

降低间歇本体法 PP 装置丙烯单耗的工艺研究

李 新, 张国瑞

(1. 新疆新峰股份有限公司, 新疆 乌鲁木齐 830019; 2. 北京信诺海博石化科技发展有限公司, 北京 100016)

摘 要: 分析了造成间歇本体法聚丙烯(PP)生产过程中丙烯单耗高的原因, 提出了用变压吸附工艺回收不凝气, 用连续氮气汽提置换闪蒸釜的工艺设想, 初步研究和实践证明, 采用连续汽提置换工艺可将闪蒸釜氮气置换过程排出的气体全部排入气柜回收处理, 变压吸附工艺处理后的净化氮气中丙烯体积分数约 1%, 该技术预计可使间歇本体法 PP 装置每吨 PP 的丙烯单耗低于 1.010 kg。

关键词: 聚丙烯 单耗 变压吸附 氮气置换

中图分类号: TQ 325.14 **文献标识码:** B **文章编号:** 1002-1396(2011)02-0035-04

2008 年, 国内聚丙烯(PP)总产量约 6 500 kt, 其中间歇本体法 PP 装置的总产量约 1 500 kt。与连续法 PP 装置相比, 丙烯单耗高一直是间歇本体法 PP 工艺的弱项。尽管近年来国内间歇本体法 PP 装置普遍推广了膜分离回收 PP 尾气技术^[1], 使丙烯单耗显著下降, 但 2009 年, 国内间歇本体法 PP 装置的丙烯单耗平均水平仍然在 1.035 kg/kg 左右, 而连续法 PP 装置为 1.003~1.020 kg/kg, 两种工艺的丙烯单耗差距为 0.015~0.032 kg/kg, 极大削弱了间歇本体法 PP 工艺的竞争力。按丙烯价格 8 000 元/t 计, 间歇本体法 PP 的生产成本增加了 120~256 元/t, 按我国间歇本体法 PP 产量 1 500 kt/a 计, 仅此一项, 每年经济损失高达 1.80~3.84 亿元。而且, 目前国内间歇本体法 PP 装置操作中, 相当一部分丙烯被直接排入大气, 这不但污染大气环境, 还影响安全生产。理论上, PP 装置的丙烯单耗可达 1 kg/kg, 若把聚合中加入的催化剂和其他助剂计算在内, 丙烯单耗甚至可低于 1 kg/kg。本工作分析了造成间歇本体法 PP 装置丙烯单耗高的原因, 探讨了将间歇本体法 PP 工艺丙烯单耗降至与连续法 PP 工艺相当水平的可能性。

1 间歇本体法 PP 工艺

间歇本体法 PP 工艺包括原料精制、聚合、高压回收、闪蒸和低压回收等单元。

进入装置的液体丙烯先经系列精制反应器, 通过吸附脱除原料中微量杂质后经升压和计量加入聚合釜, 同时交替定量加入催化剂及其他助剂, 维持反应温度 75 ℃, 压力 3.5 MPa(表压), 持续约

4.5 h。聚合后, 将 PP 粉料与未反应的丙烯单体分离, 先高压回收单元回收部分丙烯, 然后在闪蒸和低压回收单元回收剩余丙烯^[2]。近 10 年来, 间歇本体法 PP 装置低压回收单元广泛采用膜分离, 将不凝气进一步分离, 得到的丙烯提浓气返回气柜, 净化氮气(通常称“尾气”)排入火炬系统焚烧。

2 丙烯单耗高的原因

导致丙烯单耗高的原因有很多, 但从具体工艺过程分析, 在精制和聚合单元没有大量的、经常性的丙烯排放, 因此, 丙烯单耗高的主要原因集中在闪蒸釜氮气置换和丙烯尾气回收单元的排放上。

