%的条件下,经过膜分离回收过程后C₂F₄的回收率达到80%,且能保证富C₂F₄回收气的摩尔分数不低于40%,氧摩尔分数低于30×10⁻⁶。当膜渗透气压力为35 kPa时,经济效益最优,为200万元/a,投资回收期仅为8个月,其中设备投资费用为131.35万元,设备折旧费用为21.24万元/a,公用工程消耗为1.90万元/a,回收产值为223.62万元/a。

(下转第206页)

当化学平衡常数分别为 1.0、1.5、20、2.5、3.0 时,CRDS 和 DD-RDC 的 TAC 的变化趋势示于图 5(a)。从图中可以看出,化学平衡常数的变化不能改变 DD-RDC 的稳态优势。当产物摩尔分数分别为 94%、95%、96%、97%、98% 时,CRDS 和 DD-RDC 的 TAC 的变化趋势示于图 5(b)。同样可以看到,产物摩尔分数的变化也不能改变 DD-RDC 的稳态优势。尤其需要指出的是,DD-RDC 的稳态优势(2 种结构的 TAC 之差)会随着产物摩尔分数的增加而增加。这是由于产物摩尔分数提高(大于 95%)时,CRDS 侧线出料中 A 的摩尔分数会变得更低(小于 2.47%)。因此 CRDS 的缺陷会变得更明显,而 DD-RDC 的优势也会变得更突出。

3 结论

针对具有最不利相对挥发度排序的四元可逆反应物系的分离问题,指出了常规反应精馏塔系的缺陷:为了保证常规精馏塔产物浓度满足要求,反应精馏塔侧线出料中反应物的浓度必须很低。为了解决这一问题,需要对其进行改进,即①从常规精馏塔引出一条气相物流加热反应精馏塔;②在两塔连接物流中引入物质传递操作;③将两塔集成于一个塔壳中,由此给出了一种新型的双隔壁反应精馏塔。通过四元理想反应物系的分离仿真,证实了双隔壁反应精馏塔明显优于常规反应精馏塔系,具有较低的设备投资成本与操作能耗。基于反应化学平衡常数和产物摩尔分数的摄动分析,也显示了双隔壁反应精馏塔稳态性能的优越性和鲁棒性。

(上接第 201 页)

参考文献

- [1] Han W, Kennedy E M, Kundu S K, *et al.* Experimental and chemical kinetic study of the pyrolysis of trifluoroethane and the reaction of trifluoromethane with methane [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2010, 131(7): 751-760.
- [2] Sung D J, Moon D J, Moon S, *et al.* Catalytic pyrolysis of chlorodifluoromethane over metal fluoride catalysts to produce tetrafluoroethylene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 292: 130-137.
- [3] 胡子江. 四氟乙烯生产中氧含量的控制 [J]. *有机氟工业*, 2003, (1): 3-4.
- [4] 朱顺根. 有机氟化物生产过程中产生的三废及其治理方法 [J]. *有机氟工业*, 2004, (1): 41-46.
- [5] Sulzbach R A, Oberauer G. Process for separating tetrafluoroethylene from nitrogen and carbon monoxide; US, 4137055 [P]. 1979-01-

参考文献

- [1] 高鑫,赵悦,李洪,等. 反应精馏过程耦合强化技术基础与应用研究述评 [J]. *化工学报*, 2018, 69(1): 218-238.
- [2] 李柏春,韩雪萍. 醋酸仲丁酯水解反应的催化精馏过程模拟与优化 [J]. *现代化工*, 2017, 37(12): 193-196.
- [3] 张路家,顾学峰,崔若愚,等. 反应精馏在丁酮脱色中的应用 [J]. *化学试剂*, 2018, 40(6): 585-588.
- [4] 金浩,陆佳伟,汤吉海,等. 带侧线反应精馏-渗透汽化生产乙酸乙酯集成过程模拟与分析 [J]. *化工学报*, 2018, 69(8): 585-588.
- [5] Tung S T, Yu C C. Effects of relative volatility ranking to the design of reactive distillation [J]. *AIChE Journal*, 2007, 53(5): 1278-1297.
- [6] Chen H S, Huang K J. Reactive distillation columns with a top-bottom external recycle [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(44): 14473-14488.
- [7] 凌笑媚,郑伟跃. 隔壁反应精馏技术进展 [J]. *化工进展*, 2017, 36(10): 2776-2786.
- [8] Yu J P, Shi L. Thermally coupled reactive distillation system for the separations cyclohexene/cyclohexane mixtures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(1): 311-322.
- [9] Suo X, Ye Q. Investigation about energy saving for synthesis of isobutyl acetate in the reactive dividing-wall column [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(19): 5607-5617.
- [10] 王腾飞. 外部环流反应精馏塔的动态特性与控制 [D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [11] 郝洋洋,马超,熊小然. 外部环流强化乙酸丁酯反应隔壁蒸馏塔 [J]. *化学工程*, 2017, 45(12): 26-29.
- [12] 顾永军,易明. 单环流反应隔壁蒸馏塔的设计与控制 [J]. *化工设计通讯*, 2018, 44(10): 162-175.
- [13] 谢沈强. 定量比较双反应段和外部环流反应精馏塔的性能 [J]. *化学工程*, 2016, 44(9): 11-17. ■
- [14] 30.
- [15] 曾本忠,朱德江. 一种四氟乙烯尾气中回收四氟乙烯的方法; CN, 200610112670.8 [P]. 2009-10-07.
- [16] 谢小刚,谭建明,李非露. 四氟乙烯生产的节能降耗 [J]. *化工生产与技术*, 2014, 21(1): 25-27.
- [17] 曾庆瑞,贺高红,李祥村,等. 用于 CO₂ 分离的 [bmim][Tf₂N]-PAN 共混膜制备及性能 [J]. *现代化工*, 2014, 34(8): 87-90.
- [18] 代岩,杨晓辰,盖丽梅. 气体在聚三氟丙基甲基硅烷膜中的渗透性 [J]. *现代化工*, 2018, 38(5): 68-71.
- [19] Dai Y, Li Q, Ruan X, *et al.* Fabrication of defect-free Matrimid[®] asymmetric membranes and the elevated temperature application for N₂/SF₆ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 577: 258-265.
- [20] Ruan X, He G, Li B, *et al.* Cleaner recovery of tetrafluoroethylene by coupling residue-recycled polyimide membrane unit to distillation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 124: 89-98. ■