

FCC 再生器直接燃烧处理 VOCs 试验研究

闫鸿飞

(中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心,河南 洛阳 471003)

摘要:结合某炼厂具体情况,进行了不同 VOCs 模拟气在 FCC 中试装置再生器的燃烧试验,结果表明,在符合工业 FCC 装置工况条件下,不同种类高浓度 VOCs 模拟气进入 FCC 中试装置再生器燃烧后,再生烟气中 NMHC 浓度为 1~41 mg/m³,均可满足当地 VOCs 排放浓度不大于 70 mg/m³ 的标准。

关键词: VOCs; FCC; 再生器; 燃烧

中图分类号: X742

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)08-0189-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.041

Experimental research on removal of VOCs by direct combustion in FCC regenerator

YAN Hong-fei

(Luoyang R&D Center of Technology, Sinopec Engineering (Group) Co., Ltd., Luoyang 471003, China)

Abstract: In combination with the specific situation of a certain refinery, the combustion trials of different VOCs simulation gas are performed in an FCC pilot regenerator. The results show that NMHC concentration in regenerated flue gas can reach in the range of 1-41 mg/m³ after combustion of different kinds of high concentration VOCs simulation gas in an FCC pilot regenerator under the conditions that meet working conditions of commercial FCC unit, which can meet local VOCs emission concentration standard of no more than 70 mg/m³.

Key words: VOCs; FCC; regenerator; combustion

挥发性有机废气(VOCs)是指沸点在 50~260℃、室温下饱和蒸气压超过 133.3 Pa 的易挥发性有机化合物,主要成分为烃类、硫化物、氨等。有机废气是有害人体健康的污染物质,与大气中的 NO₂ 反应生成 O₃,可形成光化学烟雾,并伴随着异味、恶臭散发到空气中,对人的某些器官和机体产生有害影响,同时可导致农作物减产。因此,VOCs 处理越来越受到各国的重视,许多发达国家都颁布了相应的法令以限制 VOCs 的排放,已成为大气污染控制中的一个热点^[1]。

国内外 VOCs 的处理技术主要有吸收法、吸附法、直接燃烧法、催化氧化法和蓄热燃烧法等。根据 VOCs 的排放源、种类及浓度的不同,可应用不同的方法进行 VOCs 的处理。吸收法和吸附法需对回收的 VOCs 进行再次解吸处理,工艺相对复杂且容易造成二次污染;直接燃烧法和蓄热燃烧法要求 VOCs 的浓度较高;催化氧化法则适用于不同浓度与种类的 VOCs 处理,效果较好,但所用催化剂的活性组分

一般为贵金属,成本较高,且对所处理的 VOCs 中的杂质含量尤其是其中的硫、氮等含量要求极为严格,以免催化剂中毒失活。

利用炼厂现有的催化裂化(FCC)装置再生器直接燃烧处理 VOCs 可为企业提供一种全新的思路与方法,以经济有效地处理 VOCs,进行该技术研究可为相关企业的 VOCs 治理提供一种经济可行的独特方法。

试验研究结合某炼厂具体情况,该炼厂拟选择厂区内的几个主要 VOCs 排放点,进行回收并集中处理,VOCs 总排放量大约 2 000 m³/h。现有的处理技术主要是低温柴油洗工艺加碱洗工艺,经该工艺处理并集中后的 VOCs 浓度约为 10 000 mg/m³,远超过当地政府于 2017 年 7 月 1 日起实施的大气污染物排放标准(DB 31/933—2015),即污染源排放的 VOCs(非甲烷总烃 NMHC)含量不高于 70 mg/m³。炼厂现有 2 套 FCC 工业装置,计划利用其中 1 套装置的 FCC 再生器直接燃烧处理统一收集的 VOCs,

