

无动力深冷分离技术在气相法 聚乙烯装置中的应用

朱炳煊

(中石化宁波工程有限公司, 浙江 宁波 315103)

摘要:针对气相法聚乙烯装置排放气回收系统中排火炬气含有大量有机组分的现状,通过使用无动力深冷分离回收工艺提高排放气中的乙烯、共聚单体(丁烯-1或己烯-1)和异戊烷等组分的回收率,减少排放气的火炬排放,从而降低装置能耗。直接返回聚乙烯装置反应单元的液体产品乙烯达到12.9 kg/h,丁烯-1达到53.19 kg/h,异戊烷达到26.49 kg/h,每年合计回收凝液总量达到740 t以上,总价值481万元。

关键词:聚乙烯;排放气;无动力深冷回收

中图分类号:TQ025.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0160-03

Application of no-power cryogenic separation technology in polyethylene plant

ZHU Bing-huan

(SINOPEC Ningbo Engineering Company Limited, Ningbo 315103, China)

Abstract: To improve the recovery of the ethylene, comonomers (butane-1 or hexane-1) and isopentane from the exhaust gas of gas-phase polyethylene plant, a no-power cryogenic separation technology is developed. It greatly reduces the emission of flare gas and the energy consumption. The recovery rate of ethylene, butane-1 and isopentane reach 12.9 kg/h, 53.19 kg/h and 26.49 kg/h, respectively, which can directly return to the PE reactor. By using no-power cryogenic separation technology, the total recovered condensate per year is above 740 tons with total economic benefits of 4.81 million yuan.

Key words: cryogenic separation technology; exhaust gas; no-power cryogenic recovery

1 概述及现状

在气相法聚乙烯工艺生产过程中,从反应器排出的气体中除了大量的氮气外还含有很多未反应的乙烯、共聚单体(丁烯-1或己烯-1)、异戊烷等有用组分,排放气回收单元主要用于回收该部分未反应的组分,典型工艺流程如图1^[1]所示。

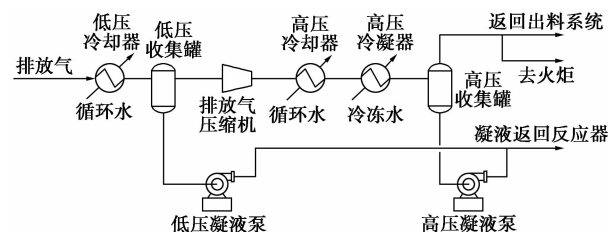


图1 排放气回收工艺流程

图1中从脱气仓来的微正压排放气进入排放气回收单元以后首先经过低压冷却器将高温气体冷却到40℃,再经过排放气回收压缩机升压后经过循环水和冷冻水冷却到-15℃。经过高压收集罐气液分离后,回收的液体由泵送回反应进料系统;一部分不凝气体返回反应单元的产品吹出罐,用来输送树脂

产品到产品脱气仓,多余的排放气排放至火炬系统。

2 常规回收方法

经过压缩冷凝回收了部分共聚单体和异戊烷,但受压力和冷凝温度的限制,仍有部分气体无法回收使用,这些气体中含有大量的烃类和氮气,如果能够将这些烃类和氮气分离出来,尽量降低单体的消耗,将会产生更大的经济效益。近年来,在气体回收技术方面比较成熟的有变压吸附技术和有机蒸汽膜分离技术。

2.1 变压吸附技术

变压吸附(PSA)技术主要为物理吸附。变压吸附是利用气体各组分在吸附剂上吸附特性的差异以及吸附量随压力变化的原理,通过周期性的压力变化实现气体的分离。吸附剂对不同气体的吸附特性是不同的。利用吸附剂对混合气中各种组分吸附能力的不同,通过选择合适的吸附剂就可以达到对混合气进行分离提纯的目的。同一吸附剂对同种气体的吸附量还随吸附压力和温度的变化而变化,压力越高,吸附量越大;温度越高,吸附量越小。利用这一特性,可以使吸附剂在高压或低温下吸附,然后通

过降压或升温使吸附剂上吸附的气体解吸下来,使吸附剂再生,达到循环利用的目的。利用温度的变化使吸附剂吸附或再生的工艺过程称为变温吸附,利用压力的变化使吸附剂吸附或再生的工艺过程称为变压吸附。

2.2 有机蒸汽膜分离技术

气体渗透膜的理论原理是气体分子与膜接触,接着在膜表面溶解,在膜两侧表面产生浓度梯度,使气体分子在膜内向膜另一侧扩散,最后从膜另一侧表面解析,如图 2 所示^[2]。

