



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110756003 A

(43)申请公布日 2020.02.07

(21)申请号 201911019568.7

(22)申请日 2019.10.24

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100020 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

申请人 中石化南京化工研究院有限公司

(72)发明人 于品华 孔凡敏 赵运生 苏豪  
吴小莲 张叶 徐莉

(74)专利代理机构 南京源古知识产权代理事务  
所(普通合伙) 32300

代理人 马晓辉

(51)Int.Cl.

B01D 53/14(2006.01)

B01D 53/22(2006.01)

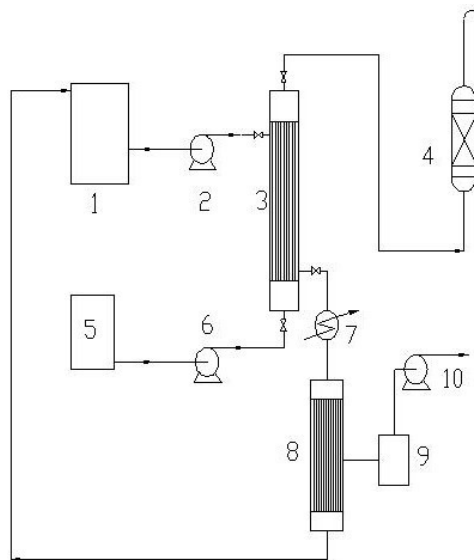
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种采用膜吸收处理废气中四氢呋喃分离方法

(57)摘要

一种采用膜吸收处理废气中四氢呋喃分离方法,将含有四氢呋喃的废气采用收集装置收集,经引风机送入膜吸收器的管程,采用溶剂泵将吸收溶剂打入膜吸收器的壳程,溶剂与四氢呋喃在膜吸收器中逆流传质。脱除了四氢呋喃的净化气经活性炭床层吸附净化后,即可高处排放。吸收了四氢呋喃的溶剂经预热后,进入膜蒸馏器,在膜蒸馏器中四氢呋喃在真空泵的作用下解吸,解吸出的四氢呋喃经冷箱冷凝后加以回收,溶剂再生后循环使用。本发明与现有普通吸收塔吸收相比,避免了吸收溶剂与气体直接接触,具有设备投资少、能耗低、避免二次污染等优势,特别适合含有四氢呋喃有机废气的回收处理。



1. 一种采用膜吸收处理废气中四氢呋喃分离方法,包括以下步骤:第一步:将四氢呋喃收集的含有四氢呋喃的废气通过引风机(6)送至膜吸收器(3),将溶剂储槽(1)内的吸收溶剂通过溶剂泵(2)打入膜吸收器(3);第二步:将废气中的四氢呋喃和吸收溶剂在膜吸收器(3)内逆流传质,尾气经过尾气吸附罐(4)进一步脱除至排放浓度后排放;第三步:吸收了四氢呋喃的吸收溶剂经预热器(7)预热后进入膜蒸馏器(8),第四步:挥发出的四氢呋喃由真空泵(10)抽入冷箱(9)后冷凝为液体回收利用,脱除了四氢呋喃的吸收溶剂重新进入到溶剂储槽循环使用。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述膜吸收器(3)和所述膜蒸馏器(8)都所采用的膜组件为中空纤维膜。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于:在所述膜吸收器(3)中,所述废气进入所述膜吸收器(3)的中空纤维膜的管程,所述吸收溶剂进入所述膜吸收器(3)的中空纤维膜的壳程,在所述膜吸收器(3)的中空纤维膜表面废气和吸收溶剂逆流传质。

4. 如权利要求2或3所述的方法,其特征在于:在所述膜蒸馏器(8)中,吸收溶剂进入到膜蒸馏器(8)的中空纤维膜的管程。

5. 如权利要求2或3所述的方法,其特征在于:膜蒸馏器(8)的壳程和真空泵(10)连接,所述真空泵(10)对所述膜蒸馏器(8)的壳程施加负压,所述膜蒸馏器(8)和真空泵(10)之间设有冷箱(9)。

