

工艺与设备

压缩冷凝膜分离回收丙烯工艺中膜系统 对其他系统的影响研究

刘红晶¹, 姚辉¹, 李英², 赵薇¹

(1. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003;

2. 中国石油辽阳石化分公司, 辽宁 辽阳 111003)

摘要: 针对聚丙烯装置中丙烯回收过程, 通过理论推导和 HYSYS 模拟, 探讨了压缩冷凝膜分离 (CCM) 工艺中膜分离系统对原有压缩冷凝 (CC) 工艺中的气柜系统、压缩系统和冷凝系统的影响。通过气柜中丙烯质量衡算确定了气柜内丙烯浓度随气柜内气体体积减少而降低, 在此基础上, 确定了膜分离系统循环渗透气对压缩和冷凝系统的影响。针对膜系统对其他系统的影响, 提出了调节控制 CCM 工艺的措施, 并对实际生产中遇到的季节变化、膜性能变化、不凝气累积等问题提出了解决方案。

关键词: 丙烯回收; 压缩冷凝膜分离工艺; 压缩冷凝工艺; 气柜系统

中图分类号: TQ221.212; TQ51.893

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)08-0060-04

Effects of membrane separation on other systems in propylene recovery by compression/condensation/membrane separation process

LIU Hong-jing¹, YAO Hui¹, LI Ying², ZHAO Wei¹

(1. School of Petrochemical Technology, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

2. Liaoyang Petrochemical Fiber Company, China National Petroleum Corporation, Liaoyang 111003, China)

Abstract: The purpose of this paper is to investigate the effects of membrane separation on the other systems such as gas tank, compression, and condensation system for propylene recovery in compression/condensation/membrane process (CCM). Propylene concentration decreases with the decrease of gas volume according to mass balance in gas tank system. On this basis, the effect of the circular permeable gas on the compression and condensation systems is analyzed by theoretic analysis and HYSYS simulation. Strategies for controlling CCM process are raised and solutions to frequently noted practical problems such as seasonal variation, membrane leaking and non-condensed gas accumulation are suggested.

Key words: propylene recovery; compression/condensation/membrane (CCM) process; compression/condensation (CC) process; gas tank system

聚丙烯生产过程中, 无论是采用连续法还是采用间歇法, 为了降低单体的消耗定额, 降低生产成本, 都要对丙烯单体进行回收。传统的丙烯单体回收都是通过 CC 工艺^[1-2]实现的, 此法虽然可以回收大部分未反应的丙烯, 但仍约有 20% 以上的丙烯单体随弛放气排至火炬管网燃烧掉, 造成资源浪费和环境污染。

膜分离过程与原有 CC 工艺耦合的 CCM 工艺^[3]能够实现对弛放气中丙烯的高效回收, 回收率可达 95% 以上, 已被聚丙烯生产企业广泛应用。但由于 CCM 工艺通常是在原有 CC 工艺基础上设计的, 生产状况变化时, 膜分离系统经常会与原来的 CC 工艺不兼容, 甚至出现 CCM 工艺失效的情况。因此,

有必要理解研究膜分离系统的加入对原有 CC 流程中各个系统的影响, 从而甄别问题, 指导工业生产操作。本文探讨了膜分离系统对原 CC 工艺系统中的气柜系统、压缩系统和冷凝系统的影响。

1 膜分离过程回收丙烯的基本原理

膜分离回收有机蒸汽依据的是溶解扩散机理, 根据气体在膜中溶解扩散速度的差异, 实现气体之间的分离和提浓^[4]。描述有机蒸汽膜分离性能的主要参数有 2 个^[5]: 一是渗透速率 P , 代表不同膜材质透过气体的能力; 另 1 个参数是分离因子 α , $\alpha = P_1/P_2$, 即代表物质 1 和物质 2 的渗透速率比值。对于丙烯回收系统, 物质 2 常指不凝气氮气, 通过其他

