

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01D 53/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02824030.8

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1268414C

[22] 申请日 2002.12.4 [21] 申请号 02824030.8

[30] 优先权

[32] 2001.12.5 [33] FR [31] 0115697

[86] 国际申请 PCT/FR2002/004169 2002.12.4

[87] 国际公布 WO2003/047725 法 2003.6.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.3

[71] 专利权人 斯奈克玛动力部件公司

地址 法国勒·海兰市

[72] 发明人 Y·博德里 J-P·朗贝尔

B·德尔佩里耶 J-F·波坦

审查员 王东升

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

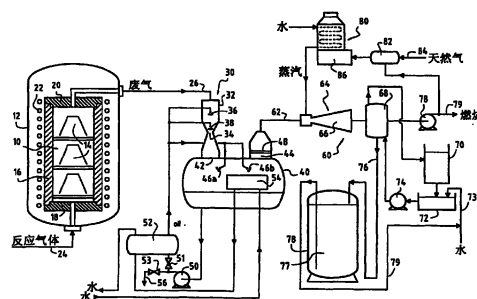
权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

处理含碳氢化合物废气的方法和装置

[57] 摘要

在通过泵送装置(60)之前,将含碳氢化合物的废气在油再循环清洗装置(30)中用芳香族油进行喷雾清洗。包含在废气中的多环芳烃以在油中吸收的方式截留。本方法适用于处理来自用于含有前体化合物热解碳的反应气体的化学汽相淀积或渗透的装置的废气,或来自渗碳装置的废气。



1. 一种处理含碳氢化合物的废气的方法，其特征在于在通过泵送装置之前，废气被喷雾的处于液态的芳香族类型油清洗，以截留多环芳烃。
5
2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述废气通过将油注入沿喷淋柱流动的废气气流而清洗。
3. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于所述油连续地在收集
10 负载有多环芳烃的油的再循环箱和至少一个用于将油喷入废气流的喷嘴之间循环。
4. 根据权利要求3所述的方法，其特征在于所述油在位于所述再循环箱和所述喷嘴之间的路上被冷却。
15
5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述芳香族油的蒸汽压在0℃时低于 100 Pa。
6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所选择的油以二甲苯为基础。
20
7. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述废气的泵送是通过将所述气体通过至少一个间接冷凝型的蒸汽喷射器-冷凝器。
- 25 8. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于来自喷射器-冷凝器的浓缩物的处理是通过将其通过活性炭以回收轻质碳氢化合物和任何残余的多环芳烃。
9. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所述废气的泵吸是通过将
30 其穿过至少一个直接冷凝器型的蒸汽喷射器-冷凝器。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于来自喷射器-冷凝器的浓缩物通过将其穿过解吸焦油而进行处理。
11. 根据权利要求 7 到 10 任一项所述的方法，其特征在于至少一部分
5 洗涤过的来自喷射器-冷凝器 的气体用作燃料气体用于制备蒸汽进料给喷射器- 冷凝器的装置。
12. 一种用于权利要求 1 所述的方法中以处理含碳氢化合物的废气的装置，其特征在于其包括气体泵送装置 (60) 和安插在要处理的废气的
10 入口和泵送装置之间的油清洗装置 (30)，且所述油清洗装置包括喷淋柱 (32)，该喷淋柱的入口连接到接受废气从而使得它能沿着柱子流动，并具有将油注射入该喷淋柱的设备。
13. 根据权利要求 12 所述的装置，其特征在于所述喷淋柱 (32) 是文
15 丘里柱。
14. 根据权利要求 12 所述的装置，其特征在于所述清洗装置包含油再循环箱 (40)，其具有：连接到喷淋柱的入口；连接到将油注射到柱内以引起油在再循环箱、油注射装置和喷淋柱循环的装置的油出口；以
20 及与泵送装置相连的被清洗的气体的出口。
15. 根据权利要求 14 所述的装置，其特征在于所述清洗装置包括位于废气从喷淋柱下游路径上的热交换器(54)，以及用于向热交换器进料冷却液体的装置。
25
16. 根据权利要求 14 所述的装置，其特征在于其包括安插在再循环箱 (40) 和所述喷淋柱 (32)之间的油路上的热交换器，以及用于向热交换器进料冷却液体的装置。
- 30 17. 根据权利要求 12 所述的装置，其特征在于所述泵送装置包括至少一个间接冷凝器型的蒸汽喷射器-冷凝器 (68)。

