

工业萘制苯酐装置尾气处理方法研究

徐 航,毛向荣,周亚明

(上海建安化工设计有限公司,上海 200437)

摘 要:为了能够有效处理苯酐装置尾气并合理选择处理方案,对洗涤吸收、蓄热焚烧和催化焚烧现行 3 种主要的工业萘制苯酐装置尾气处理方式进行了介绍,结合国内装置在实际生产中的运行情况,对各系统的特点和存在的问题进行深入研究。结果表明,洗涤吸收副产品价值高且同时可满足脱硫要求,但对于萘法苯酐装置来说此系统易发生堵塞;蓄热焚烧占地小、操作简便,但维修率高;催化焚烧系统稳定、工艺优化空间大,但国内在苯酐中几乎没有实际运用。

关键词:苯酐;尾气处理;洗涤吸收;蓄热焚烧;催化焚烧

中图分类号:TK175

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)06-0109-04

Treatment of exhaust from industrial naphthalene to phthalic anhydride equipment

XU Hang, MAO Xiangrong, ZHOU Yaming

(Shanghai Jian'an Chemical Engineering Co., Ltd., Shanghai 200437, China)

Abstract: In order to treat the exhaust from industrial naphthalene to phthalic anhydride efficiently and choose reasonable treatment schemes, three main exhaust treatment systems which were washing absorption, regenerative thermal oxidizer and catalytic incineration were introduced. Combining with the practical operation conditions of these systems in domestic, the characteristics and problems of the systems were analyzed. The results showed that the by-products of washing absorption had high values and the system met the requirements for desulfuration, but for industrial naphthalene to phthalic anhydride device, the system was prone to clogging. Regenerative thermal oxidizer needed less land and it was easy to operate while its maintenance was higher. The catalytic incineration ran stably and the process optimization space was large, while there were no domestic actual cases.

Key words: phthalic anhydride; exhaust treatment; washing absorption; regenerative thermal oxidizer; catalytic incineration

0 引 言

邻二甲苯酸酐,又称苯酐,是重要的基本有机(合成)化工原料,是世界第二大酸酐。目前广泛应用于化工、医药、电子、农业、涂料、精细化工等工业部门,主要用于生产塑料增塑剂、醇酸树脂、染料、不饱和树脂以及某些医药和农药。在我国苯酐主要用于生产邻苯二甲酸酯类增塑剂,如邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、混合酯等,该类增塑剂是聚氯乙烯(PVC)塑料制品最主要的助剂;其次用于生产醇酸树脂、氨基树脂涂料和不饱和

聚酯。随着我国国民经济的发展,PVC塑料工业在我国得到了迅速发展,如电缆、人造皮革、手套、汽车革、薄膜、造粒等行业对DOP的需求越来越大,同时带动对苯酐的需求增加。我国的苯酐产量现居世界首位,据统计,至2015年,国内苯酐产能已超过250万t,占世界总生产能力近一半。国内苯酐生产装置基本上都以邻二甲苯为原料,但是我国富煤贫油^[1],工业萘产量稳定,价格优势愈发明显。近年国内新建装置基本都为工业萘制苯酐,许多邻法装置也都改为萘法,但是相对于邻法,萘法苯酐装置尾气处理也带来了更多的问题,在对环保要求越来越

收稿日期:2016-02-15;责任编辑:孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2016.06.021

作者简介:徐 航(1987—),男,上海人,工程师,从事石油化工工艺设计。E-mail: Hang.xu@sicec.cn

引用格式:徐 航,毛向荣,周亚明.工业萘制苯酐装置尾气处理方法研究[J].洁净煤技术,2016,22(6):109-112.

XU Hang, MAO Xiangrong, ZHOU Yaming. Treatment of exhaust from industrial naphthalene to phthalic anhydride equipment [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(6): 109-112.

严格的大环境下,工业萘制苯酐装置尾气的处理越来越受到重视。洗涤吸收法、蓄热焚烧法和催化焚烧法是国内外现行主流的3种尾气处理方式,笔者对3种处理方式进行比较,以期对建设单位和设计人员在苯酐装置尾气处理系统的选择和设计中提供理论指导和技术支持。

1 苯酐装置尾气处理技术介绍

1.1 洗涤吸收法

苯酐装置尾气采用洗涤吸收法处理是一种比较传统的方式,运用也已相当成熟,其原理是在尾气洗涤塔中通过水洗将尾气中有机物循环吸收,当循环酸水达到一定浓度后排出再做后续处理^[2]。由于尾气中主要的有机物为顺酐,可利用价值较高,可交有相关资质的单位回收,但一般工厂都会在洗涤吸收后增加富马酸工段,利用顺酐溶液生产富马酸实现利益最大化。富马酸工艺流程如图1所示。

