

**Восстановление паров бензина путём комбинированного процесса двухэтапной дегидратации и конденсации**

**Je-Lueng Shie<sup>[1]</sup>, Chen-Yu Lu<sup>[2]</sup>, Ching-Yuan Chang<sup>[3]</sup>**

Высший институт инженерной экологии, Государственный тайваньский университет  
Тайбэй, Тайвань 106, КР  
**Chun-Yu Chiu<sup>[4]</sup>**

Кафедра инженерной экологии, Технологический колледж Лан-Ян  
Илан, Тайвань 261, КР  
**Duu-Jong Lee<sup>[5]</sup>**

Кафедра химической инженерии, Государственный тайваньский университет  
Тайбэй, Тайвань 106, КР  
**Shi-Ping Liu<sup>[6]</sup>**

Кафедра охраны здоровья, Католический университет Фу-Джен  
Сянь-Чжуань, Тайбэй, Тайвань 242, КР

**Chang-Tong Chang<sup>[7]</sup>**

Кафедра инженерной экологии, Государственный университет Илан  
Илан, Тайвань 260, КР

**Резюме** – выбросы паров бензина, содержащие летучие органические соединения (ЛОС), на автозаправочных станциях становятся серьезной экологической проблемой, особенно для населения густонаселённых районов. В качестве метода восстановления ЛОС из выделяемых паров бензина предлагается комбинированный процесс двухэтапной дегидратации и конденсации (ДЭДК). Двухэтапная процедура дегидратации заключается в использовании влагопоглотителя на первом этапе (при 4°C и массовой доле эффективности удаления водяного пара,  $R_w$ , около 67 %) и адсорбера на втором этапе (повышение массовой доли  $R_w$  до 95 %). Она может быть использована для удаления большей части водяного пара, что позволит избежать возможных проблем с замерзанием при последующей конденсации. Продаваемый бензин в дальнейшем может быть восстановлен при помощи конденсатора при необходимой низкой температуре  $T_c$ , в зависимости от выброса и/или регулирования восстановления ЛОС. Аспен-плюс – это программное обеспечение для термодинамических расчетов. Оно было разработано компанией Аспен Технолоджи Инк. (Aspen Technology Inc) и используется для моделирования элиминации конденсата или восстановительной эффективности конденсатора ( $R_c$ , на основании паров бензина на входе в конденсатор) ЛОС при различных  $T_c$ . Результаты моделирования показывают, что значения массовой доли  $R_c$  составляют 73, 85 и 90% при  $T_c$  -40, -60 и -73°C, соответственно. Таким образом, действие конденсатора при  $T_c$  -60°C достигнет неразрушающего восстановления ЛОС на уровне массовой доли 85%. Однако при применении строгого регулирования в нефтехранилище химического завода на автозаправочных станциях конденсатор, работающий при  $T_c$  -60°C, должен будет перерабатывать часть пара, выходящего из конденсатора, обратно в заглублённый топливный резервуар. Это необходимо для того, что выброс летучих органических соединений составлял менее 35 мг при заправке 1 л бензина в топливный бак транспортного средства.

**Ключевые слова:** пары бензина, дегидратация, конденсация.

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Формулировка задачи**

Бензин представляет собой смесь различного соотношения парафинов, олефинов, нафтенов и ароматических соединений. Его состав может варьировать в зависимости от различных нефтеперерабатывающих компаний, географических источников производства и погодных температурных условий. Некоторые компоненты УВ сложно идентифицировать. В связи с увеличением спроса на автомобили и мотоциклы также растет количество автозаправочных станций. Вследствие этого выброс паров бензина, содержащих летучие органические соединения (ЛОС), на автозаправочных станциях становится серьезной экологической проблемой, особенно для жителей густонаселённых районов. При отсутствии контроля основными источниками выбросов углеводородов являются автозаправочные станции. Они составляют примерно 66,2% стационарных источников загрязнения углеводородами в Тайбэе, Тайвань (Jeng, 1987 г.). Основные выбросы испарений на автозаправочных станциях характеризуются как 1) заправочные потери, 2) потери при заливке бензина, 3) дизельные топливные резервуары и 4) потери от

испарения из отверстий топливного резервуара (Wark *et al.*, 1998 г.). В Тайване насчитывается более 2253 автозаправочных станций, появившихся до 2002 года. При отсутствии контроля выброс ЛОС составляет более 30000 тонн в год. Основными загрязняющими веществами являются бензол, этилбензол, толуол и ксилол. Они вредны для здоровья и являются предшественниками озона. Управление по охране окружающей среды Тайваня (ТWEPA) поддерживает более 1819 автозаправочных станций с целью поддержания системных средств контроля и достижения примерно 81% вплоть до 2002 года (ТWEPA, 2002).

