



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109364695 A

(43)申请公布日 2019.02.22

(21)申请号 201811167638.9

(22)申请日 2018.10.08

(71)申请人 南京林业大学

地址 210000 江苏省南京市玄武区龙蟠路
159号

申请人 南京颐维环保科技有限公司

(72)发明人 付博 张润叶 田建昌

(51)Int.Cl.

B01D 53/14(2006.01)

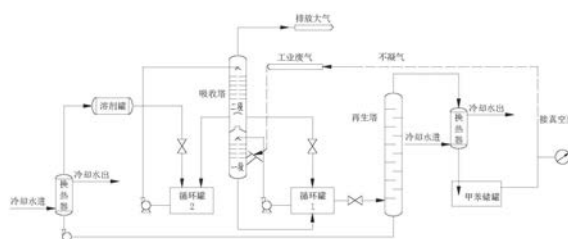
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种回收工业废气中甲苯的吸收剂及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种回收工业废气中甲苯的吸收剂及应用,包括聚乙二醇二甲醚(NHD),NHD与N-甲基吡咯烷酮(NMP)或环丁砜或邻苯二甲酸二辛酯的复合溶剂。使用该吸收剂吸收甲苯废气,得到净化气和吸收富液,富液经减压蒸馏再生后重复使用。该吸收剂具有溶解度高、净化率高、挥发性低、溶剂损失少、稳定性高、安全性好、可循环使用等优点,特别适用于甲苯废气的吸收净化处理。



1. 一种回收工业废气中甲苯的吸收剂,其特征在於:包括NHD,NHD与NMP或环丁砜或邻苯二甲酸二辛酯的复合溶剂。

2. 根据权利要求1所述的一种回收工业废气中甲苯的复合溶剂,其特征在於:NHD的质量百分浓度为80~95%,NMP或环丁砜或邻苯二甲酸二辛酯的质量百分浓度为5~20%。

3. 利用权利要求1或2所述的吸收剂回收工业废气中甲苯的方法,其特征在於,包括以下步骤:

1) 将甲苯废气从下段气体进料口进入吸收塔,在塔内自下而上流动;同时含较高浓度甲苯的吸收剂从吸收塔的中段进料口进入,自上而下与废气在吸收塔内逆流接触进行初步吸收;仍含有一定量甲苯的吸收尾气进入吸收塔上段,在塔内自下而上流动;同时含低浓度甲苯的吸收剂从吸收塔的顶部进料口进入,自上而下与吸收尾气在吸收塔内逆流接触进行再吸收;经过两次吸收处理之后的吸收尾气,将其作为净化气从吸收塔的顶部排空;吸收塔上段产生的吸收富液从吸收塔中段出料口流出,部分进入循环罐1,其余进入循环罐2,再由泵打入吸收塔的顶部进料口,作为吸收塔上段吸收液循环使用;吸收塔下段产生的吸收富液从吸收塔下段出料口流出,进入循环罐1,与吸收塔上段产生的部分吸收富液混合,再由泵打入吸收塔的中段进料口,作为吸收塔下段吸收液循环使用;

2) 定期将循环罐1内的吸收富液从再生塔的下段进料口进入,进行减压蒸馏;甲苯气体从再生塔的顶部气体出料口流出,经冷凝器冷凝后得到甲苯液体和少量水,甲苯和少量水进入甲苯储罐,不凝气再与含甲苯的废气一并送入吸收塔;再生后的贫液从再生塔下段出料口流出,经换热器冷却后进入溶剂罐,由溶剂罐定期流入循环罐2,补充吸收塔上段吸收液。

4. 根据权利要求3所述的利用吸收剂回收工业废气中甲苯的方法,其特征在於:步骤1)中,所述的吸收塔为填料塔,分为上下两段,废气在塔内自下而上流动,同时甲苯含量低于2‰的吸收剂从吸收塔的中段进料口进入与废气逆流接触进行初步吸收,同时甲苯含量低于0.5‰的吸收剂从塔顶喷淋而下,自上而下与吸收尾气逆流接触进行再吸收;吸收塔上下两段相通,吸收尾气可以从下段进入上段,吸收塔上段产生的吸收富液从吸收塔中段出料口流出,部分进入循环罐1,其余进入循环罐2,再由泵打入吸收塔的顶部进料口,作为吸收塔上段吸收液循环使用;吸收塔下段产生的吸收富液从吸收塔下段出料口流出,进入循环罐1,与吸收塔上段产生的部分吸收富液混合,再由泵打入吸收塔的中段进料口,作为吸收塔下段吸收液循环使用。