以实现 VOCs 的达标排放。

1 FCC 再生器直接燃烧处理 VOCs 技术原理和特点

本技术利用已有的 FCC 装置再生器直接燃烧处理 VOCs, 既不影响生产的正常运行, 又实现了 VOCs 的高效脱除。利用 FCC 装置再生器高温、高氧的场所及 VOCs 易燃烧的特性, 采用燃烧的方法将 VOCs 在 FCC 装置再生器内进行处理, 燃烧 VOCs 所放出的热量由再生器设置的外取热器回收, 燃烧后的产物随烟气一同进入 FCC 装置现有烟气净化系统进行净化, 满足烟气排放的要求。其特点是: ①降低 VOCs 的治理成本。②利用已有的取热设施, VOCs 燃烧后的热量直接利用。③利用已有的烟气净化系统, 以除去 VOCs 燃烧后可能存在的有害物质。

2 实施 VOCs 燃烧对再生器流化、烧焦和热平衡的影响分析

2.1 FCC 装置实施 VOCs 燃烧对再生器流化的影响

本次集中回收的 VOCs 尾气流量约为 2 000 m³/h, 拟实施该技术的 FCC 装置主风量约为 95 km³/h, VOCs 尾气与再生器主风混合后总风量为 97 km³/h, 比原风量仅提高 2.1%, 再生器各部位及旋风分离器入口线速相应提高 2.1%, 在正常操作波动范围内, 因此对再生器流化及旋风分离器的操作影响很小。

2.2 FCC 装置实施 VOCs 燃烧对再生器烧焦和热平衡的影响

本次集中汇总后 VOCs 浓度约为 10 000 mg/m³,

VOCs 尾气进入再生器燃烧后, VOCs 燃烧热按 46.04 MJ/kg 计, 总放热 920.8 MJ/h, 该 FCC 装置再生器原烧焦放热为 2.92×10⁵ MJ/h, 因此 VOCs 尾气进入再生器燃烧后, 再生器燃烧总放热比原烧焦放热仅提高 0.3%。若按焦炭产率计, 即相当于由原焦炭产率 6.05% 提高至 6.07%, 而该装置正常运行生焦率较高时在 7.2% 以上。另一方面, 根据再生器热平衡, 按反应剂油比约为 6.6, 再生器取热器取热负荷不变时计算, VOCs 尾气进入再生器燃烧后放热可使再生器温升约 1.3℃, 该变化在正常操作波动范围内, 因此对再生器烧焦和热平衡影响很小。

3 FCC 再生器直接燃烧处理 VOCs 中试试验研究

为验证 FCC 再生器直接燃烧处理 VOCs 技术效果, 同时结合某炼厂 FCC 装置实际情况, 进行了 FCC 再生器直接燃烧处理 VOCs 中试试验。

3.1 中试原料

FCC 再生器直接燃烧处理的 VOCs 模拟气组成见表 1。

表 1 FCC 再生器直接燃烧处理的 VOCs 模拟气组成

项目	组成体积分数
液化气	5% 丙烷+65% 丁烷+30% 丁烯
混合气 a	92% 氢气+8% 甲烷
乙烷	100%
丙烷	100%
混合气 b	20% 氢气+20% 乙烷+60% 丙烷
二甲苯蒸气	100%
乙酸戊酯蒸气	100%
石油醚蒸气	100%

(上接第 188 页)

- [8] Kevin A, Lawlor, Micheal C. Gathering and processing options for unconventional gas[J]. Oil and Gas Journal, 2013, 3(4): 54-58.
- [9] 刘乐乐, 鲁晓兵, 张旭辉. 天然气水合物分解区演化数值分析[J]. 石油学报, 2014, 35(5): 941-951.
- [10] 吴德娟, 胡玉峰. 天然气水合物新型抑制剂的的研究进展[J]. 天然气工业, 2000, 20(6): 95-98.
- [11] Moradi S, Haghtalab A, Fazlali A. Prediction of hydrate formation conditions in the solutions containing electrolyte and alcohol inhibitors and their mixtures using UNIQUAC-NRF models[J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 349(28): 61-66.
- [12] 宋光春, 李玉星, 王武昌, 等. 油气混输管道中天然气水合物的

形成和堵塞过程研究[J]. 石油与天然气化工, 2017, 46(2): 38-43.

