

中化泉州石化三苯油气回收装置介绍

张 瑜（中化泉州石化有限公司，福建 泉州 362000）

摘 要：近年来，我国为进一步改善环境空气质量，打好蓝天保卫战，加强 VOC 污染防治工作力度。先后出台了《石油化学工业污染物排放标准》等国家标准、重点省市地方标准及石化行业内控指标，明确苯、甲苯、二甲苯及非甲烷总烃排放指标。本文介绍了中化泉州石化三苯油气回收设施情况，为行业内的同类装置提供借鉴经验。

关键词：油气回收；苯；甲苯；二甲苯；VOC 治理

1 VOC 油气回收设施处理方案

目前我国主要的 VOC 综合治理技术有：冷凝法、吸收法、吸附法、膜分离法、深度氧化法（催化氧化、蓄热氧化）及直接燃烧法等，辅助工艺有废气浓缩、碱洗脱臭等；每种单一的回收工艺都有各自的优缺点，而且不同方式对不同浓度的油气吸收各有优势，因此在选择上需要根据废气的组分浓度等使用不同工艺相结合的路线。VOC 油气回收设施工艺技术简介：

1.1 吸收法

吸收法油气回收工艺是利用有机组分和空气在吸收剂中溶解度的差异将有机组分用吸收剂吸收下来，从而实现与空气分离并回收的工艺方法。在吸收法流程中，油气自下而上经过吸收塔的过程中与从塔顶进入的吸收剂在塔板或填料上逆流接触，油气中的有机组分被吸收剂吸收，经过吸收后的尾气从吸收塔顶直接排入大气，吸收了有机组分后的富吸收剂则随后被解吸处理，解吸过程通常采用真空解吸，解吸出来的有机组分接着在另一个再吸收塔内被来自外部系统的循环汽油吸收，最后吸收了有机组分的富汽油返回外部系统储罐。

优点是运行能耗低，操作简单，缺点是需使用到吸收液，适用于高浓度大气量的工况。

1.2 膜分离法

膜分离是以选择性透过膜为分离介质，在外力推动下对混合物进行分离、提纯、浓缩的一种分离技术。膜分离技术的基础就是使用对有机物具有渗透选择性的聚合物复合膜。该膜对有机蒸气较空气更易于渗透 10~100 倍。当废气与膜材料表面接触时，有机物可以透过膜，从废气中分离出来。为保证过程的进行，在膜的进料侧使用压缩机或渗透侧使用真空泵，使膜的两侧形成压力差，达到膜渗透所需的推动力。

膜分离法的基本原理是利用特殊材料制成的聚合物分离膜对不同气体分子渗透能力不同的特性，选择性地使一些渗透速率快的气体分子透过分离膜而阻止另一些渗透速率慢气体分子透过，从而实现不同组分气体的分离。在膜分离流程中，油气先被压缩机压缩，压缩后的油气随后进入吸收塔，在吸收塔压力下部分烃类组分被汽油吸收，经过吸收塔吸收后从塔顶排出的未被吸收的油气进入膜分离器分离，有机组分为透过相，空气为滞

留相，透过相的提浓油气经真空泵抽真空升压后，循环返回压缩机入口，形成富气循环，而滞留相作为处理后的清洁尾气直排大气。

膜分离技术用于回收汽油油气兴起于 90 年代，国外的研究和应用大多集中在加油站地下油罐排出气体的油气回收，在回收炼厂和油库等油气方面应用不是很普遍。其原因主要有以下几方面：一是要达到比较低的尾气排放浓度时，单级膜的难度较大；二是装置压缩机的入口直接与进装置油气线相连，由于油气装车过程油气量的不均衡性，油气回收装置的压缩机、真空泵、贫富吸收汽油泵等需要频繁启停，且多数时间是低负荷运行；三是膜分离装置的投资、运行费用和维护费用相对较高。适用于低浓度、大气量的工况，净化效率高，操作方便，但膜有使用寿命，需更换成本略高。

