

低温吸收技术在回收装车挥发油气中的应用

毛红艳^{1,2}, 曹英斌^{1,2}, 高小静², 郭慧勇², 李建波², 刘 强², 胡文明², 涂 联³

(1. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中国石化中原油田天然气处理厂, 河南 濮阳 457061; 3. 中国石化中原油田石油化工总厂, 河南 濮阳 457061)

摘要:针对石化企业敞口槽车充装油气产品造成产品损耗及安全隐忧的情况, 中国石化中原油田天然气处理厂利用密闭装车技术和低温吸收技术, 以现有的无毒稀释剂作为吸收剂, 将气相挥发产品回收并返回原料重新处理, 成功地对原工艺进行了改造。改造后油气回收率达到95%以上, 产品外销损耗率由1.98%降到0.09%, 既避免了产品挥发造成的经济损失, 又提高了充装作业的安全系数。

关键词:低温吸收; 挥发油气; 回收; 技术改造

中图分类号: TQ086.3; TQ028.17

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)02-0054-03

Recovering application of vaporizing oil-gas with low temperature when loading

MAO Hong-yan^{1,2}, CAO Ying-bin^{1,2}, GAO Xiao-jing², GUO Hui-yong², LI Jian-bo²,
LIU Qiang², HU Wen-ming², TU Lian³

(1. Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001, China;

2. Zhongyuan Oil-field Natural Gas Process Plant, SINOPEC, Puyang 457061, China;

3. Zhongyuan Oil-field Petroleum and Chemical Plant, SINOPEC, Puyang 457061, China)

Abstract: Owing to the loss of product and unsafe circumstance when oil-gas products were loaded into uncorked tank cars in petrochemical enterprises, an improved technique was obtained by the following measures in Zhongyuan Oil-field Natural Gas Process Factory: using the technique of close loading and oil-gas absorption with current nontoxic diluent as absorber at low temperature, the oil-gas vaporized was recovered and returned to the raw material processing. The recovery rate of oil-gas is above 95%, the loss rate of the product in distribution is declined from 1.98% to 0.09%. And the economic loss brought by vaporizing product is avoided, and the safety factor of the loading operation is raised at the same time.

Key words: low temperature absorption; vaporizing oil-gas; recover; technology modification

中国石化中原油田天然气处理厂主要进行天然气深加工处理, 其下属的第二气体处理厂生产的8种化工产品中, 以C₅组分为主的2种产品采用密闭充装方法外销, 基本杜绝了充装过程中由于产品挥发造成的损失; 而以C_{6~9}组分为主的6种产品生产能力和17 000 t/a, 全部采用敞口装车方式, 不仅造成300 t/a以上的产品挥发损失, 而且轻烃暴露在空气中形成易燃、易爆的混合气体, 造成了巨大的安全隐患。为此, 该厂以减少回收装车过程中产生的气相挥发组分为研究目标, 同时提高装车操作的安全性, 对槽车敞口充装工艺进行了科学分析、对比及研究, 并实施了技术改造, 利用密闭装车技术及油气回收技术, 将气相挥发产品回收并返回原料罐重新处

理, 取得了理想的效果。现该厂产品全部以密闭形式充装, 不仅降低了产品损耗, 增加了企业的经济效益, 同时避免了现场易燃、易爆产品的泄露, 提高了操作安全性, 消除了生产中的不安全因素。

1 产品损耗及敞口槽车充装状况分析

1.1 敞口装车产品损耗分析

该厂产品主要是C_{5~9}饱和烃类, 易燃、易爆, 挥发性很大, 是造成产品损耗的主要原因。以C_{6~9}组分为主的产品, 主要采取敞口装车方式, 以QDY-005型液下装卸鹤管伸入槽车罐口内进行充装。这样可使产品直接暴露于大气中, 由于轻烃类产品具有较大的挥发度, 在充装的过程中会发生不同程度

的气相损失,尤其在夏季高温情况下,产品挥发速度加快,呈雾流状,溢散到大气中,产品损耗严重。该厂每年敞口销售 C_{6-9} 产品约 1.7 万 t,产品损耗量达到 300 多 t,每年都造成 100 多万元的经济损失。并且 C_{6-9} 饱和烃类的挥发气与空气混合后变得易燃、易爆,给装车带来了较大的安全隐患。