5. 根据权利要求3所述的一种回收工业废气中甲苯的方法,其特征在於:步骤1)中,吸收塔操作温度为20~40℃,操作压力0.95~1.05bar,废气中甲苯浓度为3000~12000 mg/m³;上段吸收塔理论板数为2~10块,下段理论板数为2~10块,液气比为2.5 ~3.5L/m³。

6. 根据权利要求3所述的一种回收工业废气中甲苯的方法,其特征在於:步骤2)中,减压蒸馏时,控制再生塔内压力为10~50kPa,温度为140~170℃。

7. 根据权利要求3所述的一种回收工业废气中甲苯的方法,其特征在於:步骤2)中,富液经减压蒸馏后的贫液,经冷凝器降温至20~40℃后再送入溶剂罐。

8. 根据权利要求3所述的一种回收工业废气中甲苯的方法,其特征在於:步骤2)中,再生后的吸收剂中甲苯含量低于0.5‰,同时水含量低于0.5%。

一种回收工业废气中甲苯的吸收剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于VOCs废气治理技术领域,涉及一种回收有机废气的吸收剂,具体地说是一种从工业有机废气中回收甲苯的吸收剂及其应用。

背景技术

[0002] 甲苯废气治理一直是我国工业废气治理的难点与重点,根据甲苯废气处理的技术思路,一般可分为消除法和回收法两种。消除法是将废气中的VOCs消除,包括燃烧法、光催化氧化法、低温等离子体法和生物降解法;回收法是以资源化回收为理念,尽可能回收废气中的有用组分,达到环境治理和资源节约的目的,包括冷凝法、吸收法、吸附法和膜分离法。

[0003] 燃烧法适合处理小风量,高浓度,连续排放的甲苯废气,然而该法有爆炸危险,对低浓度甲苯废气需要添加额外热源,且一次性投资成本较高;光催化氧化法只能处理低浓度、低风量的VOCs废气,技术尚不成熟,没有实现工业化;低温等离子法作为一种强氧化法,其对有机物的净化处理效率有限,难以将有机物最终氧化为CO₂和H₂O,具有较大的局限性;微生物降解法通过微生物的新陈代谢将VOCs氧化降解,对环境无二次污染、操作简单方便、能耗低、长期运行费用低,但仅适用于低浓度VOCs废气处理;吸附法虽然净化率较高,但在VOCs 冷凝回收过程中,易造成二次污染,且固体吸附剂不宜清洗再生,可能会造成堵塞现象;冷凝法回收效果稳定,但受气液相平衡限制,难以获得非常高的VOCs 去除率;膜分离法非适合高浓度VOCs废气治理,具有工艺流程简单、处理效率高、对环境无二次污染、节能、应用范围广等优点,但是膜的费用投资较高,处理量相对较小,处理速度缓慢,售后维护费用较高;吸收法主要分为物理吸收和化学吸收两种吸收方式,VOCs废气处理一般采用物理吸收方法,物理吸收法因具有对废气物理指标(浓度、流量、湿度、颗粒物含量等)要求宽泛、工艺简单、设备简便、操作方便、容易再生、吸收剂可循环利用等优势,是目前资源化处理中高浓度甲苯废气的主流方法。

[0004] ZL201710963579.5公开的一种用于吸收甲苯的高效低损溶剂和流程,使用 NMP作为吸收剂,涉及一个吸收塔和两个再生塔。但NMP溶解度较低,易挥发,虽然吸收塔上段用水作溶剂对该部分NMP进行吸收,但水分含量过多会增加再生能耗,NMP损耗量也会增大。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的不足,本发明的目的在于提供一种回收工业废气中甲苯的吸收剂及应用,具有溶解度高、净化率高、挥发性低、溶剂损失少、稳定性高、安全性好等优势。本发明的另一目的是提供一种上述吸收剂的应用。