气体的渗透速率与氮气渗透速率的比值,可以确定各气体相对于氮气的分离因子。目前商业上采用硅橡胶聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[6]膜分离丙烯,文献[7]已经报道了不同气体透过PDMS膜的渗透速率,该膜对丙烯和氮气的分离因子约为10。

2 膜分离系统对其他系统影响分析

2.1 CCM 工艺流程

图1为CCM工艺流程图,该工艺流程可分为4个系统:气柜系统(T-101)、压缩系统(K101和K102)、冷凝系统(E103和S-101)和膜分离系统(M-101),如果去掉膜分离系统,即为CC工艺流程。CCM工艺系统的原料气为上游生产系统富含丙烯的排放气,此原料气与膜分离过程产生的渗透气混合后进入到气柜系统,经两级压缩增压后至冷凝系统,降温后通过气液分离罐分离,液相作为高浓度丙烯产品采出(物流10),不凝性气体和未液化的气相丙烯作为原料气进入膜分离系统(物流11),丙烯在膜渗透侧(物流12)得到富集,并循环回气柜,渗余侧尾气(物流13)为高浓度不凝性气体,如氮气与少量残余的丙烯,进入生产系统废气管网或排入火炬系统。

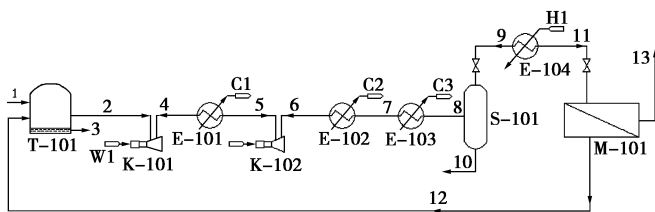


图1 CCM工艺回收丙烯工艺流程图

2.2 膜分离系统对气柜系统的影响

通常气柜是在容许的最大体积和最小体积之间往复操作,1个运行周期可以分为2个阶段:第1阶段,气柜内气体体积达到允许最大体积,此时开启压缩机,运行膜分离系统,膜渗透气循环进入气柜,直至气体体积降至允许最小体积,停运压缩机,停止膜分离系统工作,进入第2阶段;第2阶段,气柜内气体体积为最小体积,后续工段停止工作,仅有来自生产系统的高浓度丙烯排放气进入气柜,直至达到气柜容许的最大体积,然后循环第一阶段。2个阶段构成了气柜气体体积变化的1个周期。

膜分离系统对气柜系统的影响可归结于循环渗透气的引入,循环渗透气回气柜,引起出气柜气体体积和浓度的变化,从而又对后续的压缩和冷凝系统

产生影响。

(1) 气柜内气体体积和气体浓度的关系

在CC工艺系统中,气柜内气体的浓度始终是原料气浓度,而在CCM工艺系统中,气柜中气体浓度随着渗透循环气的引入而不断变化,且压缩机单位时间内的抽气量始终要大于原料气量和渗透循环气量的总和,因此气柜内气体的体积也在改变,该过程是一非稳态过程。

图2为气柜系统示意图。对于第一阶段,忽略气体混合引起的体积变化,假定渗透气的体积流量不变,且服从理想气体状态方程,则对系统作物料恒算可得方程(1)和(2)。

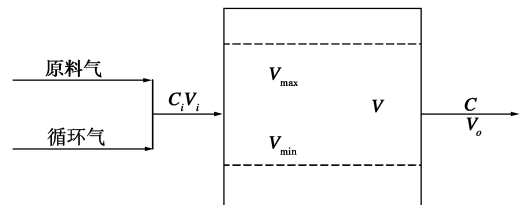


图2 气柜组成衡算图

$$C_i V_i = C V_o + dC V / dt \quad (1)$$

$$V_i = V_o + dV / dt \quad (2)$$

其中, V_o 为压缩机抽气体积流量, V_i 为原料气和循环渗透气的总体积流量, V 为气柜内气体体积, C 为气柜内丙烯浓度。求解得到 V 与 C 的关系式如方程(3)所示:

$$\ln V = (V_o - V_i) \ln(C_i - C) / V_i + \ln a \quad (3)$$

上式可以进一步写为:

$$V = a (C_i - C)^b \quad (4)$$

其中 $b = (V_o - V_i) / V_i$ 。常数 a 可以根据初始条件求得。由于第2阶段的存在,每个周期的初始条件都会有微小变化,所以实际每个周期 a 值并不相同,但减少量很少,可以近似认为不变,从而根据具体的工况初始条件得到解。由方程(4)式可知随着 V 的减小, C 值减小,这将对后续系统的操作参数产生影响。

