

膜分离及深冷分离技术在聚丙烯装置的应用

于飞*

(大庆石化工程有限公司,黑龙江大庆163714)

摘要:气相法聚丙烯装置排放气回收系统排放至火炬系统的尾气含有大量烃类和氮气,应用膜分离和深冷分离组合技术高效回收尾气中的乙烯、丙烯和氮气等组分,减少火炬排放,降低装置物耗和能耗。实际应用效果显著,总烃回收率达到92%以上,氮气回收率75%,聚丙烯装置废气排放量减少2 591 t/a,平均能耗下降0.24 kg/t,实现了节能降耗和清洁生产的目的。

关键词:聚丙烯装置;排放气回收;膜分离;深冷分离;节能减排

中图分类号:TQ325.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0217-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.03.047

Application of membrane-cryogenic hybrid separation technology in polypropylene plant

YU Fei*

(Daqing Petrochemical Engineering Co., Ltd., Daqing 163714, China)

Abstract: There are a lot of hydrocarbons and nitrogen in the vent gas discharged to flare system from gas recovery system in gas-phase polypropylene plant. In order to recover ethylene, propylene and nitrogen from the vent gas, reduce discharge to the flare system and cut down the consumption of materials and energy, a membrane-cryogenic hybrid separation technology is applied. Since the technology is applied in the recovery system, the total hydrocarbons recovery rate exceeds 92 wt% and the recovery rate of nitrogen reaches 75 wt%. Results show that the average energy consumption of polypropylene plant decreases by 0.24 kg standard oil per ton of polypropylene and reduces the discharging amount of vent gas to flare by 2 591 t/a, reaching the purpose of energy conservation and emission reduction.

Key words: polypropylene plant; vent gas recovery; membrane separation; cryogenic separation; energy conservation and emission reduction

抚顺石化烯烃厂聚丙烯装置引进 Dow Chemical 公司的 Unipol 气相流化床聚丙烯工艺,在一条生产线上切换生产不同牌号的聚丙烯均聚、无规和抗冲共聚物产品。设计生产能力为 300 kt/a,该装置于 2012 年 11 月建成投产。来自反应器的聚丙烯粉料中夹带大量的烃类气体,为了减少烃类的损失和下游造粒系统的安全操作,烃与氮气的混合气体在产品接收仓(207-C-5013)内的分离空间与聚丙烯粉料进行分离。混合气体经过滤后进入排放气回收系统,经过压缩/冷凝回收大部分的乙烯和丙烯。由于受到压缩能力和冷凝温度的制约,无法回收所有的乙烯、丙烯。未能回收的混合气经自制冷换热器(207-E-5231)的顶部,部分进入轻循环气缓冲罐(207-C-5229)作为反应系统及树脂脱气系统输送助气,其余作为排放气(以下称尾气),经 207-C-5229 前压力控制排放至火炬,而其中含有很多烃类

组分和氮气,造成了资源的浪费。

为了降低聚丙烯装置尾气排放量,提高单体和氮气回收利用率,经过对当前各种回收改造方案(如变压吸附技术、吸收技术、膜分离技术和深冷分离技术等)进行技术经济性论证,本次改造选择采用膜分离和深冷分离组合技术的方案。该方案将原装置轻组分缓冲罐(207-C-5229)前排往火炬的尾气,经新增的尾气回收系统回收烃类(乙烯、丙烯)和氮气,回收的烃类返回原装置排放气缓冲罐(207-C-5236),回收的氮气返回产品接收仓(207-C-5013)作为产品输送助气。

1 分离技术基本原理

目前国内气相法聚丙烯装置排放气的处理工艺主要是采用压缩冷凝法回收其中的烃类,丙烯的回收率一般在 50%以下,其余的烃类和氮气排放至火

炬系统。工艺的缺点是丙烯等高价值的烃类没有得到有效的回收利用,氮气也没有回收利用,造成了资源的浪费^[1]。新技术的出现,为提高烃类和氮气的回收率提供了新的方法。

1.1 膜分离技术

膜分离技术是 20 世纪 90 年代兴起的,目前广泛应用于乙烯、丙烯和其他烷烃的分离回收。膜分离技术是利用溶解-扩散的原理,即分子向化学势降低的方向运动,分子首先运动至膜的外表面层上,并溶解于膜中,然后沿着浓度梯度扩散传递,在膜的另一侧解吸,推动力为膜两侧的气体分压差,利用混合气体中不同组分通过膜时的渗透速率的不同,来实现气体分离的目的^[2]。

