冷凝吸附油气回收在石油化工生产中的应用及经济性分析

卜　亮（锦州开元石化有限责任公司，辽宁　锦州　121001）

摘　要：在石油化工生产过程中为了减少装置无组织排放，达到环境保护目标，2021 年 12 月公司通过技术改造安装油气回收系统，采用“冷凝 + 吸附”的方式对精细化工装置的四个回流罐排空尾气和装置栈桥装车系统的排空尾气进行回收。本文重点介绍了“冷凝 + 吸附”油气回收系统的工艺流程和油气回收的效果。

关键词：石油化工；冷凝吸附；精细化工；油气回收

精细化工装置是由锦州石化设计院，于 2006 年 11 月份破土动工，2008 年 8 月正式批量投产，主要生产目标是将原料轻质化工尾油中的异丙醚进行回收并提纯。本装置设计年处理量为 2000t/a，生产工艺包括共沸精馏、水洗、精制、再精馏工艺。精细化工装置加工轻质化工尾油产生的油气主要为 C_3、C_6、C_9 等多种挥发性的有机气体，为满足石油炼制工业污染物排放标准，因此需要对化工生产过程中的油气排放进行回收 [1]。

1 油气挥发的危害

2022 年我国进口原油超过 5 亿 t，当年国内原油加工量超过 6.7 亿 t，由于经济的快速发展，在石油化工生产、轻质油品储运、销售过程中会产生大量油气挥发到大气中，会对周边环境造成污染，影响了空气质量，伤害人身健康具有令人不适的特殊气味，引发多种疾病，增加发生火灾和爆炸的危险性，减低油品的品质，还造成资源的浪费和经济方面的损失 [2]。

2 油气回收的应用领域

油气回收系统应用广泛，用于化工、石油、煤炭等领域，在化工行业中，油气回收设备用于化学反应过程中有机废气的处理和有机溶剂的回收；在石油行业中，油气回收设备用于石油炼制过程中有害气体处理和有用成分回收；装卸油过程中，随着油品液位的上升，相应的油气外排回收；储油过程中，当外界的温度变化时，储罐油气挥发的回收；在煤炭行业中，油气回收设备用于煤矿井下瓦斯的回收利用，以及各种使用有机溶剂的行业。

3 油气回收的技术方法简介

3.1 冷凝法回收

冷凝法油气回收是用制冷技术把油气中的碳氢化合物冷凝成液体进行回收。冷凝法是利用烃类物质在不同温度下的蒸汽压差异，通过降温使油气中一些烃类蒸汽压达到过饱和状态，过饱和蒸汽冷凝成液态。回收油气的方法，一般采用多级连续冷却方法降低油气的温度，使之凝聚为液体回收，根据挥发气的成分、要求的回收率及最后排放到大气中的尾气中有机化合物浓度限值，来确定冷凝装置的最低温度 [3]。

3.2 吸附法回收

储运过程产生的含烃气体通过活性炭吸附剂床层，其中的烃类被吸附剂吸附，吸附过程在常温常压下进行。吸附剂达到一定的饱和度后，进行抽真空减压再生，再生过程中脱附出的油气再用油品进行吸收，吸收后的贫气再返回到吸附过程进行吸附。

3.3 吸收法回收

吸收法是根据混合油气中各组分在吸收剂中的溶解度的大小，来进行油气和空气的分离。一般用柴油等贫油做吸收剂。一般采用油气与从吸收塔顶淋喷的吸收剂进行逆流接触，吸收剂对烃类组分进行选择性吸收，未被吸收的气体经阻火器排放，吸收剂进入真空解吸罐解吸，富集油气再用油品吸收 [4]。

3.4 膜分离法回收

膜分离法是利用特殊高分子膜对烃类有优先透过性的特点，让油气和空气混合气在一定压力的推动下，使油气分子优先透过高分子膜，而空气组分则被截留排放，富集的油气传输回油罐或用其他方法液化。

4 油气回收技术方法选用

通过对上述油气技术回收方法的介绍，我公司精细化工装置对比分析了各种方法的优缺点，再结合工艺操作特性，选取了“冷凝 + 吸附”的复合方式。

根据油气中各种烃类组分不同温度的饱和蒸汽

压、国家法规规定的回收率及尾气排放浓度限值，确定冷凝工况的温度，并根据组分热力性质参数分组、分段连续冷却的方法降低油气温度，使挥发的蒸气组分达到从气态到液态相变的过饱和状态，从而直接得到回收的液态油品，完成对油气污染治理和有害物质资源化回收利用。吸附部分是根据活性炭对不同物质的吸附选择性，将冷凝后浓度尚未达到排放标准的尾气，通过活性炭床的吸附，使有机分子被吸附在活性炭的表面及孔隙中，而其中的空气则不被吸附直接透过炭床而排入大气。吸附饱和的活性炭床可以通过真空泵抽真空的再生工艺，将吸附在活性炭里的有机分子脱附出来而重新恢复吸附能力[5]。通过两个活性炭罐交替使用，来完成吸附和再生的工艺过程。回收技术方法选用优势对比分析见附表 1。