[0006] 技术方案:为了实现上述发明目的,本发明采用的技术方案为:

[0007] 一种回收工业废气中甲苯的吸收剂,其特征在于:包括NHD,NHD与NMP 或环丁砜或邻苯二甲酸二辛酯的复合溶剂。

[0008] 所述回收工业废气中甲苯的复合溶剂,NHD的质量百分浓度为80~95%, NMP或环丁砜或邻苯二甲酸二辛酯质量百分浓度为5~20%。

[0009] 利用所述的吸收剂回收工业废气中甲苯的方法,包括以下步骤:

[0010] 1) 将甲苯废气从下段气体进料口进入吸收塔,在塔内自下而上流动;同时含较高浓度甲苯的吸收剂从吸收塔的中段进料口进入,自上而下与废气在吸收塔内逆流接触进行初步吸收;仍含有一定量甲苯的吸收尾气进入吸收塔上段,在塔内自下而上流动;同时含低浓度甲苯的吸收剂从吸收塔的顶部进料口进入,自上而下与吸收尾气在吸收塔内逆流接触进行再吸收;经过两次吸收处理之后的吸收尾气,将其作为净化气从吸收塔的顶部排空;吸收塔上段产生的吸收富液从吸收塔中段出料口流出,部分进入循环罐1,其余进入循环罐2,再由泵打入吸收塔的顶部进料口,作为吸收塔上段吸收液循环使用;吸收塔下段产生的吸收富液从吸收塔下段出料口流出,进入循环罐1,与吸收塔上段产生的部分吸收富液混合,再由泵打入吸收塔的中段进料口,作为吸收塔下段吸收液循环使用;

[0011] 2) 定期将循环罐1内的吸收富液从再生塔的下段进料口进入,进行减压蒸馏;甲苯气体从再生塔的顶部气体出料口流出,经冷凝器冷凝后得到甲苯液体和少量水,甲苯和少量水进入甲苯储罐,不凝气再与含甲苯的废气一并送入吸收塔;再生后的贫液从再生塔下段出料口流出,经换热器冷却后进入溶剂罐,由溶剂罐定期流入循环罐2,补充吸收塔上段吸收液。

[0012] 步骤1)中,所述的吸收塔为填料塔,分为上下两段,废气在塔内自下而上流动,同时甲苯含量低于2‰的吸收剂从吸收塔的中段进料口进入与废气逆流接触进行初步吸收,同时甲苯含量低于0.5‰的吸收剂从塔顶喷淋而下,自上而下与吸收尾气逆流接触进行再吸收;吸收塔上下两段相通,吸收尾气可以从下段进入上段,吸收塔上段产生的吸收富液从吸收塔中段出料口流出,部分进入循环罐1,其余进入循环罐2,再由泵打入吸收塔的顶部进料口,作为吸收塔上段吸收液循环使用;吸收塔下段产生的吸收富液从吸收塔下段出料口流出,进入循环罐1,与吸收塔上段产生的部分吸收富液混合,再由泵打入吸收塔的中段进料口,作为吸收塔下段吸收液循环使用;

[0013] 步骤1)中,吸收塔操作温度为20~40℃,操作压力0.95~1.05bar,废气中甲苯浓度为3000-12000mg/m³;上段吸收塔理论板数为2~10块,下段理论板数为2~10块,液气比为2.5~3.5L/m³。

[0014] 步骤2)中,减压蒸馏时,控制再生塔内压力为10~50kPa,温度为140~170℃

[0015] 步骤2)中,富液经减压蒸馏后的贫液,送入溶剂罐。

[0016] 步骤2)中,贫液经冷凝器降温至常温后再进入溶剂罐。

[0017] 步骤2)中,再生后的吸收剂中甲苯含量低于0.5‰,同时水含量低于0.5%。

[0018] 本发明吸收剂NHD具有溶解度高、净化率高、挥发性低、溶剂损失少、稳定性高、安全性好等特性,复合溶剂中的NMP、环丁砜、邻苯二甲酸二辛酯具有沸点高、溶解性好等特性,可以减少主溶剂的挥发,提高对甲苯的溶解度,降低能耗。