**Действующие методы контроля ЛОС на автозаправочных станциях и газообразных отходов/** Контроль выбросов паров бензина на автозаправочных станциях, как правило, осуществляется при помощи технологий, называемых фазами I и II. Средства системы контроля фазы I поглощают пары, которые выделяются из резервуаров хранения бензина на местных автозаправочных станциях, в то время как углублённые резервуары пополняются бензином из автоцистерн. Система контроля удаляет испарения посредством их обратной вентиляции в автоцистерны по мере снижения в них объёма бензина. Это явление часто упоминается как метод парового баланса. В дальнейшем пары транспортируются в центральное очистное сооружение (как правило, на нефтеперерабатывающем заводе), в то время как автоцистерны заправляются бензином с применением аналогичной технологии контроля. Средства системы контроля фазы II удаляют пары, поглощённые при заправке топливного бака автомобиля. Пары возвращаются обратно в резервуар (метод парового баланса) или перекачиваются в центральные очистные сооружения (на местной автозаправочной станции) и топливный резервуар (метод поддержания перекачивания). Для осуществления метода парового баланса, автомобиль заправляется при помощи заправочного пистолета, который состоит из двух концентрических шлангов и, как правило, оснащён мягкой прокладкой, которая перекрывает открытый топливный бак автомобиля при помещении в него заправочного пистолета. В то время как один шланг наполняет бак, второй шланг, находящийся в условиях некоторого вакуума вследствие поступления бензина из расходного бака, проводит пары обратно в резервуар. Заправочные шланги при применении метода поддержания перекачивания не имеют мягкой прокладки, а пары перекачиваются обратно в резервуар и центральные очистные сооружения. Объём обратно перекачиваемых паров при использовании метода поддержания перекачивания превышает объём поступающего бензина (приблизительно в 1,4 – 2,5 раза). В связи с этим необходимо наличие центрального очистного сооружения для утилизации избыточных испарений. Общий КПД поглощения ЛОС для обратного перекачивания паров с применением метода поддержания перекачивания варьирует от 88 до 92% (USEPA, 1996). В настоящее время центральные очистные сооружения Тайваня представляют собой непосредственные инсинераторы (сжигатели). Преимуществами непосредственного инсинератора являются: 1) низкий уровень выбросов ЛОС, 2) автоматическая работа без рабочих, 3) разработанная и промышленная технология. Он сжигает пары бензина и обладает более высокой пожароопасностью по сравнению с другими устройствами, особенно при расположении автозаправочных станций в густонаселённых районах.

Существует несколько методов восстановления или утилизации ЛОС из газообразных отходов. В промышленности широко используются следующие методы восстановления ЛОС: адсорбция (Yang, 1987 г., Benitez, 1993 г., Tsai *et al.*, 1998 г., 1999 г.), абсорбция (Cooper и Alley, 1994 г.), конденсация (Dunn и El-Halwagi, 1994 г., Nevers, 1995 г.) и разделение мембран (Moritaka, 1989 г., Ohlrogge, 1990 г., Deng, 1995 г.). Эти четыре метода могут быть использованы самостоятельно или в сочетании друг с другом для дальнейшего повышения эффективности поглощения ЛОС или достижения восстановления ЛОС. Crabtree *et al.* (1998 г.) разработали оптимальные гибридные системы, которые включают газопроницаемые мембраны и системы конденсации паров. Было продемонстрировано, что гибридные мембранные/конденсационные системы обладают преимуществами по сравнению с самостоятельным применением любой из технологий. При наличии потоков с высокой влажностью, компоненты будут вступать в реакцию с углеродом; они склонны к реакциям полимеризации или разложения при температурах десорбции углерода. В условиях повышенной влажности применение активированных атомов углерода для адсорбции ЛОС является нецелесообразным, что может вызвать необходимость использования других адсорбентов (Danielsson и Hudon, 1994 г.). Кроме того, в условиях высокой влажности могут возникнуть некоторые проблемы с мембранной технологией вследствие проникновения воды в мембрану. Например, Deng (1995 г.) изучал эффект присутствия воды в потоке поступающего материала при разделении углеводородных паров и азота и разделении паров бензина с помощью

асимметричной ароматической поли- (эфир-имид) мембраны. Было установлено, что проницаемость для воды гораздо выше, чем для паров углеводородов (Deng, 1995 г.).