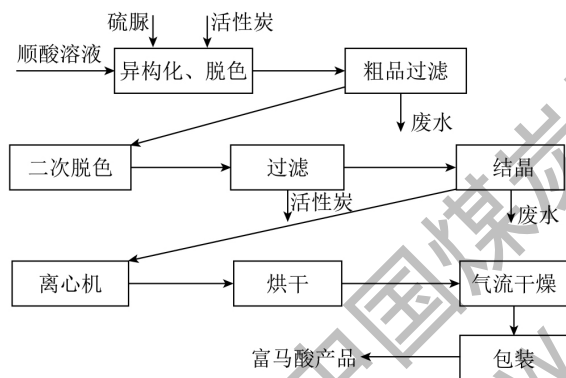


图1 富马酸工艺流程

Fig. 1 Fumaric acid process

洗涤酸水经过滤除去邻苯二甲酸及其机械杂质,进入异构化釜进行异构化反应。在釜内加入活性炭、硫脲,加热使顺丁烯二酸(顺酐)转化成反丁烯二酸并脱色后,将溶液降温至30℃以下,经过滤器过滤后,将粗富马酸送入二次脱色釜,加入水和活性炭,再次进行脱色。脱色后的物料经保温过滤器,料液进入结晶釜,经冷却,将析出的结晶在离心机内脱水、干燥^[3]。

单纯的洗涤吸收工艺,流程较简单,对于萘法苯酐而言,可以同时达到脱硫的效果。设备上只需要一台尾气洗涤塔和配套的酸水罐、泵即可,占地投资小。若有回收酸水的其他途径,从前期投资考虑是非常经济的选择。若配合富马酸工艺,由于富马酸工艺的流程复杂、设备多,占地和前期投资都会大幅上升,但副产品的回报也较可观。高品质的富马酸具

有较高的经济价值,邻法苯酐装置由于原料纯度高,反应杂质少,尾气洗涤塔运行稳定度好,副产富马酸普遍品质较高,而萘法苯酐装置由于尾气成分复杂,杂质多,国内实际运行的尾气洗涤塔发生堵塞频率高,富马酸的品质也很难得到保障。

根据对山西某4万t/a和河北某3万t/a两套使用尾气吸收副产富马酸的萘法苯酐装置的调查,装置运行中尾气洗涤塔堵塞情况较为频繁,富马酸品质时高时低,大量酸水、不合格品的存放和处理也出现了问题。由此可见,针对萘法苯酐尾气的特质,从尾气洗涤塔的设计和富马酸工艺入手,还有许多优化研究工作可以深入。

1.2 蓄热焚烧法

蓄热式焚烧是近年十分流行的一种有机废气处理技术,而蓄热式废气焚烧炉(RTO)就是基于这种技术而开发的一种有机废气处理设备,是在节能环保领域取得重大突破的工程技术^[4]。由于适用性高,无二次污染,在尾气处理行业运用广泛,苯酐装置尾气较高的有机物含量,也符合使用蓄热焚烧法的条件,其原理是苯酐装置尾气经过陶瓷预热室吸热升温后,进入燃烧室高温焚化,温度约800℃,尾气中的有机物随即被氧化成CO₂和H₂O,焚化后的尾气经过陶瓷蓄热室将焚化热量储蓄后排出设备,储蓄的热量用于预热新进入的苯酐尾气,反复切换,周期性的操作能保持炉内温度的稳定。对于苯酐装置尾气而言,尾气温度约为65℃,在装置启动阶段需要热源将蓄热室升温至800℃,以保证前期尾气的充分焚化。由于尾气中有机物焚烧后产生大量热量,除了在蓄热室中储蓄外,多余热量还能副产一定量的蒸汽,带来一定的经济效益。针对萘法苯酐装置尾气较高的含硫量,需要在后续增加脱硫设备。蓄热焚烧法处理苯酐装置尾气的工艺如图2所示。

在国内苯酐装置中,蓄热焚烧法是使用较多的苯酐尾气处理方式,在催化焚烧催化剂未能大规模推行之际,成为当下行业内的首选,其主要优点有:①净化率高,一般在98%以上;②设备占地小,投资少;③可实现全自动化,操作简单,运行成本低;④控制系统成熟,安全可靠;⑤分级燃烧,避免局部高温高氧,无二次污染。