1.3 吸附法

吸附法油气回收装置的基本工艺原理是利用吸附剂对油气中的苯类组分和空气的吸附亲和力不同而将苯类组分与空气分离，然后对吸附剂进行再生，将吸附在吸附剂上的苯类组分脱附下来并回收。

在吸附法油气回收装置内，有两个内部装填着吸附剂、可以相互切换操作的吸附罐，当充装过程产生的油气穿过处于吸附状态的吸附罐时，具有巨大比表面积的吸附剂将其中的苯类组分吸附下来，油气中几乎不被吸附的空气则穿过吸附剂床层排入大气，当吸附剂达到或接近饱和吸附时，将吸附罐切换至再生操作状态。再生的方法是采用真空和真空清洗相结合的再生方式，通过降低吸附罐压力，将吸附剂上吸附的苯类组分从吸附剂表面脱附下来，产生油气浓度高于进装置油气浓度的脱附气。经过真空泵升压后的脱附气最后在吸收塔内被循环油吸收，最终与循环油一起返回储罐。

适用于净化效率高，适用于低浓度、大气量的工况，缺点是吸附剂需要再生和定期更换，吸附剂需回收处理。

从计算机逻辑控制技术在工业领域应用普及之后，吸附法复杂的时序控制变得十分容易，吸附法油气回收的优势凸显出来。

1.4 冷凝法

冷凝是利用有机物在不同温度下饱和蒸汽压不同的原理，通过降低油气温度，使得有机化合物的饱和蒸汽

压随之降低,进而从油气中液化分离出来。可用于针对中高浓度低气量的油气进行多级冷凝处理,但缺点是能耗相对高。

1.5 直接燃烧法

直接燃烧法是投加辅助燃料与废气一起送入焚烧炉燃烧,直接焚烧工艺成熟,控制一定的温度条件下污染物去除效率高,焚烧彻底。净化效率高,适用于中低浓度、大气量的工况,但存在爆炸危险风险。

1.6 催化氧化法

催化氧化法是在直接燃烧法的基础上加入重金属催化剂(铂钯等),大大降低废气的反应活化能,使其在较低温度(400℃)下就能完全燃烧。净化效率高,适用于低浓度、大气量的工况,但操作温度较高约400℃左右,与甲类装置安全距离 $\geq 35\text{m}$,产生温室气体,催化剂使用寿命1~3年。根据以上一些主流方案对比,可以发现单一的处理技术对不同种类、不同浓度的挥发性有机气体废气一般情况是不满足的,故需采用各种技术相结合的方式在不同的工况下对VOC进行治理。

针对本项目中苯、甲苯、混合二甲苯、芳烃抽提原料储罐外排废气浓度偏高、流量偏大的特点并考虑大小呼吸及罐区运行安全性等问题,本项目采用:“冷凝+吸收+吸附”组合工艺技术路线,是基于清华大学的自有知识产权,以碳纳米吸附剂为三苯罐区油气的主要处理材料。主要的工艺流程为:油气经压缩机增压→经一级吸收装置至二级吸附装置交替进行低温吸附-高温脱附过程→脱附后的芳烃经冷凝器收集送入芳烃罐回收→脱附后不易冷凝的 $\text{C}_4\text{-C}_5$ 烃进入固碳塔进行催化碳化处理→二级吸附塔与固碳塔的尾气混合后,排放达标。

根据中石化石油化工储运《罐区VOC治理项目油气连通工艺实施方案及安全措施指导意见》罐区内储罐增设油气收集支管,汇集到一条总管上引至油气回收装置入口处。罐顶油气回收管道依次布置单呼阀、防爆型阻火器、压力连锁阀,同时设定罐顶氮封阀组压力,避免设定压力交集,产生不必要的氮气损耗。