С другой стороны, общепринятая система конденсации ЛОС состоит из удаления гидратов, тепловой интеграции и конденсации ЛОС. Эль-Халваги и Маноусиоутхакис (1990 г.) считали, что дегидратация обуславливает температуру газообразных отходов, которая немного выше температуры замерзания воды, при которой почти весь водяной пар газообразных отходов конденсируется. Тем не менее, эффективность удаления гидратов при температуре, чуть превышающей температуру замерзания воды, составляет 73,54 масс. % при 1 °С и 67 масс. % при 4 °С, что было установлено при моделировании Аспен-Плюс. Если температура удерживается на уровне 4 °С, содержание воды по-прежнему достигает 33 масс. %. Также возникнут проблемы замерзания в системе конденсации. В целях сокращения вышеуказанных недостатков, двухэтапная дегидратация с применением недорогого влагопоглотителя и адсорбционного осушителя используется в данном исследовании, чтобы свести к минимуму содержание воды в парах бензина. Далее следует пост-конденсация, которая производится для достижения полного извлечения ЛОС из паров бензина.

### **Действующие положения и правила по выбросу ЛОС**

Недавно утвержденная директива Европейского сообщества по стадии 1 для бензиновых отходов установила предел в 35 г общего содержания органических соединений (ООС) на кубический метр заправленного бензина (35 г ООС выделенных/м<sup>3</sup> заправленного бензина) для средств хранения и распределения бензина. Тем не менее, Управлением по охране окружающей среды США (ЮСЕПА) был установлен предел выбросов в 10 мг ООС на литр заправленного бензина (10 г ООС выделенных/м<sup>3</sup> заправленного бензина). По закону ФРГ о контроле над загрязнением воздуха, известному как наиболее строгий в отношении регулирования бензиновых отходов, лимит составляет 150 мг ООС (за исключением метана) на кубический метр заправляемого продукта (0,15 г ООС выделенных/м<sup>3</sup> заправленного бензина). В Тайване положения о хранении и распределении бензина допускают КПД неразрушающего восстановления 85 масс. % или менее 300 мг/м<sup>3</sup> (ТWEPA, 1999). Для автозаправочных станций нормативные положения Калифорнии требуют, чтобы системы по утилизации паров бензина были подтверждены Калифорнийским советом по ресурсам атмосферы Управления по охране окружающей среды (CARB, 1994), а КПД удерживания паров газа должен быть выше 95 масс. % к 1990 году. В результате поправок Закона о чистом воздухе 1990 года, все области, которые были обозначены как районы, умеренно (или сильно) не соответствующие экологическим требованиям, должны были установить системы восстановления паров бензина (средства контроля фазы II) в целях сокращения выброса ЛОС.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

### **Состав паров бензина**

Пар, выделяемый из топливного бака автомобилей, представляет собой смесь углеводородов. Углеводородная концентрация при открытии топливного бака транспортного средства составляет около 30 объём. % в воздухе. Причина столь высокой концентрации - выплеск заправляемого топлива из заправочного пистолета (ЮСЕПА, 1996 г.). Выделенный углеводородный пар перекачивается назад и транспортируется по трубопроводам. Его часть конденсируется во время транспортировки и собирается в U-образной трубе. При избытке конденсированной жидкости она поступает в резервуар с бензином. По этой причине можно предположить, что бензин в трубопроводах находится в состоянии статического равновесия, а выброс паров газов находится в равновесии с бензином. Таким образом, с целью моделирования, концентрации паров ЛОС, сбалансированных с бензином подаваемого потока, приведены в таблице 1. Таблица 1 показывает результаты анализа статического равновесия паров газа бензина (95 неэтилированный бензин) при 27,3 °С. Применялось аналитическое оборудование GC-FID, GC-TCD и измеритель влажности. Из таблицы 1, общая концентрация углеводородов составляет 11,29 объём. %, а основными органическими соединениями являются C<sub>6</sub> и C<sub>4</sub>. Содержание влаги составляет 2,34 объём. %. Не существует никаких сообщений, связанных с возможностью комбинирования технологии конденсации с осушением и адсорбцией при переменном давлении для дегидратации на

автозаправочных станциях. Целью данной работы является изучение возможности применения технологии конденсации на автозаправочных станциях. Процесс комбинированной двухэтапной дегидратации и конденсации (ДЭДК) предложен и изучен.