表 1 回收系统技术方法优缺点对比分析

油气回收方法	优点	缺点	投资成本	安全性
冷凝法	自动化水平高	能耗高，技术难度高	高	高
吸附法	处理效率高，排放浓度低	间歇操作，活性炭寿命短需要定期更换	较高	较低
吸收法	工艺简单，适合大流量高浓度油气回收	需要定期更换吸收剂，回收率低	中等	高
膜分离法	技术先进，工艺相对简单，效果直观	要求稳流、稳压气体，膜成本较高	高	高
冷凝 + 吸附	技术先进，效果直观，自动化水平高，回收物浓度高	前期投资大，制冷能耗高，结构复杂	高	高

5 “冷凝 + 吸附”油气回收工艺流程

精细化工装置四个回流罐排空尾气和装置栈桥装车系统的排空油气收集后一起经由集气管后，经油气增压风机增压，进入本装置低温冷凝单元的油气蒸发器。经过三级冷却，温度可降低至 –60~–75℃，从而冷凝出干净的烃类碳氢化合物液体。制冷机组分别向一级、二级、三级蒸发器提供不同温度下的冷量。

油气首先经过预冷器然后在一级蒸发器中被冷却至 1~5℃左右，冷凝出碳氢化合物重组分和空气中携带的水。从一级气液分离器中分离出的气相部分，进入二级蒸发器，油气被进一步冷却至 –30℃左右，从二级气液分离器中分离出的气相部分，再进入三级蒸发器，油气被进一步冷却至 –60℃左右，油气中的绝大多数气态烃类被冷凝成液态得以回收，未被冷凝的气体经过预冷器复热至常温，回收其中冷量，降低制冷机组能耗。为了有效除霜，一二三级油气蒸发器均采用双通道设置，其中一个工作，另一个融霜，互相切换[6]。

预冷器、一级蒸发器、二级蒸发器、三级蒸发器，冷凝下来的溶剂流入暂存罐，暂存罐设置高低液位控制系统，与输油泵联锁，自动控制回收液输送至用户指定储存容器。

低温冷凝单元出来的尾气，进入活性炭吸附系统[7]。吸附单元由两个吸附罐组成，内部填充有油气回收专用活性炭。一个炭床处于“吸附”工作状态，另一个炭床则处于“脱附”状态。油气进入炭床时，油气中的烃类被活性炭吸附住，空气则直接穿过炭层，排入大气中。当“吸附”炭床接近饱和状态时，“吸附”炭床转入“脱附”状态，与此同时，原“脱附”炭床已再生完毕而转入油气吸附状态。两个吸附罐的切换是通过 PLC 控制系统来完成的，以保证对连续进入装置的油气进行回收处理[8]。

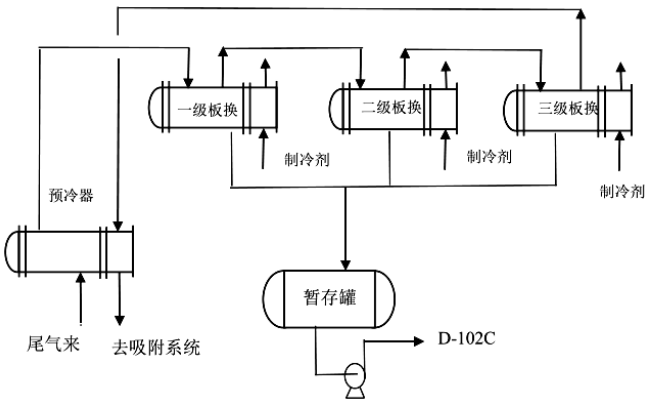

图 1 冷凝系统流程图

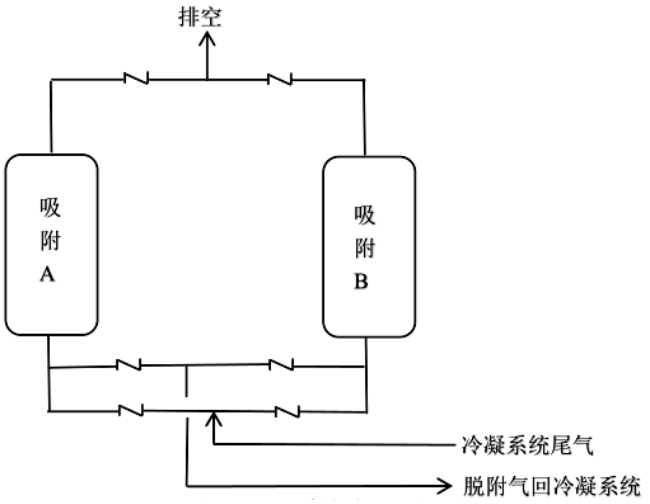

图 2 吸附系统流程图

炭床的脱附是通过干式真空泵来进行的。脱附时，真空泵启动，对“脱附”状态的炭床抽真空，使吸附

在活性炭空隙中的烃类分子脱附出来，活性炭重新恢复吸附性能。真空泵脱附出来的高浓度解析气体，重新返回至进气系统引风机入口前端，再次进入低温冷凝单元被处理。冷凝吸附过程见附图 1，吸附系统流程图见附图 2。