储罐在产品进罐和昼夜温差影响下产生的有机蒸汽由用户收集到油气总管,随着油气总管中的有机蒸汽不断收集,其油气压力不断升高,油气压力达到油气总管上面的差压变送器设定值时,压力传感器就连锁启动油气回收设施。当气相总管内油气的压力下降到设定值时,油气回收设施停止工作。

考虑到收集的油气具有低压头与强调安全的特性。因此,首先需要将汇集的油气进行增压,将收集油气压缩后,具有0.1~0.2MPa压头,以便适应后面吸附与脱附流程。同时,增压后,使得气速变慢,吸附时间增加,对于吸附有利。且增压操作,也使得处理油气的操作弹性增加。油气经加压后温度将上升,故在压缩机出口设置换热器,通过冷却水间接换热,将油气温度降至25~30℃。

先利用特定的液体吸收剂吸收尾气中的油气,设置

吸收塔,通过冷却介质间接换热,将吸收塔中的温度保持在10~15℃,尾气中的大部分芳烃(苯,甲苯,二甲苯)溶解于吸收剂中。

考虑到油气主要是氮气与烃的混合物,采用高效的冷却吸附塔,通过冷却介质间接换热,将冷却吸附塔中的温度保持在10~15℃,使得 C_4^+ 烃(即 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 烃)在吸附剂上冷凝。如果冷却吸附塔底有芳烃冷凝液,直接送入混合芳烃罐。通过优化床层结构与控制吸附剂的空速,使得油气中的芳烃含量在此处实现达标控制。

设置两台功能完全相同的A塔、两台B塔,当一台吸附饱和后,切换为另一台进行吸附。将蒸汽通入塔体的夹套与换热管中,将A塔、B塔加热到150℃,将吸附剂上的芳烃油蒸出,经过冷凝器后,变为液态芳烃混合物,进入混合芳烃罐,罐内达到高液位时外排。

设置两台小型碳化装置,将随着芳烃脱附的 $\text{C}_4\text{-C}_5$ 烃,通过真空泵、引风机送入碳化塔。在800~900℃下在催化剂上变为碳,生成甲烷与少量氢气。带一定温度的甲烷与少量氢气并入B塔出口合格排放的大量 N_2 中,混合排放。考虑到罐区油气流量不稳定,不易保证压缩机的稳定运行。因此,在一级吸附塔后,设置气体循环管,将气体引回至分液罐。

罐区来的油气与循环气体在分液罐混合,然后一起到压缩机入口。压缩机采用自吸式原理,吸入油气可以将循环回来的气体(压力较高)与罐区油气(压力较低)迅速减压,吸入压缩机,向后输送气体。气体循环管线在进入分液罐前,设置调节阀。调节阀的作用是调节循环气体与进入二级吸附塔的气体的比例。以适应罐区油气大呼吸与小呼吸时的流量调节。设置分液罐,既起到气体缓冲的作用,又可在压缩油气带液时,收集液体,定期排出。保证压缩机不带液操作。

2 结语

该项目首次采用碳纳米吸附材料,吸脱附率显著优于活性炭,易于再生,且使用寿命长。

创新了新的油气回收全流程工艺,自动化程度高;引入低碳烃催化碳化技术,在无明火、无氧的环境下处理气体,能耗低、安全性高。

参考文献:

- [1] 张鹏. 活性炭吸附油气回收工艺的应用[J]. 石油化工安全环保技术, 2014(06):59-61.
- [2] 周大顺, 王志良, 李国平, 等. 三苯类废气处理进展[J]. 化工环保, 2011, 31(02):134-139.
- [3] 陈家庆, 朱玲. 油气回收与排放控制技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.
- [4] 陶有胜. “三苯”废气治理技术[J]. 环境保护, 1999(08): 20-21+24.
- [5] 衣新宇. 吸收法处理三苯废气的中试研究[D]. 上海: 同济大学, 2004.
- [6] 许业伟, 袁文辉. “三苯系”VOCs治理技术和进展[J]. 广东化工, 2001, 28(03):2-4.