**Система комбинированной двухэтапной дегидратации и конденсации**

На автозаправочной станции, для использования метода поддержания перекачивания при контроле фазы II, необходимо центральное очистное сооружение для дальнейшего сокращения или восстановления ЛОС. Это связано с тем, что объем перекачиваемых обратно паров превышает объем заправки бензина. Данное исследование предлагает комбинированный процесс двухэтапной дегидратации и конденсации в качестве метода для центральных очистных сооружений. В результате комбинированного процесса, сначала происходит удаление влаги из паров бензина в два этапа дегидратации, а затем следует конденсация с восстановлением ЛОС паров. На рисунке 1 показана схема системы комбинированного процесса двухэтапной дегидратации и конденсации.

На первом этапе дегидратации установка состоит из компрессора, резервуара и предегидратационного осушителя. На автозаправочной станции расход вещества не является стабильным. Максимальный расход вещества возникает в период большой нагрузки, в то время как минимальный расход вещества равен нулю. Для решения задачи нестабильного расхода требуется компрессор и резервуар для стабилизации скорости потока, необходимого для надлежащего выполнения процедуры. После того, как давление в резервуаре достигает заданного значения, автоматически открывается клапан для запуска данного процесса.

Таблица 1. Состав пара 95 неэтилированного бензина (с коррекцией баланса массы)<sup>a</sup>.

Элемент	Соединение	Концентрация (мг/л) $C_{mv}$ при 27,3 °C <sup>b</sup>	Объем в 1 л при 27,3 °C (L)	Концентрация (объем. %)
1	бензол, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	45074,05 - 3	0,0142375	1,4238
2	толуол, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	21249,77 - 0	0,0056907	0,5691
3	этилбензол C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1127,32 - 0	0,0002620	0,0262
4	ксилол, C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	6247,22 - 0	0,0014521	0,1452
5	метан, CH <sub>4</sub>	HO <sup>b</sup>	HO	HO
6	этан, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	HO	HO	HO
7	пропан, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	34991,19 - 30	0,0195933	1,9593
8	бутан, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	57946,52 - 45	0,0246150	2,4615
9	пентан, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	39198,92 - 15	0,0134135	1,3414
10	гексен, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	4009,05 - 0	0,0011759	0,1176
11	гексан, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	96.638,90 - 10	0,0276856	2,7686
12	гептан, C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	19305,58 - 0	0,0047565	0,4757
13	октан, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	128,51 - 0	0,0000278	0,0028
14	нонан, C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	9,70 - 0	0,0000019	0,0002
15	сумма элементов с 1 по 14	325926,75 - 10 <sup>b</sup>	0,1129116	11,2912
16	H <sub>2</sub> O	17074,5	0,02337	2,337
17	N <sub>2</sub>	775411,86	0,6823375	68,2338
18	O <sub>2</sub>	235568,16	0,1813809	18,1381
19	сумма элементов с 15 по 19	1353981,27	1,00000	100

<sup>a</sup> Состав паров бензина при 27,3 °C.

<sup>b</sup> Концентрация массы на единицу объема ( $C_{mv}$ ) при 27,3 °C.

<sup>c</sup> Не определяется (< 0,32 мг/л).

*m = 106,167*  
*C<sub>212</sub>*  
*n = 1*  
*58*

*9,33 · 10<sup>4</sup>*  
*10<sup>4</sup> · 0,142*  
*С<sub>7</sub>В - 1,02*  
*С<sub>8</sub>В - 20,7*  
*С<sub>9</sub>В - 15,2*  
*С<sub>10</sub>В - 14,7*  
*С<sub>11</sub>В - 5,59*  
*С<sub>12</sub>В - 22,0*  
*С<sub>13</sub>В - 6,716*  
*С<sub>14</sub>В - 24,4*  
*С<sub>15</sub>В - 50,35*  
*С<sub>16</sub>В - 0,2*  
*С<sub>17</sub>В - 20°C*