6. 如权利要求2或3所述的方法,其特征在于:所述中空纤维膜材料为聚四氟乙烯、聚丙烯、聚砜、聚醚砜中的一种或多种的组合。

7. 如权利要求1-3任一权利要求所述的方法,其特征在于:所述吸收溶剂采用水、1,2-二氯乙烷、环己酮、乙二醇单乙醚、乙二醇、丙三醇、二丙酮醇中一种或者多种的组合。

8. 如权利要求1-3任一权利要求所述的方法,其特征在于:在第三步中,所述预热器(7)的预热温度为66℃~75℃。

9. 如权利要求1-3任一权利要求所述的方法,其特征在于:所述冷箱(9)温度为-10~10℃。

10. 如权利要求1-3任一权利要求所述的方法,其特征在于:所述真空泵(10)的压力控制在1Pa~10000Pa。

## 一种采用膜吸收处理废气中四氢呋喃分离方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于节能环保领域,涉及一种采用膜吸收处理废气中四氢呋喃分离方法。

### 背景技术

[0002] 聚乙烯催化剂有三大体系:铬系高效催化剂、Ziegler-Natta高效催化剂及茂金属系高效催化剂。其中,Mg-Ti系高效催化剂以其优良的性能在聚乙烯催化剂领域中占有重要地位,其制备方法有共研磨法、悬浮浸滞法和化学反应法。化学反应法是最新开发的制备高效催化剂的方法,其基本制备过程是将卤化镁先后与有机醇类和烷基铝进行反应,生成固体悬浮液,再将得到的固体悬浮液在给电子体和烷基铝的存在下与过渡金属卤化物进行反应,最终制得催化剂主成分,该催化剂主成分与助催化剂有机金属化合物一起构成高效催化剂母液,将催化剂母液浸滞到经处理过的载体上,并最终制得高效催化剂。

[0003] 在母液配制过程中经常使用到的有机溶剂主要是作为给电子体的四氢呋喃,其次还包括戊烷、二乙醚、乙酸乙酯、环戊烷、环己烷、苯等。配制槽、母液罐溶剂蒸出-冷凝回收后排放的尾气、淤浆催化剂喷雾干燥的排放尾气、溶剂精馏和精制干燥操作产生的尾气、储罐呼吸气和物料输送气包括吹扫气这些废气都含有四氢呋喃和戊烷,由于是常压操作,低沸点的有机溶剂挥发损失严重,产生了严重的环境污染和经济损失。此外,一般选用硅胶作为催化剂载体,在其活化过程中会产生含尘废气和硅胶残渣,催化剂过滤时会产生结片等废渣。相比于废渣,催化剂制备过程中产生的VOC排放是需要高度关注的环境问题。由于四氢呋喃毒性大、爆炸下限低,对车间污染严重,给操作人员带来的严重的安全威胁。

[0004] 四氢呋喃是一种典型的挥发性有机物沸点66℃,在催化剂制备过程中产生的含有四氢呋喃的废气需经过处理才能排放到大气。挥发性有机物的回收方法主要有压缩-冷凝法、吸附法、膜分离法、焚烧处理法、高级氧化法、溶剂吸收法等技术,其中回收性处理方法有压缩-冷凝法、吸附法、膜分离法、溶剂吸收法等,压缩冷凝法、溶剂吸收法针对的是较高浓度的有机废气,而吸附法则针对低浓度有机废气特别有效。

[0005] 传统的溶剂吸收法是采用吸收塔,上升的气体与自塔顶来的溶剂逆流直接接触传质,回收废气中的有机物。然而存在的问题是溶剂会挥发进入尾气中,造成溶剂损失与二次污染,气液传质受气液平衡限制,无法达到较高的气体净化度。为克服以上缺点,近年来膜吸收的概念陆续被提出,先后用于脱除气体中酸性气体CN201210380477.8、CN200510095472.0、混合气体脱氨CN201310349390.9等领域,然而还未有采用膜吸收法处理含挥发性有机物的报道。