2.1 闪蒸釜氮气置换过程的丙烯损耗

间歇本体法 PP 装置闪蒸釜泄压完成后, 闪蒸釜内究竟存留多少丙烯单体, 目前还没有报道。按闪蒸釜容积 10 m³, 每釜处理 PP 粉料 3.2 t, PP 粉料堆密度 900 kg/m³, 釜压 10 kPa(表压), 釜温 40 ℃计, 闪蒸釜气相空间和颗粒间存留的丙烯单体质量约 11.6 kg, 折合每吨 PP 存留丙烯 3.6 kg。但从装置运行数据看, 闪蒸釜内存留的丙烯量远大于这一数值。根据连续法 PP 装置生产经验, 完成闪蒸进入脱气仓的 PP 粉料中含有质量分数为 1%~2% 的丙烯, 而连续法 PP 工艺中闪蒸釜存留的丙

收稿日期: 2010-11-23; 修回日期: 2011-01-22。

作者简介: 李新, 1961 年生, 1989 年毕业于河北工学院石油炼制专业, 现从事炼油技术管理。联系电话: (0991) 6910969; E-mail: lixinws@petorchina.com.cn。

* 通讯联系人。E-mail: zhanggr1202@163.com; 联系电话: (010) 64322556。

烯小于间歇本体法。由此推算,间歇本体法 PP 装置闪蒸釜内每吨 PP 存留丙烯为 20 kg 左右,甚至更高。

如此大量丙烯单体是以什么形态存留在泄压后的闪蒸釜内呢?合乎逻辑的解释是巨大比表面积的 PP 粉料自身吸附了大量未反应的丙烯单体。

闪蒸釜容积 10 m^3 ,内存 3.2 t 的 PP 粉料,泄放后压力 20 kPa(表压),先抽真空至 -85 kPa (表压),再用氮气充压至 20 kPa(表压),然后静止 30 s。重复操作 3 次,第 1 次抽真空耗时 16 min,第 2 次 6 min,第 3 次 5 min,之后,分析闪蒸釜内气相丙烯的体积分数为 5.6%,而理论计算值为 0.2%。

由实验和理论分析看出,闪蒸釜氮气置换的主要任务不是“置换”,而是“脱附”,只要把吸附在 PP 粉料上的丙烯单体脱附干净,就可将闪蒸釜内气相空间内的丙烯气置换干净;反过来,如果只满足“置换”条件,丙烯分压降低时,吸附在 PP 粉料上的丙烯单体还会逐渐脱附出来,导致“置换”不彻底。现场操作经常出现置换合格的闪蒸釜,放置一段时间后再次取样分析,气体丙烯浓度又超标了。这说明“置换”和“脱附”之间的差异。目前,国内间歇本体法 PP 装置闪蒸釜氮气置换方式都是通过逐步降低丙烯分压,将吸附在 PP 粉料上的丙烯单体脱附出来,最终在氮气置换结束时,使闪蒸釜内丙烯分压小于 1 kPa (绝对压力)[相当于闪蒸釜出料压力 100 kPa (绝对压力)的 1%]时,不再有丙烯单体从 PP 粉料上脱附下来。

与“充氮气加压+泄压”的氮气置换工艺相比,“抽真空+充氮气至微正压”的氮气置换工艺不但消耗更少氮气,而且排出气体的丙烯浓度更高。这意味着,如果将氮气置换过程中排出的气体部分或全部排入气柜,后者带入气柜的氮气量更少,从而更有利于回收。当然,后者的耗时通常比前者多,这需要在真空泵的选型,特别是真空泵的吸气和极限真空方面给予特别的重视。

目前困扰闪蒸釜氮气置换工艺的问题之一是无法将闪蒸釜氮气置换过程排出的气体全部排入气柜回收。排入气柜的混合气体中的大部分丙烯被压缩冷凝后以液体丙烯的形式回收;其中的氮气绝大部分都是从膜分离装置的净化氮气出口排出。而膜分离装置排出净化氮气中的丙烯体积分数为 10%~15%,也就是说,如果将丙烯体积分数低于 10%~15% 的混合气体排入气柜,不但其中的丙烯得不到回收,净化氮气还要额外多带出一部分丙烯。因此,在目前的闪蒸釜氮气置换工艺中,不得不