[0019] 本发明通过将物理吸收和减压蒸馏相结合,采用两级循环吸收装置实现工业废气中甲苯的净化回收,使用NHD、NHD-NMP/环丁砜/邻苯二甲酸二辛酯的吸收剂,较单一的NHD吸收剂对甲苯有更高的溶解度、净化率和再生利用效果,且溶剂损失率小。

[0020] 本发明采用含甲苯-N₂混合气模拟废气,由氮气钢瓶流出的氮气经减压阀减压后,沿管道通入储液罐(储存有甲苯液体)中。通过氮气的鼓泡作用加速甲苯液体的挥发,进而使得甲苯蒸汽混入氮气中。通过调节通入甲苯液体的氮气流量来控制其挥发速度,由此配

得不同浓度的甲苯与氮气的混合气体,混合气中甲苯含量约 $8000\text{mg}/\text{m}^3$,水蒸气含量约 2.0% 。

[0021] 在步骤1)中,上段吸收塔中吸收液的甲苯含量应低于 0.5% ,同时水含量应低于 0.5% ,下段吸收塔中吸收液的甲苯的含量应低于 2% 。在步骤2)中,富液再生后的贫液经冷凝器降温至常温后送入溶剂罐,定期流入循环罐2,有利于提高吸收液的重复利用率和甲苯的吸收率。

[0022] 有益效果:与现有处理技术相比,本发明具有以下优点:

[0023] 1)吸收过程中NMP平均溶剂损失率为 1.83% ,而NHD、NHD-NMP平均溶剂损失率分别为 0.61% 、 0.45% ,解决了NMP溶剂损失率较大的问题,降低工艺成本。

[0024] 2)本发明采用的两级循环吸收塔,可以实现吸收液的梯级吸收,提高吸收液的利用率,具有处理甲苯浓度范围广、吸收效率高、安全性高等特点。

[0025] 3)本发明设计合理,考虑实际废气和吸收液的水蒸气和甲苯对吸收效果的影响,控制上段吸收塔中吸收液的甲苯含量低于 0.5% ,同时水含量低于 0.5% ,下段吸收塔中吸收液的甲苯的含量低于 2% ,提高甲苯的吸收率。

[0026] 4)本发明能实现甲苯废气的高效净化和回收效率,甲苯的净化率可达到 91% 以上,富液解吸率达 99.8% 。

[0027] 5)本发明采用的填料塔既能实现适宜的气液接触状况,又能适当地增大液气比,从而能保证较高的吸收效率。

附图说明

[0028] 图1是利用吸收剂循环回收工业废气中甲苯的方法的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明。

[0030] 实施例1

[0031] 本发明要处理的废气来源于芳烃生产尾气,含有 $6\sim 10\text{g}/\text{m}^3$ 甲苯和部分水蒸气。由于在现有实验条件下,无法获得与工厂实际组成一样的甲苯废气,因此需要对实验所用的甲苯废气进行模拟,模拟废气中甲苯含量约 $8000\text{mg}/\text{m}^3$,水蒸气含量约 2.0% 。

[0032] 水分含量使用卡尔费休法的微量水分测定仪进行测定,采用GC9800气相色谱仪检测进气与尾气中甲苯浓度,测量的峰面积大小通过甲苯标准曲线来反应所测量的甲苯含量,进而计算甲苯的吸收率,并通过气相色谱仪测定解吸前后溶液中甲苯的含量。

[0033] 工艺装置:如图一所示,主要设备为二级循环填料吸收塔、再生塔。

[0034] 工艺流程:含甲苯的工业废气(气体流量为 $4\text{L}/\text{min}$,甲苯浓度为 $8000\text{mg}/\text{m}^3$,液气比为 $2.5\text{L}/\text{m}^3$,进气压力 1.05bar)首先从吸收塔(吸收塔上段理论板数为6块,下段理论板数为4块,总理论板数为10块,塔顶喷淋压力为 1.0bar ,操作温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下段气体进料口进入吸收塔,在吸收塔内自下而上流动;同时低于 2% 甲苯的复合吸收剂从吸收塔的中段进料口进入,自上而下与废气在吸收塔内逆流接触进行初步吸收;仍含有一定量甲苯的吸收尾气进入吸收塔上段,在塔内自下而上流动;同时低于 0.5% 甲苯的吸收剂从吸收塔的顶部进料口进入,自上而下与吸收尾气在吸收塔内逆流接触进行再吸收;经过两次吸收处理之后的