根据膜材质的不同,分离过程的控制步骤不同。玻璃态聚合物膜中的分离过程是扩散选择性控制,即小分子渗透速率快。橡胶态聚合物膜中的分离过程是溶解选择性控制,即气体在膜中的溶解度系数随组分沸点升高而增加(随分子直径的增加而增加),大分子组分在膜内溶解度大、渗透速率快。有机蒸气(VOC)膜为橡胶态聚合物膜,气体的溶解度系数大小决定膜的分离性能。因此高沸点的气体(如丙烯、乙烯)的渗透系数高于低沸点的气体(如氮气、氢气等)。利用 VOC 膜对渗透系数高的气体优先透过的特点,混合气体在压差的推动下通过膜,乙烯、丙烯优先透过膜富集回收,氮气、氢气等(含未透过的烃)被选择性截留。氢气膜为玻璃态聚合物膜,利用膜对氢气优先透过的特点,混合气体在压差的推动下通过膜,氢气组分优先透过膜得以富集,氮气等(含部分烃)被选择性截留。

现在我国的聚乙烯行业多采用这种技术回收尾气。与传统分离方法相比,膜分离过程特点是没有相变,在常温下操作,设备简单,操作方便。该技术适宜处理烃体积分数为 0.5%~10%的混合气体^[3]。膜分离技术应用于聚丙烯装置,即使尾气的组成与处理量波动较大时,膜的分离性能基本维持稳定,特别是尾气中的丙烯体积分数小于 15%^[4]。但由于膜对气体分子的选择性,分离后尾气中的烃含量还是比较高的,送去火炬燃烧,无形中增加了企业的成本。

1.2 透平膨胀深冷分离技术

深冷分离技术主要以气体或气体混合物为介质,利用介质自身的压力膨胀制冷,通过换热器返流

回收低温冷量或使气体冷凝,无需额外的冷量和动力^[5]。该技术的基本原理是根据尾气中各组分沸点的差异,采用低温液化分离的机理。利用尾气自身的压力能通过透平膨胀机等熵膨胀、对外做功的方法,使尾气由 30℃ 降至 -120℃ 左右。此温度及压力条件下,烃类组分全部液化,然后经高效气液分离器使液相烃类与氮气等不凝气分离开。

深冷分离技术流程较简单,能量利用效率高,工艺技术可靠。深冷分离技术的不足:对气量和组分变化较敏感,且氮气中氢气无法有效脱除,如果回收利用氮气,可能会对产品接收仓造成较大安全风险;且 C₄ 及以上重组分的回收率较高,C₂ 和 C₃ 回收率较低。

1.3 膜分离和透平膨胀深冷分离组合技术

膜分离和透平膨胀深冷分离组合技术是尾气先通过膜分离单元,利用膜的反向渗透作用,使烃类气体部分通过渗透侧得以富集,回收一部分烃类。未渗透的节流气体进入深冷分离单元,此时节流气体的热容较原混合气体有所降低,膨胀机通过等熵膨胀过程可以获得更低的温度,在膜分离单元的协助下,透平膨胀机可以更好地保证回收效率,以达到装置效益的最大化。

2 尾气回收技术改造方案

2.1 设计基础

2.1.1 设计能力

本次改造项目设计尾气处理能力为 900 kg/h(基于聚丙烯装置生产均聚物 60%、无规共聚物 10%、抗冲共聚物 30%的产品方案,聚丙烯装置生产抗冲共聚物时尾气流量最大,尾气回收系统的处理能力按该工况设计)。

2.1.2 操作时数

新增尾气回收系统的操作时数为 8 000 h/a,连续操作。

2.1.3 操作弹性

新增尾气回收系统的操作弹性为处理能力的 60%~110%。

2.1.4 基础数据

尾气回收系统原料操作温度 30℃;操作压力 2.48 MPa。

尾气组成见表 1。

表 1 聚丙烯装置尾气组成

	工况 1 (均聚物)	工况 2 (无规共聚物)	工况 3 (抗冲共聚物)
组成(质量分数)/%			
H ₂	0.15	0.79	2.17
N ₂	81.04	78.53	59.60
C ₂ H ₄		0.73	17.28
C ₂ H ₆	0.16	0.24	0.99
C ₃ H ₆	16.93	17.36	17.59
C ₃ H ₈	1.72	2.35	2.13
流量/(kg·h ⁻¹)	120	300	900