- [13] 王锦生. 气井井下节流器工艺技术[J]. 特种油气藏, 2005, 12(S1): 112-113.
- [14] 刘文士, 廖仕孟, 向启贵, 等. 美国页岩气压裂返排液处理技术现状及启示[J]. 天然气工业, 2013, 33(12): 158-162.
- [15] 艾志鹏. 页岩气井井下节流工艺的研究与应用[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.
- [16] 孙海泳. 中小企业在美国页岩气革命中的作用与启示[J]. 国际融资, 2014, (9): 31-33.
- [17] Guarnone M, Rossi F, Negri E, et al. An unconventional mindset for shale gas surface facilities[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2012, 6(2): 14-23. ■

3.2 中试装置简介

中试装置为中石化 SEG 洛阳技术研发中心自行研发的提升管催化裂化中试试验装置,总高约 3 m,高低并列式,提升管原料油进料量为 1.0~1.5 kg/h,再生器常规主风量为 0.8~1.5 m³/h。

3.3 中试试验过程简述和说明

中试试验模拟工业 FCC 装置的运转进行,简要试验过程为:FCC 中试装置流化升温至预定条件后,提升管反应器开始进催化原料油进行反应,经操作调整待反再系统运行平稳后,再生器开始进适量模拟 VOCs,条件稳定一定时间后采取若干再生烟气气样进行 NMHC 和烟气组成分析。

中试试验根据该炼厂拟处理 VOCs 总量和拟实施 FCC 装置情况模拟进行,FCC 装置主风量约为 95 km³/h,本次拟处理 VOCs 尾气总量为 2 000 m³/h,各管网集中后尾气的 VOCs 浓度约为 10 000 mg/m³,考虑浓度波动因素,试验方案按 10 000~50 000 mg/m³ 考虑。经计算,得到 VOCs 尾气与主风混合后进入 FCC 装置再生器 VOCs 的浓度,数据见表 1,中试试验依据此浓度进行燃烧考察。

由表 2 数据可知,对应各管网集中后尾气的 VOCs 浓度 10 000~50 000 mg/m³,VOCs 尾气与主风混合后进入 FCC 装置再生器 VOCs 的浓度为 206~1 031 mg/m³。

表 2 炼厂 VOCs 尾气与主风混合后进入 FCC 装置再生器 VOCs 的浓度

项目	流量/ (m ³ ·h ⁻¹)	VOCs 浓度/ (mg·m ⁻³)	VOCs 流量/ (kg·h ⁻¹)	与主风混合后 VOCs 浓度/ (mg·m ⁻³)
VOCs 尾气	2000	10000	20	206
	2000	30000	60	619
	2000	50000	100	1031
主风	95000	—	—	—

3.4 试验结果与分析

3.4.1 液化气(丙烷+丁烷+丁烯)在 FCC 中试装置再生器的燃烧效果

本试验考察液化气在 FCC 中试装置再生器的燃烧效果,试验通过改变主风量来调节液化气的停留时间(主风与液化气在再生器中的停留时间相同),试验结果见表 3 和图 1。

由表 3 数据可知,VOCs 模拟气(液化气)与主风混合后进入 FCC 中试装置再生器 VOCs 的浓度为 635 mg/m³,再生温度为 690℃,再生烟气中过剩氧

表 3 液化气在 FCC 中试装置再生器的燃烧效果

对应汇总 集中后的 VOCs 浓度/ (mg·m ⁻³)	与主风混 合后 VOCs 浓度/ (mg·m ⁻³)	再生 温度/ ℃	停留 时间/ s	烟气中 过剩氧 体积分 数/%	烟气中 NMHC 浓度/ (mg·m ⁻³)
30000	635	690	7.7	4.58	143
30000	635	690	10.4	4.96	118
30000	635	690	16.0	4.30	100
30000	635	690	19.4	3.29	85
30000	635	690	21.0	3.53	41
30000	635	690	25.2	4.15	24
30000	635	690	31.5	4.60	3

