

Unipol 聚乙烯装置“膜分离+深冷”回收技术原理浅析

姜南

广西石化公司, 广西 钦州 535008

摘要: 本研究对 UNIPOL 气相聚乙烯装置排放气回收系统进行了概述, 并对其普遍应用的“膜分离+深冷”组合技术原理进行了深入探讨。本研究全面地从多个角度阐释了该回收技术的原理, 并通过实例对比分析了技术应用前后的数据差异。研究显示, 国内某装置采用该技术后, 单位产品能耗下降了 4.39kg/t, 异戊烷消耗量减少了 1.15kg/t, 能耗亦降低至 2.28kgoil/t, 从而实现了绿色低碳的生产目标。该研究对类似 UNIPOL 气相聚乙烯装置的膜分离深冷单元操作具有显著的指导价值。

关键词: 聚乙烯; 膜分离; 节流膨胀; 深冷回收; 异戊烷

Unipol 聚乙烯装置采用 Unipol 低压气相聚乙烯生产工艺。该工艺以乙烯作为主要单体, 1-丁烯或 1-己烯作为共聚单体, 并利用氢气作为分子量调节剂, 异戊烷作为诱导冷凝剂, 从而能够生产出高、中、低密度的聚乙烯产品^[1]。如图 1 所示, Unipol 聚乙烯工艺流程中, 反应生成的粉末状聚乙烯树脂及少量反应气体通过产品排料系统排入产品脱气仓。在产品脱气仓内, 经过低压闪蒸和氮气吹扫处理后, 物料进入造粒系统。而产品脱气仓顶部排出的气体, 通常被称为排放气, 其中包含氮气、乙烯、共聚单体、异戊烷、氢气等主要原料, 以及伴随原料进入反应系统或在反应系统中

生成的甲烷、乙烷、丁烷等惰性烷烃。在 Unipol 原始工艺包中, 这部分排放气通过“压缩+冷凝”的方法回收其中的大部分重组分, 包括共聚单体、异戊烷、丁烷等。然而, 剩余的氮气、乙烯等组分及部分未被回收的重组分最终排入火炬, 这部分气体通常被称为尾气, 导致了资源的浪费^[2-4]。

鉴于上述情况, 国内众多装置开始探索尾气回收的有效方法, 主要技术包括变压吸附、膜分离、深冷分离、油吸收等。目前, Unipol 聚乙烯装置普遍采用的尾气回收方案为膜分离与深冷分离技术的组合方式^[5]。