(2) 气柜内丙烯气体浓度与气柜运行时间的关系

求解方程(2)可得气柜第一阶段运行时间,如方程(5)所示,此时间也即压缩机的工作时间。

$$t = (V_{\max} - V_{\min}) / (V_o - V_i) \quad (5)$$

式(5)中, V_{\max} 、 V_{\min} 和 V_o 均是定值,只有 V_i 会随着生产波动发生改变。当循环渗透气量增加时, V_i 增加,则气柜第一阶段运行时间增加。

根据相平衡关系,当混合气丙烯浓度变低时,如果冷凝温度不变,那么其平衡浓度变化非常微小。

如以丙烯摩尔分数为 85% 和 75% 的气柜混合气为例,混合气通过压缩后进入冷凝系统,在压缩气量为 37.5 kmol/h,冷凝温度为 25℃ 和压缩机出口压力为 2 000 kPa 的情况下,以 PRSV^[8] 方程作为相平衡方程,通过 HYSYS 模拟计算得到气液平衡数据,结果如表 1 所示。可知离开气液分离罐进入到膜分离系统的丙烯气体摩尔分数都接近 65.12%,但是离开气液分离罐的不凝气体体积发生了变化,后者的气量约为前者气量的 1.76 倍。因此随着气柜内丙烯浓度 C 不断降低,进入膜分离系统的气体量在不断地增加,必然导致循环渗透气量的增加, V_i 增加,气柜气体高度在运行过程中降低变慢,运行时间增加。如果生产过程发生波动,气柜内气体浓度升高,则会出现相反的情况。

表 1 改变气柜组成对膜分离系统进气组成的影响

气柜进 气流量/ kmol·h ⁻¹	气柜气体组成 (摩尔分数)/%		膜系统进 气流量/ kmol·h ⁻¹	膜系统进气组成 (摩尔分数)/%	
	C ₃ H ₆	N ₂		C ₃ H ₆	N ₂
37.5	85	15	14.95	65.12	34.82
37.5	75	25	26.29	65.12	34.79

生产过程中为实现安全稳定生产,需要调节控制气柜气体高度,可通过调节膜分离系统的操作压力来控制循环渗透气流量,达到调节气柜运行周期和控制气柜气体高度的目的。

2.3 膜分离系统对压缩系统的影响

膜分离系统循环渗透气的引入主要对压缩系统产生以下 2 方面的影响:①压缩机工作时间延长,功耗增加;②进入压缩机的混合气中丙烯浓度降低,从而降低压缩机的效率。

膜分离系统循环渗透气进入气柜,使得气柜变化周期第一阶段的时间延长,即压缩机连续工作时间延长,从而导致压缩机温度升高,输送的气体温度升高,压缩机效率降低,同时使得压缩机循环冷却水用量增大,导致能耗增加。

表 2 气柜浓度改变时压缩机运行时间、渗透气流量变化关系

气柜中丙烯 摩尔分数/%	压缩机运行 时间/h	渗透气流量/ kmol·h ⁻¹
80.0	15.96	14.05
82.5	15.54	13.38
85.0	15.11	12.64
87.5	14.62	11.83
90.0	14.07	10.88

表 2 是气柜中丙烯浓度发生变化时,压缩机运行时间与循环渗透气流量的 HYSYS 流程模拟结果,模拟条件为压缩气量 37.5 kmol/h,冷凝温度 25℃ 和压缩机出口压力 2 000 kPa。由表 2 可以看出,丙烯浓度降低使循环渗透气量增加、压缩机运行时间延长。