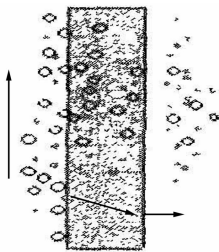


图 2 溶解-扩散机理

有机蒸汽膜分离过程是溶解选择性控制,分子质量大、沸点高的有机蒸气如乙烯、丁烯、异戊烷等在膜内的溶解度大,在有机蒸汽膜内的渗透速度快,在膜的渗透侧富集,从而实现与分子质量小、沸点低的气体如氢气、氮气、甲烷的分离。有机蒸汽膜为 3 层复合结构。表面为无缺陷的橡胶态分离层;中间为耐溶剂的微孔支撑层,提供所需的机械强度;无纺布为膜的载体层。工业上应用的有机蒸汽分离膜为平板膜,卷制成卷式膜组件。原料气进入到组件内在膜片间流动,原料侧和渗透侧的隔网提供流动的通道;各种烃类等有机蒸气组分优先透过膜,在膜的渗透侧富集,从组件的中心管汇集流出,氮气等轻气体被截留在尾气侧。

以上技术的回收率均能达到 90% 以上,变压吸附技术的处理量较大。但由于聚乙烯装置排放气部分返回排料系统用作输送气循环使用,所以目前国内各套聚乙烯装置对该部分的回收以增设膜分离技术居多,比如广州石化、天津石化、武汉石化等聚乙烯装置。但是现在随着国内烯烃装置的大量建设,尤其是 MTO 下游煤制烯烃的大量投产,市场竞争进一步加剧,各企业对如何降低聚乙烯装置的单耗日益重视,而无动力深冷分离技术正好适应这一需求,该技术相对于变压吸附和膜分离技术具有回收率更高,设备占地和投资小的特点,且没有能量消耗,运行费用较低。

3 无动力深冷分离技术

3.1 技术及流程介绍

无动力深冷回收技术是利用排放气体原有排火炬气的压力能,通过等熵膨胀制冷、液化分离深度回收剩余烯烃,整套系统无需任何额外动力。聚乙烯深冷分离是将无动力回收氨技术移植到聚乙烯尾气回收工艺中,该技术已在中原乙烯聚乙烯装置成功应用^[3],在天津和镇海的聚乙烯装置中也已经确定采用并在积极建设当中。

其主要流程为根据聚乙烯装置尾气混合气体组分液化点差异较大的特性,利用尾气自身压力能,采用透平膨胀机绝热膨胀,使混合气体的温度逐步降低至 -130℃ 左右,此时原火炬气中的烯烃组绝大部分就会液化。通过气液分离器使有效组分混合烃得到分离,气液分离器底部液态混合烃经换热器逆流换热,复温后经分离罐分离后,液态产品进泵加压后与原排放气回收单元高压凝液泵出口凝液混合后返回聚乙烯反应系统,富含乙烯、乙烷的气态产品送至上游裂解装置回收。气液分离器顶部分烃后的尾气先经换热器逆流换热复温,进入膨胀机膨胀制冷,然后再次经换热器逆流换热复温后,通过废气接头送聚乙烯燃烧管网系统。无动力深冷回收流程图见图 3^[4]。

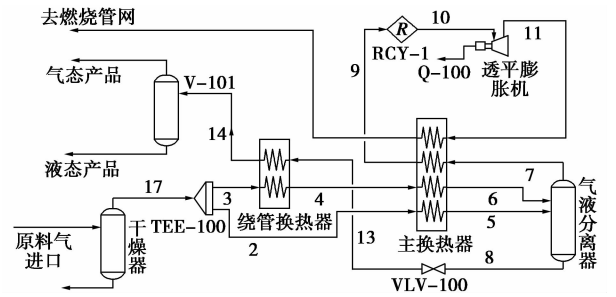


图 3 无动力深冷回收流程图

3.2 工艺条件

火炬气(进深冷流程)工艺条件见表 1。

表 1 工艺条件

项目	流量/(kg·h ⁻¹)			压力/MPa			温度/℃	
数据	1499.82			1.25			-15	
各组分质量分数/%								
项目	氢气	甲烷	氮气	乙烯	乙烷	丁烯-1	其他 C ₄	异戊烷
数据	0.12	0.23	85.72	5.90	1.71	3.87	0.65	1.80

3.3 回收效果分析

由于原聚乙烯装置内设备管道的材质基本为碳

钢,局部管线采用低温钢,其最低耐温为-45℃,为适应这一特点,无动力回收的凝液温度不能过低,本文中气液态产品分离罐温度控制在-37℃左右,压力 0.3 MPa 左右。