[0006] 为克服传统溶剂洗涤法处理四氢呋喃有机废气时,溶剂挥发污染与气体净化度不高的缺点,本发明提出采用膜吸收处理四氢呋喃废气的方法,同时四氢呋喃再生系统采用膜蒸馏的方法,有效克服了溶剂洗涤法的缺点。

### 发明内容

[0007] 1、所要解决的技术问题:

统的溶剂吸收法是采用吸收塔,上升的气体与自塔顶来的溶剂逆流直接接触传质,回收废气中的有机物。然而存在的问题是溶剂会挥发进入尾气中,造成溶剂损失与二次污染,气液传质受气液平衡限制,无法达到较高的气体净化度。

[0008] 2、技术方案:

为了解决以上问题,本发明提供了一种采用膜吸收处理废气中四氢呋喃分离方法,包括以下步骤:第一步:将四氢呋喃收集的含有四氢呋喃的废气通过引风机送至膜吸收器,将溶剂储槽内的吸收溶剂通过溶剂泵打入膜吸收器;第二步:将废气中的四氢呋喃和吸收溶剂在膜吸收器内逆流传质,尾气经过尾气吸附罐进一步脱除至排放浓度后排放;第三步:吸收了四氢呋喃的吸收溶剂经预热器7预热后进入膜蒸馏器,第四步:挥发出的四氢呋喃由真空泵1抽入冷箱后冷凝为液体回收利用,脱除了四氢呋喃的吸收溶剂重新进入到溶剂储槽循环使用。

[0009] 所述膜吸收器和所述膜蒸馏器都所采用的膜组件为中空纤维膜。

[0010] 在所述膜吸收器中,所述废气进入所述膜吸收器的中空纤维膜的管程,所述吸收溶剂进入所述膜吸收器的中空纤维膜的管程的壳程,在所述膜吸收器3的中空纤维膜表面废气和吸收溶剂逆流传质量。

[0011] 在所述膜蒸馏器中,吸收溶剂进入到膜蒸馏器的中空纤维膜的管程。

[0012] 所述中空纤维膜材料为聚四氟乙烯、聚丙烯、聚砜、聚醚砜中的一种或多种的组合。

[0013] 所述吸收溶剂采用水、1,2-二氯乙烷、环己酮、乙二醇单乙醚、乙二醇、丙三醇、二丙酮醇中一种或者多种的组合。

[0014] 在第三步中,所述预热器的预热温度为66℃~75℃。

[0015] 所述冷箱温度为-10~10℃。

[0016] 所述真空泵的压力控制在1Pa~10000Pa。

[0017] 3、有益效果:

本发明采用含有微孔膜中空纤维的膜吸收器将吸收溶剂与气体隔离开来,利用有机蒸汽在溶剂中的溶解性能,使气体中四氢呋喃在与溶剂逆流接触过程中溶解在溶剂中而被脱除,尾气经吸附进一步处理后即可排放,吸收了四氢呋喃的溶剂通过预热-膜蒸馏再生。相比于普通的溶剂逆流接触法脱除有机蒸汽,本发明所述溶剂与有机废气间接接触,降低了溶剂的挥发损失及二次污染,同时提高了传质效率。特别适用于聚乙烯催化剂制备行业中四氢呋喃有机废气的处理。

## 附图说明

[0018] 图1为废气中四氢呋喃分离方法工艺流程简图。

[0019] 附图中,1—溶剂储槽 2—溶剂泵 3—膜吸收器 4—尾气吸附罐 5—四氢呋喃收集装置 6—引风机 7—预热器 8—膜蒸馏器 9—冷箱 10—真空泵。