18. 根据权利要求 17 所述的装置，其特征在于其包括用于活性炭处理的装置(78)，该装置与喷射器-冷凝器的浓缩物出口连接。
19. 根据权利要求 12 所述的装置，其特征在于所述泵送装置包括至少
5 一个间接冷凝器型的喷射器蒸汽喷射器-冷凝器 (168)。
20. 根据权利要求 19 所述的装置，其特征在于其包括与喷射器-冷凝器的浓缩物出口连接的汽提塔 (172) 。
- 10 21. 根据权利要求 17 到 20 任一项所述的装置，其特征在于其包括用于产生蒸汽以供给喷射器-冷凝器的沸腾器 (80)，所述沸腾器具有与喷射器-冷凝器气体出口相连的燃料气体进料装置。
- 15 22. 一种用于化学蒸汽渗透或沉积的工业装置，以在基底上形成包括热解碳的沉积物或用包括热解碳的基质增稠多孔基底，所述装置包括具有反应气体入口和废气出口的烘箱，以及根据权利要求 12 到 21 任一项所述的与烘箱废气出口相连的废气处理装置。

处理含碳氢化合物废气的方法和装置

背景技术

本发明涉及含多环芳烃废气的处理。

本发明的应用领域更具体而言是对工业装置产生的废气的有效的处理过程，该工业装置通过化学气相淀积或渗透，在基底形成热解碳的沉积物或用热解碳基质稠化多孔基底。

这样的装置非常广为人知。用于涂布或稠化热解碳的基底被放在一个烘箱里，向其中通入含有一种或多种所述碳的前体化合物的反应气体。前体化合物气体是碳氢化合物，典型的如甲烷、丙烷或两者的混合物。调整烘箱的压力和温度，以便于使前体化合物气体一接触到基底便分解（裂解）形成热解碳的涂层或基质。含有副产物的反应废气通过泵从烘箱不断地抽取。

反应的副产物包含具有很高凝固温度的有机化合物，特别是各种多环芳烃（PAHs），特别是例如萘、芘、蒽、茈萘……。一旦浓缩，这些反应副产物会生成焦油，很容易在废气冷却的时候在烘箱的出口管路上形成沉积物。这些焦油也会出现在泵送装置中，例如，出现在真空泵的油或蒸汽喷射器的冷凝物中。

相似的问题也会在除烘箱之外的其他用于化学蒸汽沉积或渗透的工业装置中遇到。这些工业装置，例如渗碳烘箱，也仍使用碳氢化合物作为试剂气体。

发明的目的和概述

本发明的目的是要提供对含焦油的废气、尤其对是含多环芳烃的废气的处理方法，以避免这些焦油堵塞管路或污染环境。

根据本发明，这个目标通过该方法达成：废气在通过泵送装置之前，使用喷雾芳香族油进行清洗。

与其他的气体清洗技术相比，喷雾清洗能够限制压头损失，并最大程度地减少使用带塔板的清洗柱时可能发生的焦油在器壁上的沉积。

清洗用油在清洗过程中必须保持液态，以避免生成蒸汽被废气带走。特别是来自用于汽相淀积或渗透的烘箱所产生的废气，烘箱的出口处的废气压力相对较低。因此清洗油必须呈现出低的蒸汽压，优选在 0℃ 时低于 100 帕斯卡(Pa)。

除此之外，这种油的组分一定要使需要被截留的焦油能够很好地被吸收。那就是为什么优选使用芳香族类矿物油的原因，它们具有低的 PAH 含量，能够吸收和溶解各种 PAHs。

依照本方法的一个特征，通过把油注射进沿着喷淋柱（例如文丘里柱）输送的废气气流之内来达到清洗废气的目的。

有利地，油在用于收集 PAH-填充油的再循环罐和至少一个把油喷雾进废气气流的喷嘴之间不断地循环。油的冷却应优选使用通过在再循环罐和喷嘴之间路径上的热交换器进行。

依照本方法的另外一个特征，通过把被洗的气体穿过至少一个蒸气喷射器-冷凝器来泵送出废气。有利地，至少一部分来自喷射器-冷凝器的气体被当作为燃烧气体用于产生送入喷射器-冷凝器的蒸汽的设备。