3.3.1 单体回收率分析

综合回收率及装置适应性,通过 PROII 9.0 模拟得出如下参数,详见表 2。

表 2 凝液回收量及回收率

组成	原料气/ (kg·h ⁻¹)	混合烃产品/ (kg·h ⁻¹)	液态产品/ (kg·h ⁻¹)	气态产品/ (kg·h ⁻¹)	总回收 率/%
氢气	1.82	0.00	0.00	0.00	0.00
甲烷	3.37	0.25	0.01	0.24	7.42
氮气	1285.69	6.20	0.05	6.15	0.48
乙烯	88.55	63.71	12.90	50.81	71.95
乙烷	25.63	22.15	6.70	15.45	86.42
丁烯-1	58.00	57.97	53.19	4.78	99.94
其他 C ₄	9.74	9.74	8.91	0.83	100.00
异戊烷	27.02	27.02	26.49	0.53	100.00

从表 2 可以看出,经过增加无动力深冷回收后,C₂ 及 C₂ + 组分的回收率都有了较大的提升,其中乙烯的回收率达到 71.95%,丁烯-1 的回收率达到 99.94%,异戊烷的回收率达到 100%。考虑到气相产品因压头较低只能返回裂解装置,无法直接返回聚乙烯装置,下面的消耗分析仅考虑能通过泵加压后可以返回聚乙烯装置直接使用的液相产品。从表 2 可以发现,直接返回聚乙烯装置反应单元的液体产品乙烯达到 12.9 kg/h,丁烯-1 达到 53.19 kg/h,异戊烷达到 26.49 kg/h。

3.3.2 装置单耗分析

比较增加无动力深冷回收装置前后的乙烯、丁烯和异戊烷的单耗,详见表 3。

表 3 无动力深冷回收投用前后单耗对比

流程	乙烯/ (kg·t ⁻¹)	丁烯-1/ (kg·t ⁻¹)	装置单耗/ (t·t ⁻¹)	异戊烷/ (kg·t ⁻¹)
常规流程	927.0	85.00	1.012	2.31
增加深冷流程	926.6	83.58	1.010	1.60

从表 3 看出,增加无动力深冷回收装置后,由于

回收量的增加,装置的乙烯、丁烯-1 单耗下降趋势明显,从而使装置单耗从 1.012 t/t 下降到 1.010 t/t;而对于诱导冷凝剂异戊烷的单耗更是从 2.31 kg/t 下降到 1.60 kg/t。这些都充分说明了增设无动力深冷回收系统将增加单体和异戊烷的回收量,进而降低装置单耗。

3.4 经济效益分析

无动力深冷回收投用后,在仅考虑液态产品回收的经济效益的情况下,按直接返回聚乙烯装置反应单元的液体产品乙烯达到 12.9 kg/h,丁烯-1 达到 53.19 kg/h,异戊烷达到 26.49 kg/h 计算,每年合计回收凝液总量达到 740 t 以上,按原料平均单价 6 500 元/t 计算,每年回收总价值 481 万元。按项目投资计算,投资回报期仅为 8~9 个月,经济效益十分可观。

4 结语

气相法聚乙烯技术的物料消耗主要存在于排放气回收系统中的排放损失。在常规工艺中对 C₄、C₅ 组分进行了较好的回收,但与无动力深冷回收技术相比,后者能对 C₄、C₅ 组分回收得更彻底,对 C₂ 组分也能达到较高的回收率,再加上无动力深冷回收技术具有投资少、占地小等特点,不仅仅适合新建项目,更适合已建项目的节能降耗改造,值得推广应用。

在国家提倡低碳和节能减排的大环境下,降低排放损失是降低物料消耗的主要途径。因此对气相法聚乙烯排放气回收工艺进行优化很有必要,尤其是增设无动力深冷回收装置将具有可观的经济效益和社会效益。

参考文献

[1] 刘秀兰,王树芳. 气相流化床聚乙烯装置排放气回收工艺的改进[J]. 石油化工设计,2003,20(3):5-7.
[2] 袁旭. 有机蒸汽膜分离技术在聚乙烯装置的应用[J]. 广州化工,2008,36(3):84-86.
[3] 金书文. 聚乙烯装置在国内首次应用深冷分离技术[J]. 化工装备技术,2013,34(1):42.
[4] 杨中维. 聚乙烯膜分离尾气深冷回收混合烃的装置:CN, 201220114589.4[P]. 2012-10-10. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。