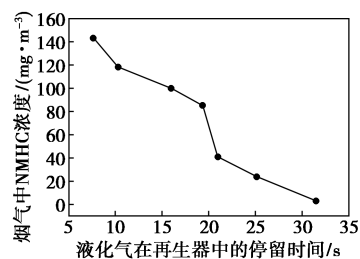


图 1 停留时间对再生烟气中 NMHC 浓度的影响

体积分数控制较低,为 3.29%~4.96%,与工业催化裂化装置操作工况基本相当。在此条件下,随着液化气(主风)在再生器中停留时间增长,烟气中 NMHC 浓度逐渐降低,说明液化气(主风)在再生器中的停留时间对于液化气完全燃烧有较大影响。图 1 显示,液化气(主风)在再生器中的停留时间高于 20 s 时,烟气中 NMHC 浓度小于 70 mg/m³,可满足排放要求。拟实施炼厂的 FCC 装置主风在再生器中的停留时间在 35 s 以上,VOCs 燃烧时间较为充裕。

3.4.2 混合气 a(氢气+甲烷)在 FCC 中试装置再生器的燃烧效果

本试验考察不同浓度混合气 a(H₂+CH₄)在 FCC 中试装置再生器中的燃烧效果,试验结果见表 4。

表 4 混合气 a 在 FCC 中试装置再生器的燃烧效果

对应汇总 集中后的 VOCs 浓度/ (mg·m ⁻³)	与主风混合 后(H ₂ +CH ₄) 浓度/ (mg·m ⁻³)	再生 温度/ ℃	停留 时间/ s	烟气中 过剩氧 体积分 数/%	烟气中 (H ₂ +CH ₄) 总浓度/ (mg·m ⁻³)
10000	233	690	7.7	3.84	2
30000	639	690	7.7	3.81	2
50000	1075	690	7.7	3.66	4

混合气 a 不属于 NMHC,因此专用 NMHC 分析方法已不适用于再生烟气中(H_2+CH_4)总浓度分析,而改用裂化气组成分析方法分析。

表 4 数据表明,混合气 a 与主风混合后进入 FCC 中试装置再生器中(H_2+CH_4)的浓度为 $233 \sim 1\ 075\ mg/m^3$,再生温度为 $690^\circ C$,再生烟气中过剩氧体积分数为 $3.5\% \sim 4.0\%$,混合气 a(主风)在再生器中的停留时间较短,为 $7.7\ s$,此时混合气 a 燃烧后再生烟气中(H_2+CH_4)总浓度均不大于 $10\ mg/m^3$,其中 CH_4 浓度为 0, CH_4 经燃烧完全脱除,说明(H_2+CH_4)混合气燃烧速度很快,不需较长燃烧时间。

3.4.3 乙烷、丙烷和混合气 b(氢气+乙烷+丙烷)分别在 FCC 中试装置再生器的燃烧效果

本试验考察乙烷、丙烷和混合气 b(氢气+乙烷+丙烷)分别在 FCC 中试装置再生器的燃烧效果,试验结果见表 5。

表 5 乙烷、丙烷和混合气 b 分别在 FCC 中试装置再生器的燃烧效果

项目	对应汇总 集中后的 VOCs 浓度/ ($mg \cdot m^{-3}$)	与主风混 合后 VOCs 浓度/ ($mg \cdot m^{-3}$)	再生 温度/ $^\circ C$	停留 时间/ s	烟气中 过剩氧 体积分 数/%	烟气中 NMHC 浓度/ ($mg \cdot m^{-3}$)
乙烷	30000	626	690	25.4	2.98	7
	30000	617	690	21.1	3.00	11
丙烷	30000	618	690	25.4	3.33	2
	30000	625	690	21.1	3.16	4
混合气 b	30000	632	690	25.4	3.06	1
	30000	636	690	21.1	2.92	2