吸收尾气,将其作为净化气从吸收塔的顶部排空;吸收塔上段产生的吸收富液从吸收塔中段出料口流出,部分进入循环罐1,其余进入循环罐2,再由泵打入吸收塔的顶部进料口,作为吸收塔上段吸收液循环使用;吸收塔下段产生的吸收富液从吸收塔下段出料口流出,进入循环罐1,与吸收塔上段产生的部分吸收富液混合,再由泵打入吸收塔的中段进料口,作为吸收塔下段吸收液循环使用;定期将循环罐1内的吸收富液从再生塔(再生塔操作温度为140~170℃操作压力为10~50kPa)的下段进料口进入,进行减压蒸馏;甲苯气体从再生塔的顶部气体出料口流出,经冷凝器冷凝后得到甲苯液体和少量水,甲苯和少量水进入甲苯储罐,不凝气再与含甲苯的工业废气一并送入吸收塔;再生后的贫液(甲苯含量低于0.5%,同时水含量低于0.5%)从再生塔下段出料口流出,经换热器(冷却介质为冷却水)冷却至常温后进入溶剂罐,由溶剂罐定期流入循环罐2,补充吸收塔上段吸收液。具体复合吸收剂组分用量和操作参数如表1所示。

[0035] 表1复合吸收剂组分用量和操作参数

[0036]

序号	NHD	NMP	环丁砜	邻苯二甲酸二辛酯	液气比(L/m ³)
1	100	0	0	0	2.5
2	95	5	0	0	2.5
3	90	10	0	0	2.5
4	85	15	0	0	2.5
5	80	20	0	0	2.5
6	95	0	5	0	2.5
7	90	0	10	0	2.5
8	85	0	15	0	2.5
9	80	0	20	0	2.5
10	95	0	0	5	2.5
11	90	0	0	10	2.5
12	85	0	0	15	2.5
13	80	0	0	20	2.5

[0037] 具体吸收结果如表2所示。

[0038] 表2吸收结果

[0039]

序号	进气甲苯浓度 (mg/m ³)	尾气浓度 (mg/m ³)	一段吸收率	二段吸收率	总吸收率
1	8000	720	38.2%	85.4%	91.00%
2	8000	704	38.4%	85.7%	91.20%
3	8000	680	38.5%	86.2%	91.50%
4	8000	656	38.5%	86.7%	91.80%
5	8000	632	38.6%	87.1%	92.10%
6	8000	664	38.5%	86.5%	91.70%
7	8000	608	38.8%	87.6%	92.40%
8	8000	560	39.1%	88.5%	93.00%
9	8000	512	39.3%	89.4%	93.60%
10	8000	624	38.8%	87.3%	92.20%
11	8000	568	39.1%	88.3%	92.90%
12	8000	504	39.3%	89.6%	93.70%
13	8000	488	39.5%	89.9%	93.90%

[0040] 由表2可知,在温度30℃液气比2.5L/m³,进气浓度约为8000mg/m³,吸收剂NHD及其复合溶剂对甲苯的吸收效果较好,均能达到91%以上,邻苯二甲酸二辛酯与NHD的复配效果最好,吸收率可达93.9%,环丁砜次之。

[0041] 实施例2

[0042] 采用80wt%的NHD和20wt%的环丁砜配制成吸收剂,吸收废气中甲苯。产生的含甲苯的吸收富液从吸收塔下段出料口流出,进入循环罐1,再由循环罐1从再生塔下段进料口流入,进入再生塔(再生塔操作温度为140~170℃操作压力为10~50kPa)进行减压蒸馏,再生的贫液(甲苯含量低于0.5‰,同时水含量低于0.5%)从再生塔下段出料口流出,经冷凝器(冷却介质为冷却水)冷却至18~20℃存入溶剂罐,定期流入循环罐2。结果如表3所示