运行膜分离系统后,进入压缩机的气体中丙烯浓度要比 CC 工艺时稍低,因此混合气体的绝热压缩指数变低,压缩机出口气体温度将升高。例如采用二级压缩丙烯摩尔分数分别为 85% 和 80% 的丙烯氮气混合气体,对于丙烯摩尔分数为 80% 的体系,一段和二段压缩出口气体温度均较高,两体系一段出口气体温差为 3~4℃,二段出口气体温差为 2~3℃。因此对低浓度丙烯气进行压缩,压缩机运行温度较高,影响到压缩机的使用寿命,这时需要加强对压缩机的润滑冷却及设备维护。

实际操作时,有时需要通过加大压缩机额定负荷以控制或限时降低气柜高度。但长期超负荷运行后,必然会影响压缩机的使用寿命,还将降低压缩机的运行效率。所以生产过程中要根据现有压缩机的能力,控制膜分离系统的渗透气量,从而控制压缩机的工作时间,以保证压缩机在正常的生产负荷条件下运行。

2.4 膜分离系统对冷凝系统的影响

膜分离系统嵌入原压缩冷凝系统后,排出气柜的气体浓度降低。表 3 显示了气柜不同丙烯浓度与压缩机消耗功率、冷凝器冷凝负荷、液态丙烯回收流量的 HYSYS 流程模拟结果,模拟条件同表 2。由表 3 可以看出,随着气柜内丙烯浓度减少,单位时间内冷凝出的液体丙烯量急剧减少,冷凝器冷凝负荷相应减少,压缩机消耗功率略微升高。因此膜分离系统嵌入到 CC 工艺系统后,冷凝器的冷凝负荷降低,其冷凝器换热面积更富余,完全能够满足生产的要求。

表 3 气柜内气体丙烯浓度与压缩机消耗功率、冷凝器冷凝负荷、液态丙烯回收流量的关系

气柜气体丙烯 摩尔分数/%	压缩机消耗 功率/kW	冷凝器冷凝负荷/ 10 ⁵ kJ·h ⁻¹	液态丙烯回收 流量/kmol·h ⁻¹
90	119.09	7.15	27.76
85	120.02	6.32	21.88
80	120.94	5.48	16.00

虽然膜分离系统的引入降低了冷凝器的冷凝负荷,但冷凝系统总体消耗的冷量却是增加的,原因如下:①循环渗透气量的增加,增加了压缩气体的总量,需要增加冷量;②压缩机操作时间的延长,增加

了丙烯冷凝液量,需要多消耗冷量;③压缩气体丙烯浓度的降低,升高了压缩机气体出口温度,增加了冷凝换热的显热,需要多消耗冷量。

如果冷凝器不能将冷凝温度有效地降低,将会导致冷凝器出口气体温度升高,液相丙烯回收量减少,排气量增加,丙烯损失增加,进而增加压缩机负荷,增加所需冷量,并进一步增加循环气,引起恶性循环,最终导致 CCM 工艺失效。

3 膜分离系统生产过程中的注意事项

膜分离系统和 CC 流程耦合后,又会给实际生产带来其他问题,需要在日常生产中加以注意和解决。

(1)季节变化。CCM 工艺需要考虑气候季节性变化的影响,在寒冷冬季时,系统中的水分对膜分离系统产生致命的破坏作用,而在炎热夏季时,冷凝系统的效率降低,完成同样的生产任务,消耗的冷量要比正常时多,冷凝系统需及时调整以适应变化需要。

(2)膜泄漏。膜泄漏(机械受损、老化失效、压力冲击、支撑层破坏)致使循环气量增加,压缩机压缩循环气体,做大量的无用功,气柜气体体积居高不下,严重时影响到主生产流程难以正常运行。通常可以通过以下几种方法判断膜泄漏的现象:①通过压力判断,发生膜泄漏时渗透气压力较高,渗余气压力较低,原料气和渗透气压差减小;②根据渗透气、渗余气丙烯浓度判断,渗透气浓度过低,渗余气浓度过高时,可能发生膜泄漏;③通过实验测试膜分离组件的通量以及对空气的 O_2/N_2 选择性判断膜泄漏及衰减程度。