根据产品敞口装车损耗情况分析,2004 年平均装车损耗率为 1.98%,其中 5—10 月损耗率最高,达到 2.78%。

1.2 敞口槽车充装工艺分析

敞口槽车充装工艺流程如图 1 所示。产品自产品罐经外销泵输送至装车平台,人工操作将鹤管通过槽车上方 $\Phi 200$ mm 的充装口伸入槽车内进行充装。在充装过程中,通过充装口观测槽车内液位的变化来判断产品的充装量,确保槽车内产品在安全液位(总容量的 85%)以下。这样,操作者极易将产品挥发气吸入体内,对身体造成损害。

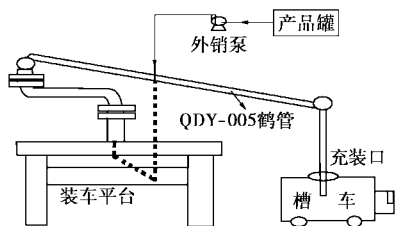


图 1 敞口槽车充装工艺流程示意图

装车场原安装 6 套 QDY-005 型液下装卸鹤管,采用压簧平衡装置操作,鹤管垂管长度不够,只能伸至 1/3 槽体深处,无法伸至槽车底部液面以下,充装过程中存在液相轻烃高速流动产生静电积累而引发爆炸的可能性,给外销装车带来了更加严重的安全隐患。

2 工艺优化方案

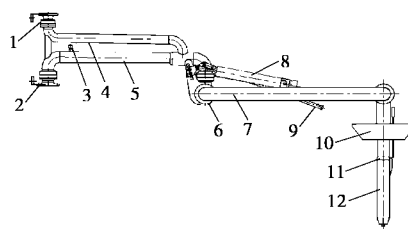
根据该厂目前槽车充装情况,为消除敞口装车造成的产品挥发损失,考虑将原敞口装车工艺改造为密闭装车工艺,并将回收的产品返回到原料工段重新处理。为此,从以下 3 方面进行研究与改进。

2.1 气相回收工艺

为回收产品挥发出的气相组分,必须将敞口装车工艺优化为密闭装车工艺。经对现场装车工艺研究发现,要达到密闭充装的目的,需对鹤管增加集气装置和气相回收管线,使充装口与鹤管垂管口紧密接合,槽车内气相就可以通过气相管线引出到吸收

罐内。为满足密闭充装工艺条件,根据相关资料,通过比较分析后决定选用北京牧晨机电公司生产的套管式密封装车鹤管。利用密闭装车技术,以密闭装车工艺回收气相挥发组分。

密封装车鹤管结构如图 2 所示。密封装车鹤管采用同心管结构(内管为液相管、外管为气相管),双管合一,结构尺寸与单管臂相同,操作轻便灵活。鹤管采用聚四氟乙烯复合材料和机械密封技术满足旋转接头的密封要求,保证旋转接头在 $-80 \sim 200$ °C 时不泄漏。密封集气帽采用改性氟橡胶材料,靠充气进行密封,可密封各种槽车罐口。液位探头确保操作者可随时监控槽车内产品液位,提高了充装作业的安全系数。

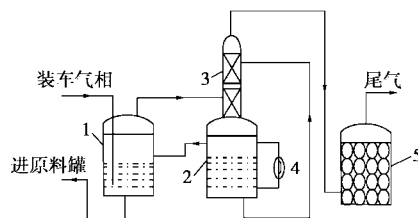


1—气相连接法兰;2—液相连接法兰;3—排空管;4—气相内臂;
5—液相内臂;6—旋转接头;7—套式外臂;8—外臂平衡装置;
9—外臂锁定装置;10—集气帽;11—液位探头;12—垂管

图 2 套管式密封装车鹤管结构图

2.2 低温吸收工艺

为达到将装车气相组分全部回收的目的,在恒定的温度与压强下,使一定量的吸收剂与挥发油气接触,挥发油气便向液相转移,直至液相中溶质达到饱和,浓度不再增加为止。而通过低温吸收的方式又可提高回收组分的含量。为此,利用油气回收技术,以低温吸收工艺回收油气。工艺过程如图 3 所示。



1—吸收罐;2—中间罐;3—吸收塔;4—压缩机;5—吸附罐

图 3 低温吸收工艺流程简图

装车过程产生的油品挥发气由气相汇管进入吸收罐,经吸收剂第一次吸收,未被吸收的油气通过连通管进入吸收塔底部。中间罐的吸收剂经制冷机冷

却后,被回流泵输送至吸收塔顶部,对进入吸收塔中的油气进行喷淋达到二次吸收。中间罐液位达到一定高度,罐内富液就经溢流管进入吸收罐,吸收罐中的富液经采出泵送至原料罐再处理。经二次吸收后剩余的微量油气则进入活性炭吸附罐进行尾气净化处理。