2.2 改造方案流程简介

本项目新建的尾气回收系统包括膜分离回收单元和透平膨胀深冷分离回收单元,详见尾气回收工艺流程简图(图 1)。

来自轻组分缓冲罐(207-C-5229)上游原始设计排往高压火炬的尾气,首先进入膜分离回收单元。尾气经保安过滤器脱除夹带的固体颗粒后,进入到 VOC 膜分离器。经 VOC 膜尾气被分成 2 股物流:富集烃类的物流返回原装置排放气缓冲罐(207-C-5236),贫烃物流进入到氢气膜分离器。经氢气膜

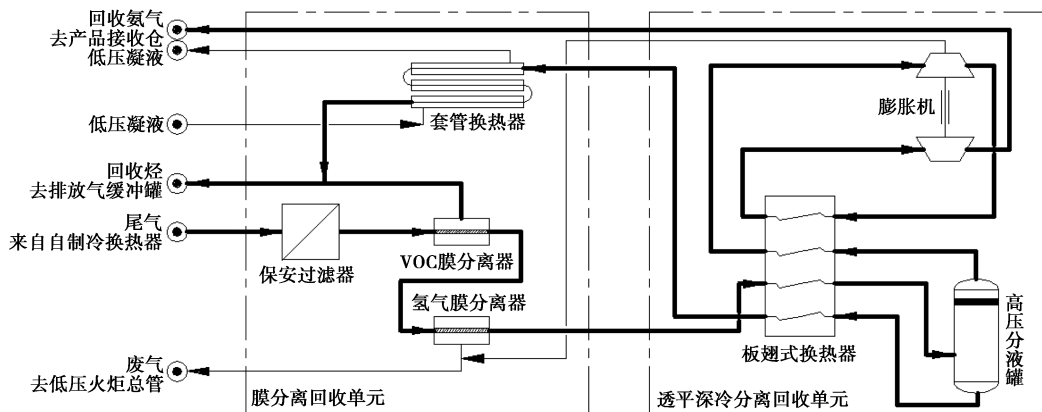


图 1 尾气回收工艺流程简图

气体被分成 2 股物流:低压的富含氢气的物流排至低压火炬,贫氢物流进入到透平膨胀深冷分离回收单元。

在深冷分离回收过程中,贫氢物流首先进入板翅式换热器与来自高压分液罐及膨胀机的物流进行换热,部分液化的气液混合物进入高压分液罐进行分液。液相的烃类自分液罐底部经液位控制返回板翅式换热器回收冷量,经套管换热器加热气化后,一同返回原装置排放气缓冲罐(207-C-5236),后进入排放气压缩机(207-K-5214)入口。

来自高压分液罐顶部的气相(主要为氮气)进入板翅式换热器,经过复热回收冷量后,送至膨胀机膨胀制冷后,再次进入翅式换热器为整个系统提供冷量。经板翅式换热器加热后,在膨胀机的制动端降至常温,氮气返回原装置产品接收仓(207-C-5013)。

2.3 原料消耗及产品

尾气回收系统原料消耗及产品量见表 2。

烃回收率:生产均聚、无规产品时质量分数 ≥95%,生产抗冲产品时 ≥92%;氮气回收率 ≥75%。

表 2 原料消耗及产品量

物料名称	消耗量/(t·h ⁻¹)	消耗量/(t·a ⁻¹)	备注
尾气	0.372	2976.00	原料
丙烯	0.063	506.33	产品
乙烯	0.044	351.67	产品
氮气	0.217	1733.01	产品

2.4 公用工程消耗

尾气回收系统公用工程消耗量见表 3。

表 3 公用工程消耗

名称	每小时消耗量	每年消耗量	备注
低压蒸汽凝液(0.35 MPa)/t	0.1	800	
低压氮气(0.6 MPa)/m ³	100	800000	
低压氮气(0.3 MPa)/m ³	-173.3	-1386408	尾气回收系统回收
仪表风(0.6 MPa)/m ³	25	200000	
电(24 V)/kWh	0.8	6400	
电(220 V)/kWh	0.5	4000	

2.5 系统投用后的装置能耗变化

本次改造实施后聚丙烯装置的能耗指标变化见

表 4, 尾气回收系统投用后聚丙烯装置能耗下降 0.233 7 kg/t。

表 4 尾气回收系统投用后的装置能耗变化表

类别	能耗系数	能耗系数 (折标油)	吨产品 消耗增量	吨产品 能耗/ MJ	吨产品 能耗 (折标 油)/kg
氮气	6.28 MJ/m ³	0.15 kg/m ³	-1.7237 m ³	-10.8248	-0.2586
仪表风	1.59 MJ/m ³	0.038 kg/m ³	0.5879 m ³	0.9347	0.0223
电	3.6 MJ/kWh	0.086 kg/kWh	0.0306 kWh	0.1102	0.0026
蒸汽凝液	2763 MJ/t	66 kg/t	—	—	—
合计				-9.7799	-0.2337