## 具体实施方式

[0020] 下面结合附图和实施例来对本发明进行详细说明。

[0021] 一种采用膜吸收处理废气中四氢呋喃分离方法,包括以下步骤:第一步:将四氢呋

喃收集的含有四氢呋喃的废气通过引风机6送至膜吸收器3,将溶剂储槽1内的吸收溶剂通过溶剂泵2打入膜吸收器3;第二步:将废气中的四氢呋喃和吸收溶剂在膜吸收器3内逆流传质,尾气经过尾气吸附罐4进一步脱除至排放浓度后排放;第三步:吸收了四氢呋喃的吸收溶剂经预热器7预热后进入膜蒸馏器8,第四步:挥发出的四氢呋喃由真空泵10抽入冷箱9后冷凝为液体回收利用,脱除了四氢呋喃的吸收溶剂重新进入到溶剂储槽循环使用。

[0022] 本发明的方法的流程具体为:采用膜吸收处理废气中四氢呋喃分离方法,采用膜吸收器3为分离介质,将吸收溶剂打入膜吸收器3的壳程,含有四氢呋喃的废气进入膜吸收器3的管程,气体中的四氢呋喃和吸收溶剂通过膜吸收器3的中空纤维膜表面的微孔传质,最终四氢呋喃被吸收进入溶剂相,尾气经尾气吸附罐4进一步吸附处理后放空,溶剂相经预热至指定温度后,进入膜蒸馏器8的管程,在膜蒸馏器8的壳程通过真空泵10施加负压,驱动四氢呋喃蒸气进入中空纤维膜另一侧,采用设定至指定温度的冷箱9于膜蒸馏器后,四氢呋喃在冷箱中冷凝得到回收。脱除四氢呋喃后的溶剂循环使用。

[0023] 实施例1:

聚乙烯催化剂生产过程中产生的四氢呋喃废气,主要成分是氮气和四氢呋喃,采用乙二醇作为吸收溶剂,采用溶剂泵将乙二醇打入膜吸收器的壳程,含四氢呋喃的废气由引风机送入膜吸收器的管程,乙二醇与四氢呋喃逆流接触传质。膜吸收器采用中空纤维膜组件,膜材料采用聚丙烯。脱除了四氢呋喃的废气,经颗粒活性炭进一步脱除残余四氢呋喃后排放。吸收了四氢呋喃的溶剂经预热器加热至66℃,进入膜蒸馏器的管程,采用真空泵抽吸膜蒸馏器的壳程,真空操作压力为1Pa,溶剂中挥发出的四氢呋喃气体在冷箱中被冷凝成液体加以回收,冷箱温度设定为0℃。脱除了四氢呋喃的溶剂得以循环使用。

[0024] 实施例2:

聚乙烯催化剂生产过程中产生的四氢呋喃废气,主要成分是氮气和四氢呋喃,采用1,2-二氯乙烷作为吸收溶剂,采用溶剂泵将1,2-二氯乙烷打入膜吸收器的壳程,含四氢呋喃的废气由引风机送入膜吸收器的管程,1,2-二氯乙烷与四氢呋喃逆流接触传质。膜吸收器采用中空纤维膜组件,膜材料采用聚四氟乙烯。脱除了四氢呋喃的废气,经活性炭纤维进一步脱除残余四氢呋喃后排放。吸收了四氢呋喃的溶剂经预热器加热至72℃,进入膜蒸馏器的管程,采用真空泵抽吸膜蒸馏器的壳程,真空操作压力为1000Pa,溶剂中挥发出的四氢呋喃气体在冷箱中被冷凝成液体加以回收,冷箱温度设定为-10℃。脱除了四氢呋喃的溶剂得以循环使用。

[0025] 实施例3:

聚乙烯催化剂生产过程中产生的四氢呋喃废气,主要成分是氮气和四氢呋喃,采用水作为吸收溶剂,采用溶剂泵将水打入膜吸收器的壳程,含四氢呋喃的废气由引风机送入膜吸收器的管程,水与四氢呋喃逆流接触传质。膜吸收器采用中空纤维膜组件,膜材料采用聚砜。脱除了四氢呋喃的废气,经整体蜂窝活性炭进一步脱除残余四氢呋喃后排放。吸收了四氢呋喃的溶剂经预热器加热至75℃,进入膜蒸馏器的管程,采用真空泵抽吸膜蒸馏器的壳程,真空操作压力为10000Pa,溶剂中挥发出的四氢呋喃气体在冷箱中被冷凝成液体加以回收,冷箱温度设定为10℃。脱除了四氢呋喃的溶剂得以循环使用。

[0026] 实施例4:

聚乙烯催化剂生产过程中产生的四氢呋喃废气,主要成分是氮气和四氢呋喃,采用环

己酮作为吸收溶剂,采用溶剂泵将环己酮打入膜吸收器的壳程,含四氢呋喃的废气由引风机送入膜吸收器的管程,环己酮与四氢呋喃逆流接触传质。膜吸收器采用中空纤维膜组件,膜材料采用聚醚砜。脱除了四氢呋喃的废气,经活性炭纤维进一步脱除残余四氢呋喃后排放。吸收了四氢呋喃的溶剂经预热器加热至70℃,进入膜蒸馏器的管程,采用真空泵抽吸膜蒸馏器的壳程,真空操作压力为3000Pa,溶剂中挥发出的四氢呋喃气体在冷箱中被冷凝成液体加以回收,冷箱温度设定为5℃。脱除了四氢呋喃的溶剂得以循环使用。

[0027] 实施例5:

聚乙烯催化剂生产过程中产生的四氢呋喃废气,主要成分是氮气和四氢呋喃,采用乙二醇单乙醚作为吸收溶剂,采用溶剂泵将乙二醇单乙醚打入膜吸收器的壳程,含四氢呋喃的废气由引风机送入膜吸收器的管程,乙二醇单乙醚与四氢呋喃逆流接触传质。膜吸收器采用中空纤维膜组件,膜材料采用聚砜。脱除了四氢呋喃的废气,经颗粒活性炭进一步脱除残余四氢呋喃后排放。吸收了四氢呋喃的溶剂经预热器加热至68℃,进入膜蒸馏器的管程,采用真空泵抽吸膜蒸馏器的壳程,真空操作压力为200Pa,溶剂中挥发出的四氢呋喃气体在冷箱中被冷凝成液体加以回收,冷箱温度设定为-5℃。脱除了四氢呋喃的溶剂得以循环使用。

[0028] 实施例6:

聚乙烯催化剂生产过程中产生的四氢呋喃废气,主要成分是氮气和四氢呋喃,采用丙三醇作为吸收溶剂,采用溶剂泵将丙三醇打入膜吸收器的壳程,含四氢呋喃的废气由引风机送入膜吸收器的管程,丙三醇与四氢呋喃逆流接触传质。膜吸收器采用中空纤维膜组件,膜材料采用聚丙烯。脱除了四氢呋喃的废气,经颗粒活性炭进一步脱除残余四氢呋喃后排放。吸收了四氢呋喃的溶剂经预热器加热至72℃,进入膜蒸馏器的管程,采用真空泵抽吸膜蒸馏器的壳程,真空操作压力为20 Pa,溶剂中挥发出的四氢呋喃气体在冷箱中被冷凝成液体加以回收,冷箱温度设定为-3℃。脱除了四氢呋喃的溶剂得以循环使用。

[0029] 实施例7:

聚乙烯催化剂生产过程中产生的四氢呋喃废气,主要成分是氮气和四氢呋喃,采用二丙酮醇作为吸收溶剂,采用溶剂泵将二丙酮醇打入膜吸收器的壳程,含四氢呋喃的废气由引风机送入膜吸收器的管程,二丙酮醇与四氢呋喃逆流接触传质。膜吸收器采用中空纤维膜组件,膜材料采用聚四氟乙烯。脱除了四氢呋喃的废气,经整体蜂窝活性炭进一步脱除残余四氢呋喃后排放。吸收了四氢呋喃的溶剂经预热器加热至74℃,进入膜蒸馏器的管程,采用真空泵抽吸膜蒸馏器的壳程,真空操作压力为15 Pa,溶剂中挥发出的四氢呋喃气体在冷箱中被冷凝成液体加以回收,冷箱温度设定为-8℃。脱除了四氢呋喃的溶剂得以循环使用。