同样有利地，来自喷射器-冷凝器的浓缩物通过活性炭进行处理以回收轻质碳氢化合物，尤其是苯类，以及一些包含在冷凝物中的残留 PAH。

本发明的另外一个目的是要提供实现上述定义方法的装置。

这个目的通过以下一种装置实现，该装置包括气体泵送装置和插在被处理废气的入口和泵送装置之间的油清洗设备，其中的油清洗设备包括一个喷淋柱，该喷淋柱的入口连接于收集废气从而使其能沿柱流动，并具有将油注射入喷淋柱的装置。

该喷淋柱可以是文丘里柱。

依照该装置的一个特征，清洗装置包括油再循环箱，其具有：连接到喷淋柱的入口；一个油出口，其连接到把油注入柱中以使油在再循环箱、油注入装置和喷淋柱之间不断地循环的装置上；以及用于经

过清洗的气体的出口，其连接到泵送装置上。

有利地，清洗装置包含位于在喷淋柱下游的废气通路中的热交换器，以及向具有冷却液体的热交换器中进料的装置。

同样有利地，清洗装置包括一个位于油出口和油注射器之间的热交换器，以达到在注射油进入柱子之前先冷却油的目的。

依照装置的另外一个特征，泵送装置包含至少一个蒸气喷射器-冷凝器。

有利地，蒸气在一个沸腾器中产生，该沸腾器具有与喷射器-冷凝器的气体出口相连接的燃料气体进料装置。

喷射器-冷凝器可以是间接冷凝器的类型。优选采用能够处理来自喷射器-冷凝器的冷凝物，以达到回收其中包换的碳氢化合物之目的方法，例如在活性炭上吸收的方法。

作为变化，喷射器-冷凝器也可以是直接冷凝器的类型。然后来自冷凝器的浓缩物能够通过汽提塔而被处理。

附图简要描述

通过阅读下列非限制性描述，以及参考相关附图，以更好地理解本发明：

图 1 显示了一个由构成本发明具体实施方案的废气处理装置提供的用于化学蒸汽渗透的工业装置；和

图 2 显示了用于处理废物的构成本发明另一个具体实施方案的装置的一部分。

发明的详细描述

图 1 是用于化学蒸汽渗透的装置的高度概括性代表，它更具体而言是要用热解碳基质稠化多孔基底。

位于在外罩 12 中的烘箱 10 接收预被稠化的的多孔基底 14，例如，需要从由碳基底复合材料中清除出来的部分预形成的纤维。

烘箱 10 由形成感应器的壁 16（例如用石墨制造），再加上底部 18 和盖 20 构成。感应器 16 与感应圈 22 耦合，烘箱基本通过来自感应器

的辐射被加热，该感应器由感应圈诱导耦合加热。

反应气体例如经由穿过烘箱的底部 18 的管路 24 通入。反应气体包含一种或多种以气体状态存在的碳前体化合物，特别是甲烷和/或丙烷。废气经由盖 20 通过连接到泵送装置的管路 26 被从烘箱抽取，该泵送装置确保了气体通过烘箱并维持烘箱内部所需的低压状态。

这样的装置本质上是众所周知的，所以没有必要进行更详细描述。

由于气体状态的前体化合物的分解，在基底的微孔里面生成了热解碳的基质。也生成了反应副产物，并且与部分未反应的反应气体和来源于碳的气态前体化合物分解产生的 H_2 一起被收集进废气中。

反应副产物特别包括下列有机化合物：

- 残留的反应气体和氢气；
- 不饱和碳氢化合物，主要是乙烯和乙炔；这些化合物不会出现任何特别问题，并可以在出口燃烧；
- 苯类化合物，如苯、甲苯、二甲苯(BTX)；和
- 多环芳烃，如萘、蒽、葱、茚烯……

各种 PAH 由于其高的促进其凝结的凝固温度，以至于当废气温度下降时会导致焦油立即变成烘箱的出口处的沉积物，因此困难会更多一些。

因此，本发明提供一种用于处理废气的装置，该装置包括用油清洗废气的装置 30，该装置位于烘箱 10 的废气出口和泵送装置 60 之间。

油清洗装置 30 包含顶端连接到管 26 的喷淋柱 32。喷淋柱 32 具有在流程部分的一个气体收敛管道构成的文丘里管 34。在它的底端，喷淋柱 32 与气体入口 42 相连通，该入口穿过油再循环箱 40 的顶壁在其一端的附近形成。气体出口 44 也穿过油再循环箱 40 的顶壁在其另一端的附近，而且经由管路 62 与泵送装置 60 相通。

