

丁辛醇尾气中丙烷丙烯进行分离回收的技术总结

吴秀艳

(江苏华昌化工股份有限公司)

摘要: 简述了华昌新材料科技有限公司丁辛醇尾气回收装置的基本情况,介绍了采用丁醛作为吸收剂回收丁辛醇尾气中丙烷、丙烯的工艺技术应用情况。对装置投用后取得的经济效益进行了分析,并结合装置自开工至今存在的问题进行了简单介绍。

关键词: 丁辛醇尾气; 分离回收; 丙烷; 丙烯; 经济效益

前言

华昌新材料科技公司扩建年产 25 万吨丁辛醇项目,在羰基合成反应系统中为了防止丙烷等惰性组分的累积,保持系统压力恒定,需要有一部分气体从系统的循环回路中连续排放。驰放气的气体组成有 CH_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (混合丁醛)、 H_2 、 CO 等,其中 C_3H_6 、 C_3H_8 含量在 40mol% 以上;在丁醛分离和产品稳定过程中也会产生大量含有 C_3H_6 、 C_3H_8 和 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (混合丁醛) 的尾气。

丙烯、丙烷和混合丁醛等组分为重要的化工原料,如果将这部分尾气按原规划送去焚烧副产蒸汽,不仅浪费了大量的化工原料,而且污染了环境,因此实施丙烷丙烯分离回收综合利用技术改造项目,对丁辛醇项目尾气中的丙烷、丙烯、混合丁醛进行回收利用。

1 回收丙烷丙烯的生产方法与工艺路线简介

丁辛醇尾气中的丙烷、丙烯等组分采用低温吸收、降压升温解吸、分段精馏工艺技术分离回收。

尾气回收系统由吸收、解吸、脱重和丙烷丙烯分离等工艺过程组成。采用丁醛作吸收剂,吸收塔釜出来的吸收剂与丙烷、丙烯组分一起进入解吸塔解吸分离,解吸后的吸收剂丁醛可以循环利用。从解吸塔顶分离出来的丙烷、丙烯进入丙烯精馏塔分离出产品丙烷和丙烯。为防止丁醛聚合形成的重组分累积,还设置了一个脱重塔脱除丁醛中的重组分。回收的丙烯进入丙烯球罐、丁醛回到稳定丁醛罐,均回用于丁辛醇主装置;丙烷作为产品外售;重组分(也统称混合丁辛醇)回到燃料液罐外售。经回收处理后的尾气从吸收塔顶排放送火炬气管网,亦可送燃料气管网。

此方法中通过一种喷油螺杆压缩机,将丁辛醇装置来的三股低压尾气进行加压,

加压同时进行升温，将尾气中少量液态丁醛气化，实现压缩机油与丁醛的分离。

丙烷、丙烯分离回收工艺流程简图见图 1。

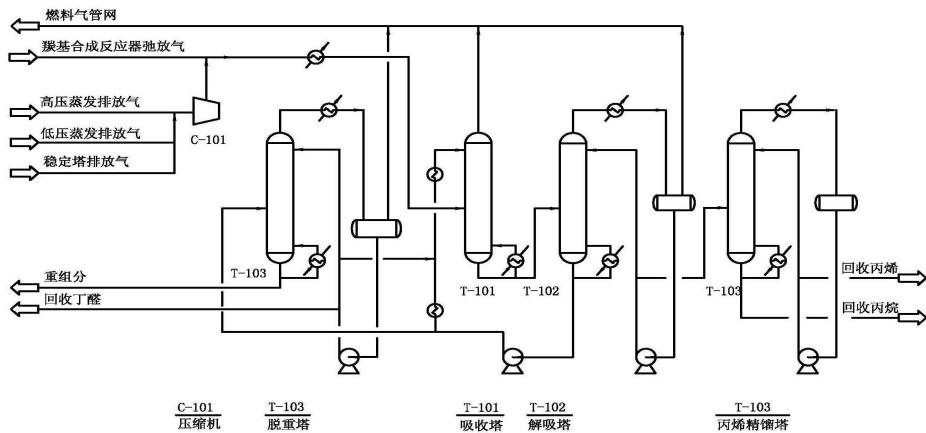


图 1 丙烷、丙烯分离回收工艺流程简图

2 丙烷、丙烯分离回收的设计条件

本回收系统按处理尾气流量 1820kg/h 设计，并适应尾气流量在 70~110% 的变化要求。进入系统的丁辛醇尾气组成见表 1，回收系统的设计保证值见表 2。

表 1 丁辛醇尾气条件一览表

尾气名称	羰基合成反应器顶部放空气	丙烯吸收塔	低压尾气	稳定塔放空气
流量 (kg/h)	848	143	230	600
压力 (MPa(G))	1.7	0.7	0.07	0.36
温度 (°C)	42	42	42	42
组成(%)				
CH ₄	6.09	7.4	0.6	0.27
C ₃ H ₈	17.89	40.6	40.87	14.62
C ₃ H ₆	41.13	34.28	43.48	53.24
混合丁醛	6.57	1.49	6.38	2.87
N ₂ +Ar	6.6	9.04	3.09	4.65
H ₂	17.86	4.54	0.14	5.68
CO ₂	0.04	0.03	0.02	0.04
CO	4.64	0.23	0.79	18.52

表 2 回收系统性能设计保证值

产品	回收率
丙烯	$\geq 85\%$
丙烷	$\geq 85\%$

3 丙烷、丙烯分离回收的实施效果

装置自 2015 年 11 月 30 日投用, 进行试生产, 投料负荷为 80%。自 2015 年 12 月 9 日~2016 年 2 月 10 日, 系统连续运行时间 1536 小时, 分别对吸收塔吸收率、各分离回收产品的产能及组分含量进行跟踪考核, 试生产期间运行情况如下。