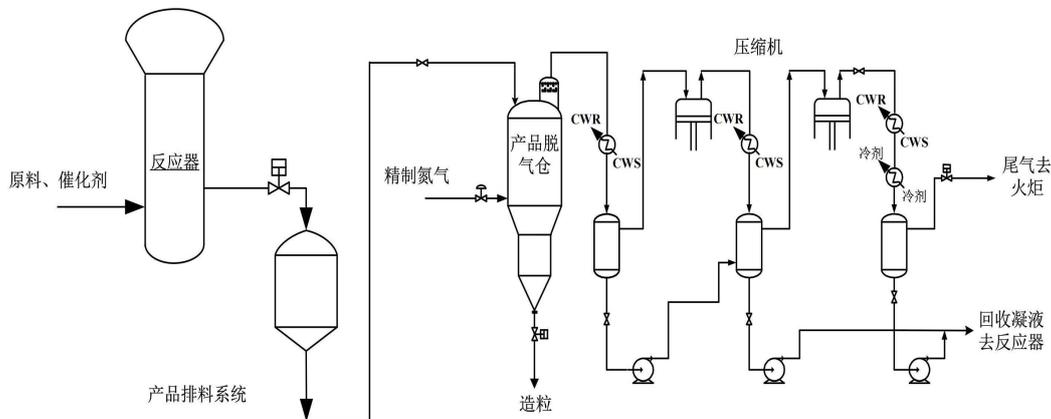


图 1 Unipol 聚乙烯装置排放气回收系统简图

1 尾气回收原理

1.1 尾气回收技术简述

如图 2 所示为膜分离+深冷分离组合技术

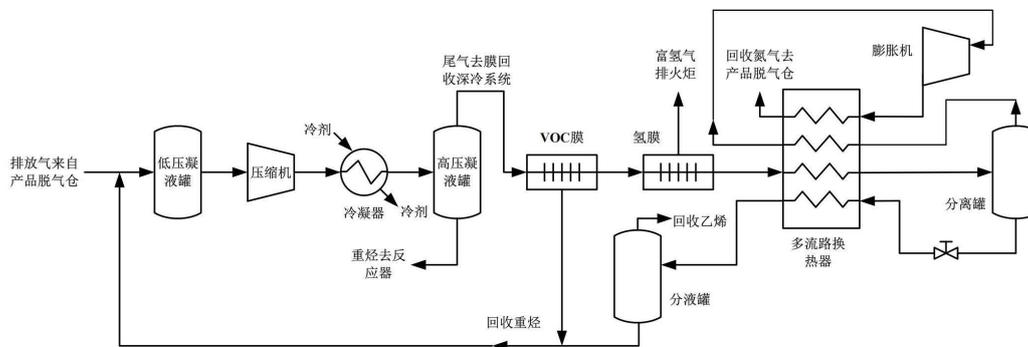


图 2 膜分离+深冷分离组合技术的流程简图

1.2 “膜分离+深冷”技术尾气回收单元流程描述

1.2.1 膜分离撬块流程描述

原料气首先进入膜分离撬块，经过膜前加热器，确保原料气中无液滴存在，加热后进入有机蒸汽膜，经过有机蒸汽膜后，物流被分成两股：一股为低压富烃渗透气，返回低压凝液罐入口；另一股为贫烃物流进入氢气分离膜，该物流再次分成两股：一股为低压富氢物流，排放到火炬；另一股为贫氢物流，进入到深冷分离区块。

1.2.2 深冷分离撬块流程描述

在深冷分离撬块中，物流首先流入多流路换热器与其它物流进行热交换，温度逐步降低，导致部分重烃冷凝，形成气液混合物并进入分离罐。液态烃在分离罐中得到积累，并通过液位控制阀控制外送流量实现液位稳定。同时液位控制阀也起到节流阀的作用，液态烃经过节流阀得到节流减压，温度进一步降低后返回至多流路换热器回收冷量，部分液态烃气化，形成气液混合物后进入分液罐，在分液罐中实现气液分离。分离罐顶部的富乙烯气体返回上游装置；而罐底的富丁烯、异戊烷物流再次经过节流阀减压降温后与有机蒸汽膜分离

的流程简图，该单元主要由两个撬块组成，膜分离撬块和深冷撬块。回收单元原料气来自高压凝液罐顶部排放的尾气，该尾气在未设置回收单元时排向火炬。

出的富烃物流混合，形成回收富烃物流，返回低压凝液罐入口^[6]。分离罐顶部的不凝气进入多流路换热器进行复热，确保无液体夹带进入膨胀机，导致膨胀机转子损伤，同时也可回收部分冷量。不凝气进入膨胀机进行膨胀制冷。膨胀后的低温气体再次进入多流路换热器进行复热处理以回收冷量，最终经过膨胀机的制动端风机，温度上升，转化为常温气体，作为回收氮气输送到产品脱气仓，实现循环利用。

通过上述流程后，最终实现富烃物流、富乙烯物流、回收氮气、富氢物流的分离。

1.3 膜分离撬块原理

膜分离通常分为两级，第一级为有机蒸汽膜，第二级为氢气分离膜。两种膜均利用了气体在膜两侧的分压差作为推动力，但机理又有所不同，下面展开分析。

1.3.1 有机蒸汽膜原理

有机蒸汽膜分离过程的主要驱动力为膜两侧气体组分的分压差。在包含有机蒸汽及其他气体（如氮气等）的混合体系中，由于膜两侧分压差的存在，气体分子会从分压较高的区域向分压较低的区域迁移。这一现象与水由高处向低处流动的原理相似，分压差即为气体分子跨膜运动的驱动力。整个分离过程的机理可

细分为溶解、扩散和解析三个阶段。

溶解阶段：当含有有机蒸汽的混合气体与膜接触时，气体分子在膜表面发生溶解。不同气体在膜材料中的溶解度存在差异。

扩散阶段：在溶解阶段，由于大量气体分子在膜表面的溶解，导致了局部高浓度区域的形成。相对地，膜的另一侧则呈现较低的浓度，从而促使气体分子从高浓度区域（溶解侧）向低浓度区域（膜的对侧）自发扩散。扩散速率受气体分子的尺寸、形状以及膜的结构性质等因素的影响。一般而言，分子尺寸较小、结构简单的分子，在膜内的扩散速率较快。然而，在有机蒸汽膜分离过程中，尽管有机蒸汽分子尺寸较大，但由于所采用的膜材料对其具有较高的溶解度（类似于相似相溶原理），使得它们的扩散速度虽然不及小分子，但由于溶解量充足，因此仍能实现大量扩散。