(3)不凝气累积。CCM 系统中如果存在分离因子比氮气大得多,且在分液罐操作温度和压力下不能冷凝成液体的组分,在经过 CCM 处理后,该组分很容易在 CCM 系统中打死循环,既排不出去(排出量少),又冷凝不下来,在系统累积,从而使 CCM 系统气量膨胀,直接导致了 CCM 系统效率的巨大降低。为解决这一问题,一方面可以从生产工艺上进行改进,尽量减少该组分进入到生产系统中,另一方面,可以定期关闭膜回收系统,将积累的组分通过压缩冷凝系统排出 CCM 系统。

除此之外,生产系统中经常会出现一些更为复杂的问题,如混合气体中含有水分、含有酸性介质 SO_2 、 HCl 、 H_2S ,含有溶解膜材料、膜支撑材料、膜粘合剂材料的组分,含有固体聚丙烯微粒、焦化碳粉、固

体催化剂微粒、管道铁锈等固体粉尘,以及含有重烃、重油油污等都会对膜分离系统造成致命的破坏,从而影响到 CCM 整个系统的正常运行,因此生产时必须考虑这些问题。

4 结语

膜分离系统嵌入 CC 系统后,对气柜系统、压缩系统和冷凝系统都产生很大的影响,具体体现在以下几个方面:

(1)循环渗透气进入气柜系统,引起气柜中丙烯浓度降低、气柜运行周期延长,丙烯浓度随着气柜内气体体积的减少而降低。可以通过调节膜分离系统的操作压力来控制循环渗透气流量,达到调节气柜运行周期的目的。

(2)气柜进气量的增加和气柜浓度的降低,延长了压缩机的运行时间并降低了压缩机工作效率,总体上增加了压缩功耗。当压缩机抽气量即额定功率一定时,可通过控制膜分离系统循环渗透气量来保障气柜的安全运行,调节控制压缩机的运行时间。

(3)丙烯浓度降低,单位时间内丙烯潜热的换热量降低,使冷凝器要求的冷凝负荷功率变低,冷凝器更易满足生产任务,但总体运行时间延长,丙烯冷凝总量增加,故冷量消耗总量增加,为此需要增大与冷凝器配套的冷却水制冷系统的功率。

(4)其他如季节变化、膜性能变化、不凝气累积等因素都能影响 CCM 的运行效率和运行参数,生产时需要针对影响生产的主要矛盾,采用相应的措施对 CCM 工艺进行优化和调整,确保 CCM 系统高效运行。

参考文献

- [1] 禹克斌,陆晖,曾新华.膜分离技术在丙烯尾气回收中的应用[J].化学工业与工程技术,2003,24(5):44-46.
- [2] 陈华,李新国,刘志刚.膜法回收小本体聚丙烯生产中的尾气[J].化学工程师,2004,9(10):29-31.
- [3] 刘舰.压缩冷凝-膜法回收小本体聚丙烯尾气中的丙烯单体[J].石油化工,2004,33(6):557-559.
- [4] 阎勇.膜分离技术在有机废气处理中的应用[J].现代化工,1998,18(11):19-21.
- [5] 黄冬琳.膜法回收挥发性有机蒸汽[D].大连:大连理工大学,2006.
- [6] Choi Seung-Hak, Kim Jeong-Hoon, Lee Soo-Bok. Sorption and permeation behaviors of a series of olefins and nitrogen through PDMS membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 299(1/2): 54-62.
- [7] 刘茉娥.膜分离技术[M].北京:化学工业出版社,1998.
- [8] 汪萍,李忠杰,项曙光.低对比温度下 PRSV 方程的新温度函数关联式[J].石油化工,2004,33(10):951-954. ■