但是,蓄热焚烧法在苯酐装置尾气的处理中也遇到了一些问题。根据对江苏某4万t/a和山东某4万t/a两套使用蓄热焚烧处理尾气的苯酐装置的

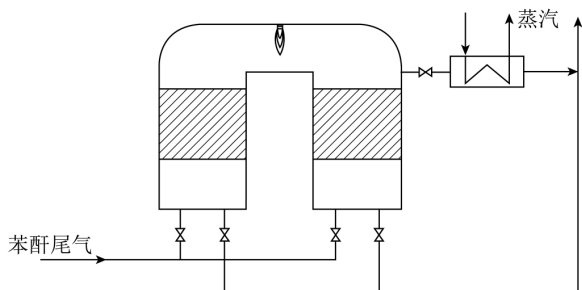


图2 蓄热焚烧处理苯酐装置尾气典型工艺

Fig.2 Typical process of regenerative thermal oxidizer to treat phthalic anhydride equipment exhaust

调查,发现在开车阶段,尾气中有机物含量不稳定,特别是萘法苯酐装置,尾气成分复杂,各物质含量的变化对初期蓄热焚烧装置的操作稳定性影响较大,需要较长时间的热源补充来维持装置的运行;蓄热室入口阀门切换频繁,维护检修频率高,对生产的持续性带来不利影响;另外在气体换向过程中会有未经处理的尾气外排^[5],造成污染。现行已有较多装置增加了反吹室的设计来提高尾气处理率,但依旧无法根治。

1.3 催化焚烧法

催化焚烧技术处理有机废气在20世纪40年代末国外就已出现,由于在系统中使用催化剂可使有机物燃烧温度大幅降低,且脱除率不受影响,技术一经使用便备受推崇。从美国、日本等发达国家开始,全球对于催化焚烧的研究持续至今,随着数十年的发展,催化焚烧所用的催化剂已从处理单组分发展到多组分同时处理,覆盖不同行业各种有机物^[6]。苯酐装置尾气催化焚烧用催化剂的研究也一直进行,国外已有多套苯酐装置使用催化焚烧处理尾气,运行较平稳。然而起初在国内,一方面建设单位因进口催化剂的高昂价格望而却步,另一方面国内开发的催化剂无法满足装置的运行要求,使得在工业领域已经成熟运用的催化焚烧技术在国内苯酐行业却吃了闭门羹。现在随着国内环保要求的不断提高,有机尾气处理领域竞争的日益激烈,苯酐装置尾气催化焚烧技术有了新的生机。

催化焚烧处理系统正常运行时不需要消耗任何燃料^[7],通用工艺如图3所示。尾气通过热量回收装置利用催化焚烧产生的热能升温,经过预热器或补充热能(开车时)达到催化剂起燃的温度后进入催化焚烧反应器,净化后的尾气返回至热量回收装置利用,最后排放。同蓄热焚烧一样,对于含硫量较高的萘法苯酐装置尾气,催化焚烧法同样需要在后

续增加脱硫设备。

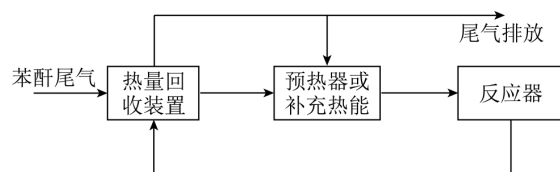


图3 通用催化焚烧法工艺流程

Fig.3 General catalytic incineration process

催化焚烧法和蓄热焚烧法其原理都是将尾气中的有机物反应生成 CO_2 和 H_2O ,所以在特点上有很多相近之处,但是由于催化剂的存在,两者在工艺表现形式上大相径庭。相对于蓄热焚烧法,催化焚烧法除了具有净化率高、系统简单、无二次污染等优点外,催化剂可大幅降低尾气反应温度,在能耗和设备选型上都有一定优势,并且系统无频繁切换操作,机械稳定性高,但是催化焚烧法也有问题:①国外最新研发苯酐尾气催化剂的耐受温度在 $500\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$,在非正常工况下,有机物含量较高时易造成反应后尾气飞温,对催化剂造成破坏,这不仅需从工艺上考虑安全措施,同时也是催化剂研究进步的方向;②催化焚烧法在苯酐尾气领域的实施案例都在国外,国内还缺少成功的示范,究其原因,催化剂的成本是重要因素,国内缺乏竞争,价格居高不下。从各方面看,催化焚烧为现阶段较为成熟可靠的尾气处理手段,环保性的优势也更为突出,所以针对苯酐尾气的催化剂开发国内还需投入更多。

2 技术对比结果

通过对3种苯酐尾气处理方法的描述和分析,由其特点可以得出苯酐装置尾气处理技术对比,见表1。依据表1技术对比的结果,可以较为直观的反映出3项技术的优缺点:对于洗涤吸收法而言,在环保标准不断更新,排放要求愈发严苛的大环境下,洗涤吸收法在处理效率上有着明显的缺陷,如何利用技术手段提高净化效率是当务之急;蓄热焚烧法由于其占地和投资的优势,仍然会在一段时间内成为主流的处理工艺,但仍需努力加强关键设备的优化;而随着专用催化剂的开车成功,催化焚烧法借助其优越的处理效果和系统稳定性必将在苯酐装置尾气处理领域占得一席之地。