解析阶段：气体分子在扩散至膜的另一侧后，从该侧的膜表面解析出来，从而完成跨膜过程。解析过程是溶解过程的逆过程，也是一个平衡过程。此过程使得有机蒸汽与其他气体得以有效分离。

1.3.2 氢气分离膜原理

氢气分离膜的分离机理与有机蒸汽膜的主要差异体现在其不依赖于溶解机理。氢气分离膜采用一种对氢气具有选择性透过性的高分子材料，该材料具备微孔结构，能够允许氢气等小分子通过，同时阻挡大分子物质，进而完成分离过程。简而言之，氢气分离膜主要依据“分子尺寸较小、结构简单，在膜内的扩散速率较快”的原理，实现氢气的分离。

氢气分离膜的功能主要体现在两个方面：首先，它能够防止氢气的无序排放，通过将回收的氮气回输至工艺系统，从而避免氢气在系统内的累积。其次，在低压分离罐液相节流阀处，系统温度约为 -60°C 时，氢气的焦耳-汤姆逊系数为负值，导致经过节流膨胀后的系统温度上升，这可能对重烃的回收和乙烯的分离产

生影响^[7]。然而，在氢气含量极低的情况下，温度的微小升高可以忽略不计。在国内，部分装置并未配置氢气分离膜，而是选择不将回收的氮气回输至工艺系统以供再利用。在这种情况下，由于氮气不被回收，氢气不会在回收氮气物流中累积，因此这种做法也是可行的。

1.4 深冷撬块原理

深冷撬块主要由多流路换热器、透平膨胀机、分离罐及相关仪表阀门组成。深冷撬块的冷量主要由透平膨胀机和分离罐底部的节流阀产生，这些冷量在多流路换热器中得到释放，将经过膜分离撬块后的气体温度降低至所需温度，进一步冷凝分离重烃以及将乙烯和氮气分离，分离出的重烃经过节流膨胀后返回多流路换热器回收冷量，最终与有机蒸汽膜分离出的重烃汇合后返回工艺系统低压凝液罐入口实现再利用。

1.4.1 透平膨胀机制冷原理

由于透平膨胀机中气体的膨胀过程是在极短的时间内完成的，相较于气体与外界进行热量交换所需的时间可以忽略不计。因此，透平膨胀机可视为绝热膨胀过程，即气体膨胀对外做功，没有热量交换。根据热力学第一定律，气体膨胀对外做功，内能降低，因此温度降低。从微观层面讲，温度反映了分子热运动的剧烈程度，与分子的平均动能有关。当气体推动叶轮做功时，分子的一部分动能用于对外做功，使得分子的平均动能减小，温度降低^[8]。

1.4.2 节流膨胀制冷原理

当实际气体在一定条件下进行绝热节流膨胀时，其温度会发生变化，这种现象称为焦耳-汤姆逊效应^[9]。对于大多数气体，在常温常压或节流膨胀操作温度下，节流膨胀会使气体温度降低，这一特性是节流膨胀制冷的基础。节流膨胀制冷中，制冷剂流体通过节流装置时，过程快速且无明显热传导，可以近似看作与外界没有热量交换，视为绝热过程。当节流前制冷剂为液体，节流后闪蒸成气-液混合

物时，一部分液体在绝热节流过程中转变为蒸汽。因转变所需热量不能来自外界，只能来自制冷剂本身，因而制冷剂流出时温度降低^[10]。

1.4.3 绝热膨胀与节流膨胀制冷能力的区别

绝热膨胀过程为等熵过程，节流膨胀过程为等焓过程。根据压焓图（P-H）可以得出结论，在相同的压降下，等熵过程比等焓过程体系温度降低更多^[11-12]。因此透平膨胀机的制冷

能力要高于节流膨胀阀。

2 具体实施效果

在某国内 Unipol 聚乙烯装置排放气回收系统中，采用了“膜分离+深冷”组合技术。在生产含有 1-丁烯作为共聚单体的低密度聚乙烯牌号产品过程中，进行了为期 72 小时的连续标定。随后，对所收集的数据进行了平均处理，相关结果详见表 1：