注:蒸汽凝液为原装置自产且不消耗,不参与能耗计算。

2.6 应用效果分析

本次改造新增的尾气回收系统于 2019 年 9 月建成投产,由表 2 可以看出,回收烃类经排放气回收系统进入反应器的流量可以达到 858 t/a,回收 1 733 t/a 的氮气进入产品接收仓作为产品吹扫气,同时在产品接收仓、排放气回收系统和新增的尾气回收系统之间不断循环使用。

尾气回收系统投用后聚丙烯装置丙烯单耗由 0.967 1 t/t 降至 0.965 6 t/t,乙烯单耗由 0.040 6 t/t 降至 0.039 6 t/t。以聚丙烯装置每年运行 80 000 h 计算,回收烃 858 t/a,按单价 3 805 元/t 计算,每年节约 326.5 万元,回收氮气 1 733 t/a,按单价 200

元/t 计算,每年节约 34.7 万元,每年回收物料总价值为 361.2 万元。

3 结论

气相法聚丙烯装置的物料损失主要为排放气回收系统的尾气排放,经过传统的压缩/冷凝回收工艺,只能对烯类和氮气进行部分回收。本次改造为节能减排项目,通过采用膜分离和深冷分离组合技术,对聚丙烯装置尾气进行回收利用。回收烯类返回装置生产产品,而分离出来的氮气作为产品接收仓的吹扫气循环使用,可以达到降低装置物耗和能耗、减少火炬排放的目的。膜分离和深冷分离组合技术具有工艺流程简单、日常操作维护简便、回收效果好、投资回报率高等特点,具有可观的经济效益和社会效益,对气相法聚丙烯装置尾气回收有很好的借鉴作用。

参考文献

- [1] 岳平.聚丙烯生产过程中尾气回收系统(单元设备)的应用比较[J].化工设备与管道,2011,48(3):14-17.
- [2] Wijmans J G, Baker R W. Solution-diffusion model: A review[J]. J Memb Sci, 1995, 107: 1-21.
- [3] 张朝环,刘潇,李轩,等.聚乙烯装置弛放气的回收利用[J].化工进展,2017,36(S1):560-562.
- [4] 朱建军.膜分离技术在聚丙烯尾气回收装置中的应用[J].石油化工,2002,31(8):645-647.
- [5] 朱炳煊.无动力深冷分离技术在气相法聚乙烯装置中的应用[J].现代化工,2015,35(1):160-162. ■

诺力昂为改善锂电池性能推出新型 CMC 助剂

诺力昂近期开始交付首批针对锂电池的羧甲基纤维素(CMC) AkuPure™。AkuPure 满足锂电池对原材料的超高纯度要求(大于 99.5%),可用于改善电池负极涂层生产工艺,通过更有效地保持和输送电能来提高电池效率。

诺力昂产品总监 Geert-Jan Beijering 指出:“锂电池市场的客户需要超纯 CMC, AkuPure 所具备的一些特性对电池生产过程至关重要,例如溶解速度快、不溶物含量低。对该领域的客户来说,最重要的是能够在各种温度条件下频繁充放电而不损失性能。”

诺力昂高性能解决方案业务执行副总裁 Larry Ryan 表示:“我们的研发团队为开发顶级版本的 AkuPure 付出了极大的努力,现在正是将这项技术推向市场的恰当时机。市场对锂电池的需求持续上升,与此同时电池制造商也在努力寻找能够满足行业严格要求的 CMC,由此我们推出更

进的解决方案。”

诺力昂首批交付的 AkuPure 产品是针对中国客户量身定制并陆续供应中国市场。“我们很荣幸诺力昂的 CMC 现在可以为电动汽车行业的发展做出贡献,并期待诺力昂在中国市场上成为值得信赖的提供商。”Geert-Jan Beijering 进一步补充到。

AkuPure 的推出进一步拓宽了诺力昂 CMC 产品的终端应用市场,CMC 是一种源于纤维素(例如木材或棉花)的可持续性衍生聚合物,被用作增稠剂、黏结剂和流变改性剂广泛应用于诸如采矿、制药等各种领域中。

近期,诺力昂还宣布了收购邱博集团(J.M. Huber Corporation)的 CMC 业务,对此 Larry Ryan 强调说:“该交易将大大扩展诺力昂的 CMC 产品范围,突显了我们投资于有吸引力的增长市场的战略以及对可持续发展的承诺。”(沈佳虹)