2.3 吸收剂的选择

吸收剂的性能是决定吸收操作效果的关键,因而必须对吸收剂加以选择。根据该厂实际情况,决定从现有的几种产品中选择一种作为吸收剂,可避免新组分对原料的影响,也可以避免增加解析的程序。

考虑到溶解度、挥发度以及安全性,从现有的 6 种产品中选出挥发度及损耗率相对较低的 120# 溶剂油、天然汽油、无毒稀释剂作为吸收剂的来源。经过 3 种产品对挥发轻组分(以 6# 油为例)的溶解能力实验结果进行统计、分析,发现挥发组分在无毒稀释剂中的溶解性最好,最终选择无毒稀释剂作为低温吸附工艺的吸收剂。

3 技术改造结果

2005 年 3 月,该厂实施了回收装车挥发气工艺改造,将原有 6 套鹤管更换为 4 套密闭充装鹤管,再通过低温吸收装置将气相挥发产品回收并转化为液相产品,返回原料工段重新处理,有效减少了油品在装车中造成的损耗。据统计,2005 年 4—8 月,销售化工产品 11 520 t,产品外销损耗 10.3 t,油气回收率达到 95% 以上,外销损耗率仅为 0.09%,与改造前

的年平均外销损耗率 1.98% 相比,回收效果十分明显。对该项目进行效益分析如下:

(1)项目投资 32 万元,用于新型密闭充装鹤管及变温吸收装置的购进和安装。

(2)改造后,该厂外销损耗率由 1.98% 降低到 0.09%;按年均敞口外销产品 17 000 t 计,年回收油品质 321.30 t;产品按照 5 000 元/t 计算,改造后年创经济效益 160.65 万元。

(3)该技术实施后,不仅避免了销售现场易燃、易爆产品的泄露,降低了产品损耗,而且提高了充装操作的安全性,避免了挥发油气对环境造成的污染,具有较大的社会效益。

4 结语

低温吸收法回收装车挥发气工艺的先进性主要体现在以下几点:

(1)密闭装车鹤管的投用,实现了密闭装车工艺,杜绝了装车过程中的油气挥发和有毒有害物质对操作人员造成的伤害,提高了产品充装作业的安全性。

(2)低温吸收系统有效回收了装车挥发油气,油气回收率达到 95% 以上,经济效益显著。

(3)在该厂产品中选择一种作为吸收剂,避免了新组分对原料的影响,确保了产品质量的稳定;也避免了解析的程序,减少了设备成本的投入。

该技术适宜在以敞口充装方式销售挥发性油品的生产单位大力推广应用。■

(上接第 53 页)

生产工艺路线可行,所生产的叔十二烷基硫醇产品达到了进口产品的质量标准,纯度在 98.5% 以上,单程总收率不低于 70%。经试用可以满足 ABS 生产的需要,可替代进口叔十二烷基硫醇产品。扩大生产既可利用富余的硫化氢资源,又能获得经济效益。

由于以硫化氢为原料,采用三氯化铝作催化剂,容易造成设备腐蚀,在选择设备材质上应加以注意,同时废水的处理也应引起足够的重视。

参考文献

[1] Occidental Chemical Corporation. Production for mercaptans using hetero-

geneous acidic catalysts: US, 6162952[P]. 2000-12-19.

[2] Pennwalt Corporation. Manufacture of tertiary mercaptans using zeolite catalysts: US, 4102931[P]. 1978-07-25.

[3] Societe National Elf Aquitaine(production). Process of synthesis of mercaptans from olefins and hydrogen sulphide by heterogeneous catalysis: US, 4565893[P]. 1986-01-21.

[4] Bogdal S, Luczyn S, Milewska M. Studies on the production of tert-dodecyl mercaptan[J]. Prezem Chem, 1983, 62(4): 225-228.

[5] Cleve W, Lindenbahn R, Martin H, et al. Verfahren zur herstellung von tertiaeren mercaptanen: Ger(East), 160222[P]. 1983-05-18.

[6] Aquitarine P. Production de mercaptans: Fr, 2094239[P]. 1972-03-10.

[7] 田勇,薛丽梅,李嘉麟,等.三氯化铝催化合成叔十二碳硫醇[J].化学与黏合,2003(2):66-68. ■