表 1 某 Unipol 聚乙烯装置标定数据

物流名称	原料气	富烃物流	回收氮气	富乙烯物流	尾气排火炬
	体积百分比 vol %				
氢气	1.82 %	1.84 %	1.67 %	0.01 %	3.42 %
甲烷	0.81 %	1.07 %	0.80 %	0.53 %	0.74 %
氮气	80.38 %	45.13 %	93.71 %	4.29 %	91.08 %
乙烯	12.58 %	30.19 %	3.62 %	81.39 %	4.50 %
乙烷	1.32 %	3.09 %	0.19 %	9.75 %	0.19 %
丁烯	1.25 %	7.07 %	0.00 %	2.60 %	0.03 %
丁烷	0.29 %	1.61 %	0.00 %	0.77 %	0.01 %
异戊烷	1.54 %	10.00 %	0.00 %	0.66 %	0.03 %

基于上述数据，通过计算可得出丁烯的回收率为 99.6%，异戊烷的回收率为 99.7%，乙烯的回收率为 94.8%，氮气的回收率为 82.6%。聚乙烯单耗下降至 2.63kg/t，若进一步减少返回上游装置的富乙烯物流中乙烯、丁烯核的含量，单耗可降低至 4.39kg/t。异戊烷的消耗量亦降低 1.15kg/t。此外，由于回收氮气，能耗得以减少 2.28kgoil/t。

3 结论

随着行业对绿色发展和资源高效利用的重视程度不断提高，“膜分离 + 深冷”技术在 Unipol 聚乙烯装置中的应用前景将更为广阔。未来，有望通过进一步优化工艺参数、改

进设备性能，持续提升该技术的回收效率和节能效果，为聚乙烯产业的可持续发展注入更强劲动力，推动行业向绿色、低碳、循环的方向加速迈进。在 Unipol 气相聚乙烯工艺中，采用“膜分离+深冷”技术对丁烯、异戊烷、氮气、乙烯进行高效回收。该技术实现了丁烯、异戊烷、乙烯的回收率超过 90%，以及氮气的回收率超过 80%。此外，该技术未增加额外动力需求，显著降低了单位产品能耗和异戊烷消耗，促进了低碳排放和绿色生产。这与国家政策和习近平总书记关于“绿色发展是高质量发展的基础，新质生产力本质上是绿色生产力”的重要指导思想相契合，展现了该技术在经济和环境效益方面的显著优势。

参考文献

- [1]刘松岩, 王景良, 郭常辉. 聚乙烯单丝专用树脂 DGDA-6094 的生产与应用[J]. 炼油与化工, 2013, 24(06):30-32.
- [2]邵礼宾, 周仕杰. 聚乙烯排放气回收技术研究[J]. 石化技术, 2018, 25(08):1-3.
- [3]王喆, 于国滨, 刘兴旺. 膜分离回收系统在全密度聚乙烯装置上的应用[J]. 合成树脂及塑料,

2017, 343(3): 77-79.

- [4] 安东玲, 马军鹏, 徐海波. 聚乙烯装置排放气回收增效技术研究[J]. 化工管理, 2016, 26: 185-186.
- [5] 李志光, 张邦文. 气相法聚乙烯排放气回收技术分析与研究[J]. 山东化工, 2016, 45(11): 159-162.
- [6] 张洋, 崔玉, 苏国东. LLDPE 装置排放尾气回收节能改造[J]. 山东化工, 2017, 46(08): 98-99.
- [7] 陈则韶. 高等工程热力学[M]. 第二版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2014: 435.
- [8] 田国庆. 制冷原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 1-2.
- [9] 沈维道, 童钧耕. 工程热力学[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 175.
- [10] 吴业正. 制冷原理及设备[M]. 第四版. 西安: 西安交通大学出版社, 2015: 8-9.
- [11] 廉乐明, 谭羽非, 吴家正. 工程热力学[M]. 第五版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2007: 288-290.
- [12] 郑贤德. 制冷原理与装置[M]. 第二版. 北京: 机械工业出版社, 2011: 7.

作者简介: 姜南(1987—), 男, 大学本科, 学士学位、高级工程师, 主要从事聚乙烯生产运行, 工艺管理, 设计管理工作。