[0043] 表3重复吸收效果

[0044]

序号	温度 ℃	压力 kPa	甲苯解吸率	再生前 水含量	再生后 水含量	再生液对甲苯吸收效果
1	140	10	82.3%	2%	0.49%	89.2%
2	150	10	93.4%	2%	0.41%	91.8%
3	160	10	99.8%	2%	0.18%	93.1%
4	170	10	99.8%	2%	0.12%	93.4%
6	160	30	92.5%	2%	0.45%	90.1%
8	160	50	79.8%	2%	0.69%	82.4%

[0045] 由表3可知,再生温度和再生压力会影响再生液的吸收效果,升温、减压对解吸过程有利;在再生温度160℃再生压力10kPa时,再生后的富液已能达到良好的吸收效果;当再生液中甲苯解吸率大于99.8%,同时水含量低于0.5%,再生液有较好的吸收效果。

[0046] 在吸收温度30℃液气比2.5L/m³,进气浓度8000mg/m³的吸收条件和再生温度160℃再生压力10kPa的再生条件下,对吸收剂循环使用8次后的结果如表4所示:

[0047] 表4循环吸收效果

[0048]

重复次数	吸收率	溶剂损失率
1	93.10%	3.56%
2	93.10%	
3	92.40%	
4	91.40%	
5	89.50%	
6	89.10%	
7	88.50%	
8	88.10%	

[0049] 由表4可知,随着循环吸收次数的增加,吸收剂再生后的吸收率略微有所降低,循环8次后吸收率仍能达到88.1%;溶剂损失率为3.56%,平均溶剂损失率为0.45%,相比纯NMP平均溶剂损失率1.83%减少更多。

[0050] 以上实施例仅为说明本发明的技术思想,不能以此限定本发明的保护范围,凡是按照本发明提出的技术思想,在技术方案基础上所做的任何改动,均落入本发明保护范围之内。

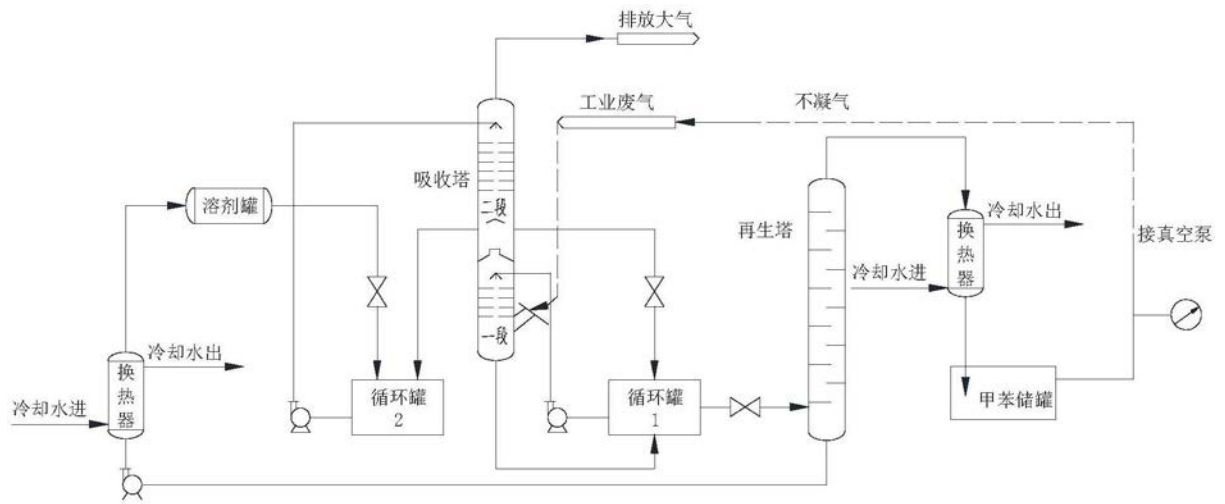


图1