油出口在箱 40 的底部，并且连接到用于吸取箱 40 中的油的泵 50 上，以达到向基本位于喷淋柱 32 的轴向的喷嘴 36、38 进料的目的，并使油通过热交换器 52。从热交换器 52 出来的油在下游送入与喷嘴 36 和 38 平行的附加喷嘴 46a 和 46b 中，附加喷嘴 46a 和 46b 可位于箱 40 中。

热交换器 52 采用冷却液，例如冷水贯穿其间，以冷却来自箱 40

的油。冷却的油也通过热交换器 54，例如盘式热交换器，而且位于箱 40 之内，与热交换器 52 串联。

热交换器 54 和喷嘴 46a 以及 46b 位于箱内的气体入口 42 和气体出口 44 之间，并高于箱内油表面。

液滴去除器 48 可以装在箱 40 的气体出口 44 上。

油清洗装置 30 依下列各项操作。

输送到喷嘴 36 和 38 的油被喷雾进通过喷淋柱 32 的废气流内，文丘里管 34 的存在可以帮助提高气体速度以增加喷雾的效果。喷嘴之一，即喷嘴 36 置于位于文丘里管上游的喷淋柱 32 的顶端部分，而另一个喷嘴 38，置于文丘里管的入口附近。也可以仅仅使用喷嘴 36 或 38 中的一个。

雾状的油可以吸收废气中的大部分焦油，尤其是进入到油箱 40 容纳的油浴内的各种多环芳烃 (PAHs)。

使用的油必须有足够低的蒸汽压来确保它在烘箱 10 出口的压力下不会被蒸发，以避免油蒸汽被带入到废气中。作为一个指标，在渗透过程的不同阶段，烘箱 10 内的压力可以低于大约 0.2 千帕斯卡 (kPa)。油的粘度也必须足够低，使它能够进入循环并使喷嘴的出口能够形成油雾。

这就是为什么要优选使用芳香族类矿物油的原因：它们在 0°C 时的蒸汽压小于 100Pa，并且能够吸收和溶解各种 PAHs。

已经发现一种基于二甲苯的油，例如名为“Jaritherm AX 320”的由法国厂商 Elf Atochem 供应的含 85wt% 的单甲苄基二甲苯和 15wt% 的双甲苄基二甲苯的合成油是有效的。这种油在 0°C 时粘度为 60 厘泊，在 0°C 时蒸汽压低于 100Pa。

通过比较发现，基于石蜡的油是无效的，因为其不能溶解各种 PAHs。

向热交换器 52 和 54 通入接近 0°C 的冷水，以尽可能冷却喷嘴 36 和 38 以及位于气流穿过箱 40 的入口到出口之间的 46a 和 46b 喷射的油。

热交换器 54 促使仍然存在于离开柱 32 的废气中的焦油凝结。

液滴去除器 48，例如障碍型去除器，有助于破坏箱 40 的出口处的

油雾，以便于去除液滴并且使它们合并，以促使它们在油浴中被收集。

箱通过泵 50 的出口至少可以部分排空，通过关闭安装在连接泵 50 出口和热交换器 52 的管路上的阀门 51 并打开连接泵 50 出口部分和废油出口 56 的阀门 53 来进行该过程。收集的废油可以焚烧毁掉，而干净的油能够被加入到箱 40 之内。

这种截留过程可以采用油清洗装置 30 来完成，其可用于最大量地除掉如各种 PAHs 的焦油。只有最轻质的芳烃(苯类、单环烃)可能会留在清洗后的废气中，但是由于它们的蒸汽压比较高，所以不会有堵塞管路的危险。

泵送装置 60 包含一个喷射器-冷凝器 64，或把若干相似的喷射器-冷凝器串联起来(图中仅显示一个)。

喷射器-冷凝器 64 包含可将沸腾器 80 的蒸汽送入其中的喷射器部分 66，以及位于喷射器下游的冷凝器部分 68。冷凝器 68 是间接冷凝器，用于使来自喷射器的气体与输送冷却液体例如冷水的管道相接触。

通过冷凝器 68 之后，水被带入冷却塔 70，在其中水可以被收集在箱 72 中，箱 72 中可以经由管路 73 进一步添加水，以保证在箱 72 到冷凝器 68 连接管路中的由泵 74 驱动连续循环能够实现。