3 结 语

近年由于工业萘的价格大幅下降,萘法苯酐利

表 1 苯酐装置尾气处理技术对比

Table 1 Comparison of phthalic anhydride equipment exhaust treatment technology

项目	洗涤吸收	蓄热焚烧	催化焚烧
净化效果	净化率可达 95% 以上; 可同时满足脱硫	净化率可达 98% 以上; 蔡法装置需增脱硫设备	净化率可达 98% 以上; 蔡法装置需增脱硫设备
投资占地	单独尾气洗涤塔投资占地小, 若配合富马酸工段, 投资占地将大幅上升	设备简单, 投资占地小	占地较蓄热焚烧偏大, 催化剂价格对投资影响大
产品回报	洗涤酸水可生产富马酸, 经济价值高, 回报率好	副产较高等级蒸汽, 可自利用或外卖	副产较高等级蒸汽, 可自利用或外卖
运行问题	蔡法尾气杂质多, 洗涤塔易堵塞, 富马酸产品质量不高	阀门陶瓷破损率高, 维护频繁, 换向过程有气体外排	尾气不稳定时反应飞温
主要优势	工艺简单, 同时脱硫, 副产品价值高	设备占地小, 操作简单, 无二次污染	运行稳定, 工艺优化空间大, 反应温度低, 无二次污染
实施情况	国内外运用成熟, 邻法装置副产品质量高	国内外运用成熟, 现为国内苯酐尾气处理优选方案	国外有部分装置使用, 邻法较多, 国内案例少
发展方向	针对蔡法苯酐装置配套富马酸工艺的优化	切换阀门的设备优化和新的切换方式的研究	系统热回收工艺的优化和苯酐尾气专用催化剂的研发

润空间稳定, 预期会有大批新的或改造的苯酐装置投入建设, 在环保日益重要的今天, 解决好尾气处理亦是苯酐装置生产运行的关键。根据上述分析和比较, 可以看出 3 种方法都有自己的优势和不足, 无论是新建苯酐装置还是对尾气处理装置的改造, 建设单位都可以根据自身条件和周边实际情况作出合理的选择。随着工艺的进步和创新及专用催化剂的研发和推广, 苯酐装置尾气的处理技术也将在相互比拼中得到不断优化和完善。

参考文献 (References):

- [1] 王 东. 蔡法固定床苯酐生产技术 [J]. 广州化工, 2010, 38 (12): 233-235.
Wang Dong. The fixed bed reaction technology of phthalic anhydride production from naphthalene [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(12): 233-235.
- [2] 张 慧, 闵长春. 富马酸生产工艺进展 [J]. 化工科技, 2002, 10 (5): 53-56.
Zhang Hui, Min Changchun. Study on the production process of fumaric acid [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2002, 10(5): 53-56.
- [3] 张春林. 苯酐副产富马酸工艺的改进 [J]. 化工环保, 2004, 24

(S1): 55-56.

Zhang Chunlin. Improvement of phthalic anhydride by-product of fumaric acid process [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2004, 24(S1): 55-56.

- [4] 项兆邦, 夏光华, 叶 剑. RTO 技术治理挥发性有机废气工程应用研究 [J]. 绿色科技, 2014(10): 174-177.
Xiang Zhaobang, Xia Guanghua, Ye Jian. A research on the application of regenerative thermal oxidizer technology in dealing with volatile organic exhaust gas project [J]. Journal of Green Science and Technology, 2014(10): 174-177.
- [5] 邹 航. 蓄热式废气焚烧炉 (RTO) 在彩涂线的应用 [J]. 工业炉, 2010, 32(2): 24-25.
Zou Hang. Application of regenerative thermal oxidizer in color coating line [J]. Industry Furnace, 2010, 32(2): 24-25.
- [6] 李志松, 蔡复礼. 催化焚烧处理挥发性有机物技术进展 [J]. 工业催化, 1998(5): 18-21.
Li Zhisong, Cai Fuli. Recent advances in the technologies for treatment of VOCs by catalytic incineration [J]. Industry Furnace, 1998(5): 18-21.
- [7] 王伯超. 催化焚烧技术在苯酚丙酮装置尾气处理中的应用 [J]. 石化技术, 2011, 18(4): 49-51.
Wang Bochao. The application of catalytic incineration technology for exhaust gas treatment in plant of phenol and acetone [J]. Petrochemical Industry Technology, 2011, 18(4): 49-51.