将置换出的一部分低丙烯浓度气体直排大气。

在间歇本体法 PP 装置中,通常几台闪蒸釜共用一台真空泵,而真空泵的入口和出口通常都有缓冲罐和体积不小的管路系统,完成闪蒸釜内低浓度丙烯气的抽真空后,抽真空系统中会存留大量氮气,这时如果再进行高浓度丙烯气的抽真空,必然会将抽真空系统存留的大量氮气排入气柜;反之,完成闪蒸釜内高浓度丙烯气的抽真空后,抽真空系统中就会存留大量丙烯,这时如果再进行低浓度丙烯气的抽真空,必然会将抽真空系统存留的大量丙烯排入大气。

闪蒸釜氮气置换过程的丙烯损耗是目前间歇本体法 PP 装置中丙烯损耗最大的部分,各生产厂在丙烯单耗方面的差异,很大程度上是由于采用不同的氮气置换工艺造成的。

2.2 丙烯尾气回收单元的丙烯损耗

正常操作情况下,丙烯尾气回收单元的丙烯损耗主要是膜分离装置排出的净化氮气带出的丙烯,而丙烯损耗量的大小主要取决于闪蒸釜排入气柜的氮气量和膜分离装置排出净化氮气中的丙烯体积分数。从闪蒸釜排入气柜的氮气(主要包括聚合釜向闪蒸釜喷料前闪蒸釜内存留的氮气和闪蒸釜氮气置换过程中排入气柜的氮气),除少量溶解在回收丙烯液体中外,其余绝大部分最终都是从净化氮气排出。根据公开报道的国内间歇本体法 PP 装置中膜分离装置的运行数据,膜组件运行初期,净化氮气中的丙烯体积分数为 5%~10%,运行后期净化氮气中的丙烯体积分数为 10%~20%。若按闪蒸釜平均排入气柜的氮气量每吨 PP 为 $10\sim 15\text{ m}^3$,净化氮气的体积分数为 12% 计,膜分离装置排出的净化氮气带出的丙烯质量为 2.5~4.0 kg。

2.3 非常操作造成的丙烯损耗

在闪蒸釜氮气置换过程中,由于存在有无、何时、几次“充氮气加压+泄压”和“抽真空+充氮气至微正压”操作,将排出气体排入气柜还是直排大气,以及哪个釜或哪几个釜需进行氮气置换操作等选项,多数生产厂都未实现全自动程序控制。

在丙烯尾气回收单元,非常操作是指气柜料位过高时,为维持生产必须进行的放空操作。压缩机的进气量主要包括闪蒸釜排入气柜的混合气体和膜分离装置提浓后返回气柜的提浓气两部分,提浓气实际上是在由气柜—压缩机—分液罐—膜分离装置构成的系统中的循环气,返回气柜的提浓气量增大,不但增大压缩和冷却负荷,从而增加能耗;而

且有可能因为循环的提浓气量过大,导致压缩机无法及时将气柜料位抽下来,为了维持生产,必须将不凝气或其他含丙烯的带压气体直排火炬系统,造成丙烯损耗。由于国内不少间歇本体法 PP 装置的膜分离装置都是后加的,压缩机额定进气量富余量不是很大,遇到多台闪蒸釜集中喷料和氮气置换,尤其是再遇到夏季循环水温度比较高时,由此非常操作带出的丙烯量也较大。其实提浓气循环量的大小除了与闪蒸釜排入气柜的气体量和气体浓度有关外,还与提浓气中丙烯体积分数有关。膜分离装置提浓气中丙烯体积分数越高,提浓气的循环量就