在冷凝器的出口管 76 中被收集的浓缩物包含苯类，例如苯、甲苯、二甲苯(BTX)，连同所有溶解在来自喷射器 66 的蒸汽冷凝形成的水中的残余的 PAH。浓缩物通过包含在吸附柱 78 的固定床 77 上的活性炭进行吸附处理。管路 76 连接到柱 78 的顶端，而净化水则在柱底部被收集并由此处被管路 79 输送到箱 72 中。可以把若干个带有活性炭床的吸附柱串联起来。

在冷凝器的出口，废气通过泵 78 送出。可以使用一个被热交换器冷却的水环泵，以便从处理装置出来的气体与周围温度相等。

被提取的气体，除了包含来自烘箱 10 的残留反应气体和 H_2 外，基本上还包含不饱和烃。它们可以从管路 79 直接燃烧，并且至少其中一部分可能被用作沸腾器 80 的燃料气体。如果它被用作燃料气体，它应该在缓冲罐 82 中与管路 84 输送来的天然气一类的气体燃料进行混合。缓冲罐 82 向沸腾器 80 的燃烧器 86 输送原料。

作为变化，如图 2 所示，喷射器-冷凝器 64 (或各个串联起来之中

的任何一个) 都在喷射器 66 下游包括一个直接冷凝器 168 (而不是间接的冷凝器)。图 1 和 2 中所共有的元件都有相同参数, 并且下面不再详细描述。

来自喷射器 66 的料流在冷凝器 168 之内与冷却水直接接触。

浓缩物和冷却水在送入汽提塔 172 之前, 被收集在容器 170 中。

来自冷凝器 168 的气体被收集在缓冲罐 82 中。

向汽提塔 172 通入与蒸气和空气。蒸气可以来自沸腾器 80, 在这种情况下沸腾器的大小应该同时满足喷射器 66 和汽提塔的要求。

包含空气、蒸气、苯类、而且可能含一些萘的来自汽提塔的气体被送往焚烧炉。

来自汽提塔的废液在箱 174 收集。它基本上由再循环到冷凝器 168 作为冷却水的水组成。箱 174 中收集的过量水只包含极少量的苯类并可以排放到下水道。

尽管有关本发明的上述描述被应用于烘箱来用化学气相渗透得到的热解碳基质稠化多孔基底, 但它也很容易应用于工业用烘箱用于通过化学气相沉积, 在热解碳中涂布基底, 更通常应用于使用碳氢化合物的工业装置, 并进行包含焦油, 如各种 PAHs 的废气的脱除, 例如特别在渗碳烘箱的情形下。

下列表格给出了分析结果, 该结果是基于油和水在图 1 所示装置进行多次循环操作后的分析。

表 I 给出了清洗油的原始组成 (使用次数=0)、在装置中使用 1231 小时 (h) 后、和在装置中使用 2137h 后的不同组成数据。该表格也给出了油的最初体积和后来测出的体积, 以及它们吸收的各种 PAHs 的质量。

可以看到清洗油具有很大的吸收能力, 这种油就是前面论及的“Jaritherm AX320”。

表格 II 给出了装置运转 3500h 后, 在含有活性炭吸附过滤的柱 78 的入口和出口处的水中测得的碳氢化合物含量。该表格也给出了酚指数、pH 值、浊度、总的有机碳含量 (COT)、以及悬浮物中的原料。

可以看到活性炭过滤在降低来自冷凝器 68 的浓缩物中 PAH 残留物和苯含量方面是有效的。

表 I
油分析结果

使用时间 (h)	0	1231h	2137h
PAH			
萘	15.0	33500	40500
苊	1.0	30400	52000
二氢苊	0.1	828	1420
芴	0.2	12200	19400
菲	1.2	8600	11800
蒽	1.2	3060	4420
荧蒽	7.1	3400	4900
䟽	3.0	8600	12000
苯并(a)蒽	1.4	282	445
屈	75.0	140	192
苯并(b)荧蒽	30.0	162	324
苯并(k)荧蒽	0.3	111	206
苯并(a)䟽	1.3	697	1335
二苯并(a,h)蒽	0.5	160	198
茚并(1,2,3,cd)䟽	0.3	504	1114
苯并(ghi)花	0.7	192	573
总 PAH 毫克每升	138.3	102836	150827
(mg/l)			
苯类(mg/l)	—		
苯	—	530	670
甲苯	—	110	110
乙基苯	—	20	20
二甲苯	—	20	20
总苯类(mg/l)	0.0	680	820
总碳氢化合物	138.3	103516	151647
(mg/l)			
初始油体积升数(l)	800	800	800
测试的体积(l)	800	901	942
体积变化(l)	0	101	142
PAH 重量(kg)	0.11	98.65	138.79