(1) 吸收塔吸收效果见统计表 3。

表 3 吸收塔吸收效果统计表

运行时段	连续运行时间 (h)	丁辛醇尾气排放量 (t)	吸收塔塔顶气体排放量 (t)	吸收塔吸收率 (%)
2015-12-9 至 2016-1-8	720	507.6	40.1	92.1
2016-1-8 至 2016-2-10	816	575.28	44.87	92.2

上表可看出, 吸收塔吸收率始终在 90% 以上, 吸收塔吸收效果可以。

(2) 丙烯和丙烷的产能、产量见统计表 4。

表 4 丙烯精馏塔分离回收丙烷、丙烯产量统计表

运行时段	连续运行时间 (h)	丙烷产量 (t)	丙烷含量 (%)	丙烯产量 (t)	丙烯含量 (%)
2015-12-9 至 2016-1-8	720	114.95	99.7	269.23	95.4
2016-1-8 至 2016-2-10	816	130.58	99.8	306.17	95.5

上表中可看出, 丙烷主含量 99% 以上, 产品质量达到国标质量要求; 丙烯主含量 95% 以上, 符合丁辛醇装置生产用原料规格要求。

(3) 混合丁醛、重组分的产能见统计表 5。

表 5 混合丁醛、重组分的产量统计表

运行时段	连续运行时间 (h)	混醛产量 (t)	重组分产量 (t)
2015-12-9 至	720	72.12	3.98
2016-01-8 至	816	82.54	4.39

因设计条件与实际丁辛醇排放尾气的运行条件出入较大，尤其丙烷和丙烯在各股排放气中的含量偏差较大，故丙烷与丙烯的回收量不作考核。

该装置回收丙烯的浓度在 95%以上，回收丙烷的浓度在 99%以上，丙烷产品质量除满足装置技术性能要求的同时达到 GB11174-2011 的要求，丙烯产品质量满足丁辛醇装置用丙烯原料规格，并同时回收到混醛和混合丁辛醇产品，回用于丁辛醇主装置。

4 装置经济效果分析

本装置投用后在 2016 年度 1 月~10 月期间，回收产品的产量及市场价格见表 6。

表 6 产品产量及市场价格一览表

回收产品名称	1~10 月份总产量 (吨)	平均采购/销售价格 (元)
丙烯	1171.11	5922
丙烷	2869.58	2719
丁醛	450	4439 元 (不含税)
混合丁辛醇	390	1874

2016 年度 1 月~10 月丙烷、丙烯分离回收装置的生产消耗情况见表 7。

表 7 生产消耗情况一览表

	单位消耗	单价
蒸汽	110 吨/天	110 元/吨
电力	11500kwh/天	0.7 元/kwh

丙烷、丙烯回收装置每月固定资产折旧 10.5717 万元。

2016 年 1 月~10 月获得利润为：

$(1171.11 \times 5922 + 2869.58 \times 2719 + 450 \times 4439 \times 1.17 + 390 \times 1874) - (110 \times 110 \times 300 + 1150 \times 0.7 \times 300 + 105717 \times 10) = 10703524.94 \text{ 元} = 1070.35 \text{ 万元}$ ，即平均每月利润 107.035 万元。

本项目实际总投资约 2200 万元，投资回收期为 $2200 / 107.035 = 20.55$ 月，即投用 21 个月可收回全部投资。

5 丙烷丙烯分离回收技术的特点

(1) 吸收剂采用稳定丁醛，开车初期由丁辛醇装置供给，装置运行后尾气中的丁醛在系统内累积，丁醛经脱除重组分后不断返回丁辛醇主装置回用。

(2) 工艺流程简单、可靠，四股尾气分别设置自动切断阀，不正常状态下自动切断进料，排入火炬系统，不影响前工段丁辛醇主装置合成反应的操作和产品性能。

(3) 丙烯、丙烷、混合丁醛回收率高，产品纯度高，丙烯、混合丁醛回用于丁辛醇主装置，丙烷为液相可以直接作为产品出售，重组分作为废液燃料外售，经济效益明显。

(4) 操作弹性大，完全适应丁辛醇尾气流量及组成(C_3 及 N_2 、 CH_4)的变化。

(5) 低压尾气在进入压缩机之前虽然设置了尾气冷凝器和分离器进行尾气的冷凝分离，但尾气中丁醛不能完全在此阶段分离出去，尾气与压缩机润滑油系统接触，其中的丁醛会破坏润滑油性能，造成压缩机运行不正常甚至停机。利用压缩机油与丁醛分离的控制方法，延长了压缩机润滑油的使用周期。

(6) 压缩机故障仅影响三股低压尾气的回用，装置无需停车，羧基合成反应气仍可正常回收分离。

(7) 装置自备冷冻机组为关键设备，一旦冷冻机组故障，则全系统自动联锁停车。

6 存在问题和拟解决措施

丙烷、丙烯精馏塔的稳定性直接影响到丙烷、丙烯的产量和质量。在生产实际中由于精馏塔再沸器使用0.2MPa蒸汽热源，蒸汽冷凝液无法排放至冷凝液系统，开车初期便一直就地排放。后虽经过改造使用增压泵泵送至冷凝液系统，但由于冷凝液温度低于40℃，造成冷凝液汇入点产生水锤现象，冷凝液管道产生振动，对管道安全运行造成危害。拟将此冷凝液单独一路送往就近的丁辛醇循环水站作为补水用。

7 结论

该套装置有效回收了丁辛醇尾气中的丙烯、丙烷和混合丁醛等组分，既符合国家节能减排政策，又能降低丁辛醇装置的生产成本，增强丁辛醇产品的市场竞争力，经济效益和社会效益明显。