[0030] 从以上实施例可以看出,本发明采用含有微孔膜中空纤维的膜吸收器将吸收溶剂与气体隔离开来,利用有机蒸汽在溶剂中的溶解性能,使气体中四氢呋喃在与溶剂逆流接触过程中溶解在溶剂中而被脱除,尾气经吸附进一步处理后即可排放,吸收了四氢呋喃的溶剂通过预热-膜蒸馏再生。相比于普通的溶剂逆流接触法脱除有机蒸汽,本发明所述溶剂与有机废气间接接触,降低了溶剂的挥发损失及二次污染,同时提高了传质效率。特别适用于聚乙烯催化剂制备行业中四氢呋喃有机废气的处理

虽然本发明已以较佳实施例公开如上,但它们并不是用来限定本发明的,任何熟习此技艺者,在不脱离本发明之精神和范围内,自当可作各种变化或润饰,因此本发明的保护范

围应当以本申请的权利要求保护范围所界定的为准。

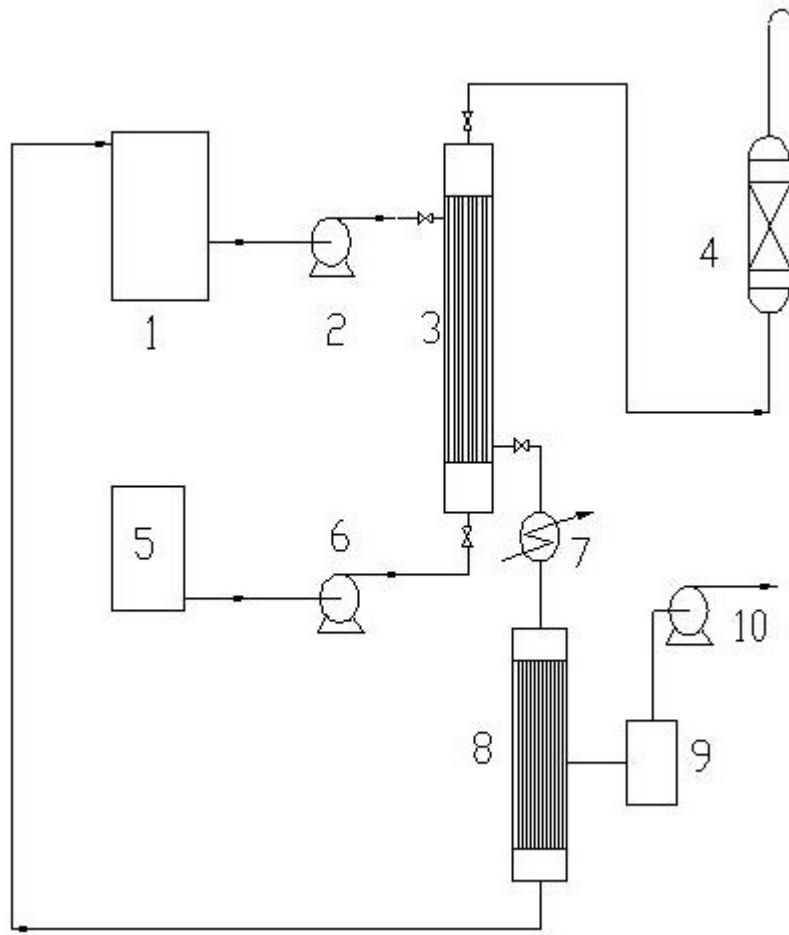


图1