6 冷凝吸附法油气回收效果及经济效益分析

6.1 非甲烷总烃去除率的计算

精细化工装置加工轻质化工尾油时进料量选 800–1000kg/h，进入处理设施前的排气量为 230–250m^3，最终处理后的排气流量为 100–110m^3。废气中非甲烷总烃的去除效率，可通过同时测定处理前后废气中非甲烷总烃排放浓度和排气量，以被去除的非甲烷总烃与处理之前的非甲烷总烃的质量百分比计，具体见式（1）：

$$P = \frac{\sum C_{前} \times Q_{前} - \sum C_{后} \times Q_{后}}{\sum C_{前} \times Q_{前}} \times 100\% \quad (1)$$

整个装置通过不同时间采样，监测浓度和废气中非甲烷总烃的去除效率。计算处理后油气排放非甲烷总烃浓度低于 120mg/m^3，符合 2015 年 7 月 1 日发布的《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570–2015），油气处理装置处理后的油气排放浓度应小于等于 120mg/m^3 的标准，明显改善了现场工作环境，减小了安全隐患。回收工艺进行了 4 次检测，冷凝吸附回收率大于 97%，尾气中油气非甲烷总烃去除率大于 99%，可以满足我公司对油气回收的设计要求。数据采样与结果统计见附表 2。

表 2 非甲烷总烃浓度与去除率的数据汇总

油气采样时间	非甲烷总烃浓度 mg/m^3		非甲烷总烃去除率 %
	冷凝段入口	吸附塔尾气	吸附塔尾气
20220628	7.86×10^4	116	99.63
20220727	7.81×10^4	107	99.97
20220827	7.94×10^4	114	99.85
20220925	8.76×10^4	118	99.75

6.2 经济效益价值

采用计量罐实测，每天平均回收轻质烯烃 0.8m^3，轻质烯烃密度 726kg/m^3，每天可以回收 580kg 油品，精细化工装置设计年处理量为 2000t/a，正常生产条件下可以回收油品 50t/a 左右，产生效益 40 万元以上。

7 油气回收操作注意事项

①检查设备是否完好，检查设备内部、外部是否有损坏情况，以及管道、阀门、泵是否运转正常；②带好个人防护用品，需要带好口罩，防护镜，手套等个人防护用品；③熟知操作流程，在操作油气回收设备之前，需要熟悉设备说明，掌握操作流程；④设置安全防护，设置警示牌，安全隔离带等措施，确保操作人员安全；⑤注意设备防爆性能，油气回收装置是易燃易爆设备，因此要注意防爆性能；⑥定期进行维护可以延长使用寿命，保证回收油气效率。

8 结束语

①使用冷凝 + 吸附法回收油气，工艺简单，易操作，自动化水平高，维护方便；②安装油气回收系统后，大幅降低了装置周围的油气浓度，排放油气非甲烷总烃含量检测值不高于 120mg/m^3，回收效率大于 97%，满足我公司的油气回收需求；③消除了安全隐患，从源头使油气挥发的到了控制，有利于资源再利用，改善了周围的环境，有效保护了工人的身体健康；④其回收工作不改变油气的化学性质，回收的油品可以直接利用；⑤此系统具有非常广阔的发展空间，具有很好的应用意义。

参考文献：

[1] 朱梦琦，邓宏波，黄晓宇 . 油气回收技术的研究进展 [J]. 化工管理 ,2023(01):97-99.

[2] 郑飞，牛宇虹，储广峰等 . 膜分离技术在油气回收上的应用研究 [J]. 现代工业经济和信息化 ,2022,12(12):128-130+133.

[3] 许浩，徐夏凡，陈六彪等 . 基于液氮冷凝的 VOCs 深冷回收技术研究 [J]. 油气田环境保护 ,2022,32(06):13-18.

[4] 代陈程 . 储油库油气回收装置“吸附法”和“吸附 + 冷凝法”的比较研究 [J]. 石化技术 ,2022,29(12):176-178.

[5] 张红叶，王宇航，董一瑾 . 油气储运中油气回收技术的应用与优化 [J]. 石化技术 ,2022,29(08):189-190.

[6] 周勇，张志勇，李永武 . 炼化企业常压储罐的 VOCs 回收治理 [J]. 山东化工 ,2022,51(14):222-224.

[7] 邢传胜，邓海发，李子旺 . 冷凝技术在油气回收中的应用及常见问题分析 [J]. 化工安全与环境 ,2022,35(27):11-14.

[8] 刘玉伟 . 膜技术在石油化工油气回收系统的应用研究 [J]. 中国设备工程 ,2022(13):207-209.

作者简介：

卜亮（1982- ），男，汉族，辽宁锦州人，本科，助理工程师，研究方向：生产技术。