表 5 数据显示,各 VOCs 模拟气与主风混合后进入 FCC 中试装置再生器 VOCs 的浓度在 $619\ mg/m^3$ 左右,再生温度为 $690^\circ C$,再生烟气中过剩氧体积分数在 3.0% 左右。参考前一阶段研究结果,各 VOCs 模拟气(主风)在再生器中的停留时间控制在 $20\ s$ 以上,为 $20 \sim 26\ s$,符合工业 FCC 装置工况,此时 VOCs 模拟气燃烧后再生烟气中 NMHC 浓度均小于 $20\ mg/m^3$,满足排放要求。

3.4.4 对二甲苯蒸气、乙酸戊酯蒸气及石油醚蒸气分别在 FCC 中试装置再生器中的燃烧效果

本试验考察对二甲苯蒸气(表中以 c 代替)、乙酸戊酯蒸气(表中以 d 代替)及石油醚蒸气(表中以 e 代替)分别在 FCC 中试装置再生器的燃烧效果,

各烃类在进入再生器前的预热炉和管道内均控制在沸点以上,使其气化以模拟 VOCs。试验结果见表 6。

表 6 对二甲苯蒸气、乙酸戊酯蒸气及石油醚蒸气分别在 FCC 中试装置再生器的燃烧效果

项目	对应汇总 集中后的 VOCs 浓度/ ($mg \cdot m^{-3}$)	与主风混 合后 VOCs 浓度/ ($mg \cdot m^{-3}$)	再生 温度/ $^\circ C$	停留 时间/ s	烟气中 过剩氧 体积分 数/%	烟气中 NMHC 浓度/ ($mg \cdot m^{-3}$)
c	625650	12900	690	31.7	4.26	2
	500520	10320	690	25.4	3.56	14
d	640200	13200	690	31.7	3.03	2
	512160	10560	690	25.4	3.22	3
e	236438	4875	690	31.7	3.28	11
	189150	3900	690	25.4	2.98	21

在进行本阶段试验时,进料烃类在常温下均为液态,系统进料需使用进料泵,但由于试验主风量和微量进料泵最低流量的限制,各 VOCs 模拟气与主风混合后进入 FCC 中试装置再生器 VOCs 的浓度很高,在 $3\ 900 \sim 13\ 200\ mg/m^3$,远高于试验所需的 $206 \sim 1\ 031\ mg/m^3$ 的浓度,对应炼厂各管网集中后尾气的 VOCs 浓度也达到 $180\ 000\ mg/m^3$ 以上。但在如此高的浓度情况下,同时再生烟气中过剩氧体积分率在 $2.98\% \sim 4.26\%$,各 VOCs 模拟气(主风)在再生器中的停留时间控制在 $25.4\ s$ 或 $31.7\ s$,符合工业 FCC 装置工况,此时 VOCs 模拟气燃烧后再生烟气中 NMHC 浓度均小于 $25\ mg/m^3$,完全满足排放要求。

4 结论

(1) 根据某炼厂拟处理 VOCs 总量和 FCC 装置情况,对应各管网集中后尾气的 VOCs 浓度 $10\ 000 \sim 50\ 000\ mg/m^3$,炼厂 VOCs 尾气与主风混合后进入 FCC 装置再生器 VOCs 的浓度为 $206 \sim 1\ 031\ mg/m^3$ 。

(2) 结合该炼厂具体情况进行中试研究,结果表明,在符合工业 FCC 装置工况条件(再生温度、烟气中过剩氧体积分率、主风在再生器中停留时间等)下,不同种类高浓度 VOCs 模拟气进入 FCC 中试装置再生器燃烧后,再生烟气中 NMHC 浓度均可满足当地 VOCs 排放浓度不大于 $70\ mg/m^3$ 的标准。

参考文献

- [1] 樊奇,羌宁.挥发性有机废气净化技术研究进展[J].四川环境,2005,24(4):40-49. ■