越小。从已公开的数据看,膜分离装置提浓气中丙烯体积分数通常比不凝气中高 10 个百分点左右。若以此为基础,对带有膜分离装置的丙烯尾气回收单元进行计算机模拟计算。从表 1 看出,当气柜进料量为 30.00 kmol/h,气柜进料丙烯体积分数为 80%,冷凝压力 2.1 MPa(表压),冷凝温度 30 °C 时,不凝气中丙烯体积分数为 67%。如果不凝气经膜分离装置分离后,尾气丙烯体积分数为 12%,提浓气中丙烯体积分数为 77%,则提浓气循环量 34.55 kmol/h,对于压缩机来说,相当于增加膜分离装置使其进气量增加了 115%。

表 1 带膜分离装置的丙烯尾气回收单元的模拟计算结果

Tab.1 Analogue computation of noncondensable gas recycling with membrane unit

项 目	气柜进料	压缩机进料	压缩机出口	冷凝器出口	液态丙烯	不凝气	提浓气	尾气
气相分率	1.00	1.00	1.00	0.63		1.00	1.00	1.00
温度/°C	35.0	32.3	223.2	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
压力/kPa(绝对压力)	110	105	2 300	2 200	2 200	2 200	105	100
流量/(kmol·h ⁻¹)	30.00	64.55	64.55	64.55	23.71	40.84	34.55	6.29
丙烯体积分数,%	80	78	78	78	98	67	77	12
氮气体积分数,%	20	22	22	22	2	33	23	88

2.4 PP 粉料带出的丙烯损耗

如果 PP 粉料存在吸附的问题,那就存在氮气置换是否脱附彻底的问题,若脱附不彻底,就会有一定量残留的丙烯单体随 PP 粉料带出。残留量的多少不但取决于氮气置换的强度,也与 PP 粉料的结构形态有关。这个问题目前尚未见报道。

3 进一步降低丙烯单耗的设想和实验

3.1 降低丙烯单耗的设想

用变压吸附装置替代膜分离装置回收处理不凝气,得到低丙烯含量的净化氮气直排大气或返回 PP 装置作为置换氮气循环利用,同时得到高丙烯含量的提浓气循环返回气柜,闪蒸釜氮气置换采用连续汽提置换工艺,将置换过程排出的气体全部排入气柜回收处理。这样,正常操作情况下,除了净化氮气和 PP 粉料带出的少量丙烯外,装置基本没有排放的丙烯。

3.2 试验

3.2.1 二次吸附变压吸附工艺

采用常规的变压吸附工艺获得低丙烯含量的净化氮气比较容易,但难以同时得到高丙烯浓度的提浓气,而提浓气丙烯含量低将导致循环的提浓气量增加,最终导致压缩机吸气量、不凝气量增加,严重时可能导致丙烯尾气回收单元因超负荷

而无法正常运行。二次吸附变压吸附工艺较好地解决了这一问题。该工艺将两个吸附器串联吸附,这样在一次吸附未达到吸附穿透时,二次吸附已吸附饱和,这时切换操作,对二次吸附进行再生,将再生过程脱附出来的所有气体都作为脱附气,由于不凝气本身浓度比较高,吸附器空体内残留的氮气也就比较少,从而就可在得到低丙烯含量净化氮气的同时,得到高丙烯含量的提浓气。

根据上述工艺设想建成的变压吸附装置于 2009 年 11 月在 PP 装置投入运行。总体上看,装置基本达到了设计预期,不凝气经装置处理后,得到的净化氮气中丙烯体积分数约 1%,而得到的提浓气平均丙烯体积分数约 85%~87%,理论计算净化氮气带出的丙烯量每吨 PP 小于 1 kg。同时由于净化氮气不再排入火炬系统,而是直排大气,火炬系统回收低压瓦斯的热值得到提升,目前装置运行平稳,存在的一些不足有待停工检修时进一步完善。