表 II
水分析结果

	过滤前	过滤后
PAH 微克每升($\mu\text{g/l}$)		
萘	9710	0.1
蒽	1730	1
葱	226	0.1
苯并(a) 蒽	38	0.1
二苯并(a,h) 葱	8.4	0.1
茚并(1,2,3,cd) 蒽	16	0.1
总 PAH($\mu\text{g/l}$)	11728.4	1.5
总苯类($\mu\text{g/l}$)		
苯	15400	<10
甲苯	1000	<10
乙基苯	1000	<10
二甲苯	1000	<10
总苯类($\mu\text{g/l}$)	18400	<40
总碳氢化合物($\mu\text{g/l}$)	30128.4	<41.5
酚指数	<75	<10
pH 值	7.25	7.55
浊度计测的浊度	7.3	1
浊度单位(NTU)		
COT(mg/l)	5.2	0.55
悬浮物中的物质(mg/l)	2	0.3

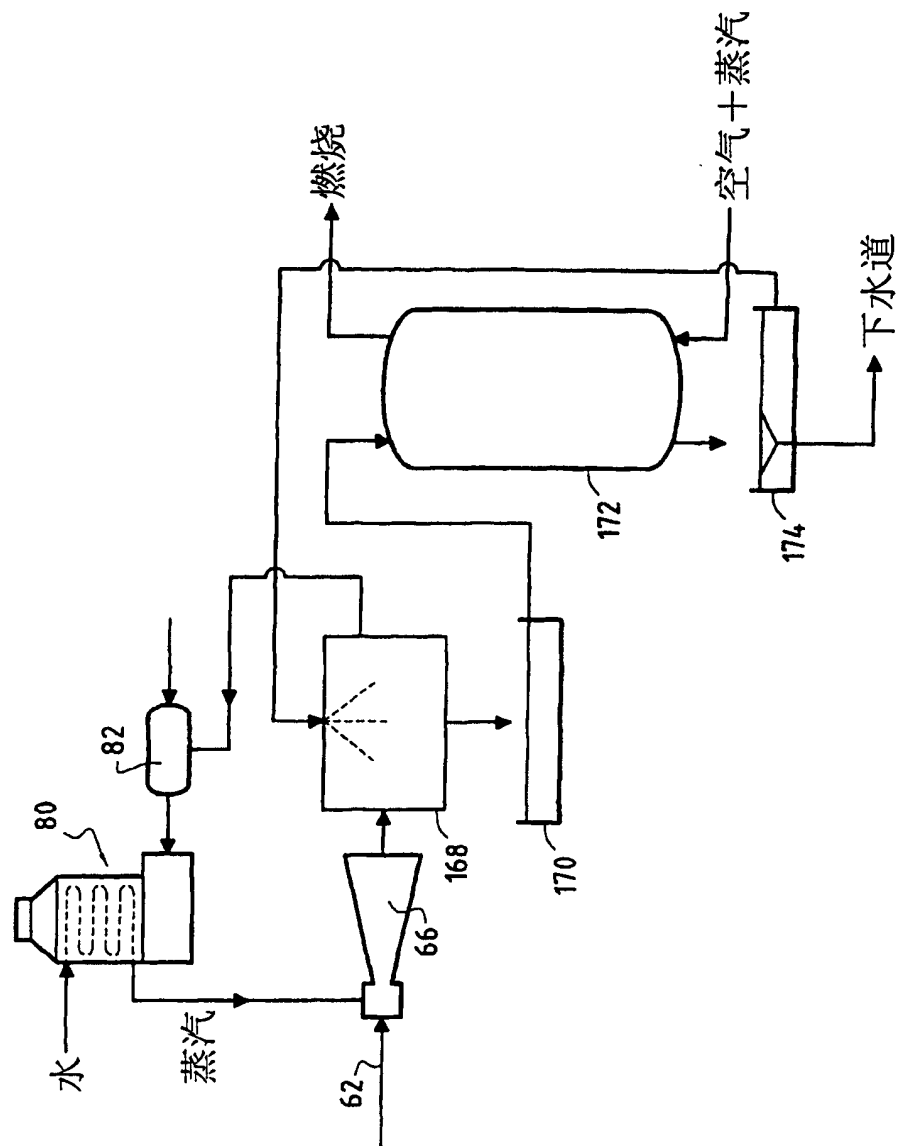


图2