3.2.2 闪蒸釜连续汽提置换工艺

对闪蒸釜抽真空氮气置换工艺进行了两种方案的初步试验。

经过“抽真空+充氮气至微正压”试验后,闪蒸釜气体丙烯体积分数达 5.6%。试验结果尽管没有满足闪蒸釜气体丙烯体积分数小于 1% 的要求,但基本证明采用多次“抽真空+充氮气至微正压”

完成氮气置换工艺上是可行的。如果抽真空设备能达到更高的真空度,再适当增加几次“抽真空+充氮气至微正压”操作,闪蒸釜气体中丙烯体积分数是能达到 PP 粉料出料条件的。

另一项试验是连续汽提闪蒸釜工艺试验。将

完成喷料和泄压操作的闪蒸釜抽真空至抽真空压力,然后从闪蒸釜底注入氮气对 PP 粉料床层进行汽提,维持汽提时间,停止抽真空,最后用氮气将闪蒸釜充压至 20 kPa(表压),取样分析闪蒸釜气体丙烯体积分数(见表 2)。

表 2 闪蒸釜连续汽提试验结果

Tab.2 Test results of purging flash kettle continuously with nitrogen

日期	闪蒸釜	抽真空压力/kPa (绝对压力)	氮气汽提时压力/ kPa(绝对压力)	汽提时间/min	估算氮气用量/m ³	置换结束时丙 烯体积分数, %
2010-02-08	6 [#]	18	20	20	12	0.70
2010-02-09	5 [#]	22	25	20	15	1.64
2010-02-10	4 [#]	17	22	20	13	0.74
2010-02-10	7 [#]	21	25	21	16	0.70

尽管表 2 的试验数据还不够充分,但结论是显而易见的,只要进一步降低抽真空压力,或适当延长抽真空汽提时间,就能将闪蒸釜一次置换达标。与其他氮气置换工艺相比,连续汽提工艺消耗的氮气更少,这就有可能将置换过程的全部气体排入气柜,而不至于将过多氮气带入气柜。

4 结语

闪蒸釜氮气置换采用连续汽提置换工艺可将置换过程排出的气体全部排入气柜回收处理,同时用变压吸附装置替代膜分离装置回收处理不凝气,得到低丙烯含量的净化氮气直排大气或返回 PP 装置作为置换氮气循环利用,同时得到高丙烯

含量的提浓气循环返回气柜。该工艺设想在技术上是可行的。如果完整地实现上述工艺,装置内所有有组织排放的丙烯气都能回收处理,这可使间歇本体法 PP 装置每吨 PP 的丙烯单耗低于 1.010 kg,达到与连续法 PP 工艺丙烯单耗相当的水平。

5 参考文献

- [1] 曹光明. 间歇式本体聚丙烯装置丙烯单耗高的原因及对策[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(6): 60-61.
- [2] 朱建平. 间歇式液相本体法聚丙烯生产工艺的优化[D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [3] 董兆萍. 膜分离技术在不凝气中回收丙烯的应用[J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(2): 34-36.

(编辑: 吴雅荣)

Study on technology of lowering propylene consumption in a batch bulk PP plant

Li Xin, Zhang Guorui

(1. Xinjiang Xinfeng Co. Ltd, Urumqi 830019, China;

2. Beijing Sino Hypro Petrochemical Technology Development LLC, Beijing 100016, China)

Abstract: The authors analyzed the reason for high propylene monomer consumption in a batch bulk polypropylene(PP) plant, and proposed an innovation for recovering noncondensable gas with pressure swing adsorption(PSA) and purging the gas displaced by continuously stripping nitrogen in the flash kettle into the gas holder. The trial operation proves that the continuously stripping process can put the replaced gas into the gas holder for recycling completely. The average content of propylene in purified nitrogen after PSA is approximately 1%. The propylene monomer consumption per ton of PP is expected to be lower than 1.010 kg with using the technology in the batch bulk PP plant.

Key words: polypropylene; monomer consumption; pressure swing adsorption; nitrogen replacement