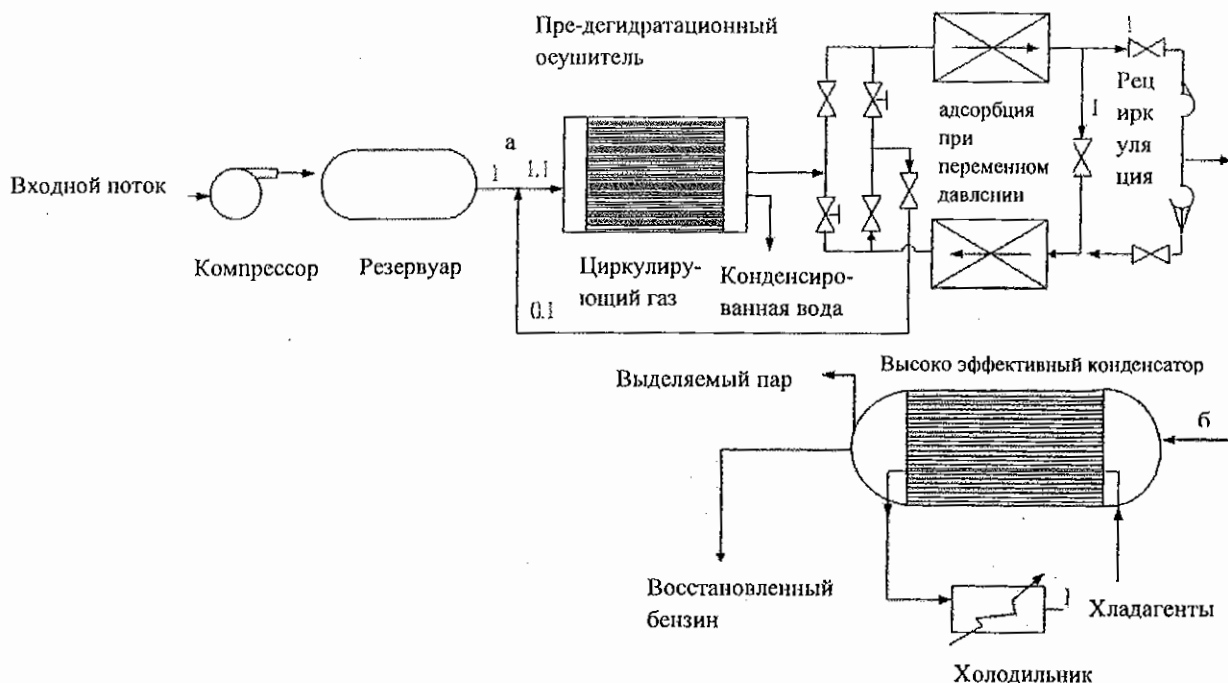


Рис.1 Схема системы комбинированного процесса двухэтапной дегидратации и конденсации (ДЭДК)

На втором этапе дегидратации в устройстве используется адсорбция при переменном давлении (PSA) для удаления паров воды. Два или более адсорбционных слоя могут быть использованы для дальнейшего постоянного снижения влажности потока из осушителя первого этапа. Часть потока, которая дегидратируется из адсорбционного резервуара (сжатое давление) возвращается (около 1/11) в десорбционный резервуар (сбрасывание давления), а затем в осушитель первого этапа. Адсорбция и регенерации происходят одновременно, но в разных отделах системы адсорбции при переменном давлении. Отдел адсорбции находится под сжатым давлением, отдел регенерации - под снижающимся давлением. Скорость регенерации гораздо выше, чем скорость адсорбции. Благодаря тому, что скорость регенерации выше, чем скорость адсорбции, скорость потока регенерации составляет лишь около 1/11 от расхода адсорбции. Переработанный газ используется при нетепловом режиме десорбции, потому что снижающееся давление способствует десорбции воды на адсорбентах. Надлежащими адсорбентами для адсорбционной дегидратации являются силикагель, активная окись алюминия и молекулярный фильтр (Сузуки и соавт., 1985 г., Сузуки, 1990 г.). Наконец, не переработанный поток, который дегидратируется из адсорбционной сушилки может быть конденсирован при весьма низких температурах при помощи высокоэффективного конденсатора. Компания Доу Кемикал Кампани (Dow Chemical Company) применила запатентованную технологию СОРБАТИН (SORBATHENE), с применением установки улавливания легких фракций, для восстановления ЛОС (Пезолт и соавт., 1997 г.). В аппарате этого патента используется известный процесс адсорбции при переменном давлении (Сузуки, 1990 г.) для восстановления ЛОС, которое идентично на втором этапе дегидратации настоящего исследования. Тем не менее, тепло от адсорбции или десорбции ЛОС в устройстве СОРБАТИН (SORBATHENE) может привести к повышению температуры в слоях. В связи с адсорбционным или десорбционным давлением сжатия или освобождения, применяемым в горючих слоях ЛОС, должны быть учтены проблемы безопасности и реактивности, особенно на автозаправочных станциях. Без компрессии, конденсатор должен эксплуатироваться при температуре значительно ниже 0 °С для того, чтобы уплотнить легкие углеводороды. В связи с наличием высокой влажности в потоке от устройства десорбции СОРБАТИН (SORBATHENE), работа при температуре ниже 0 °С может привести к образованию льда в конденсаторе. В комбинированном процессе двухэтапной дегидратации, предложенном в данном исследовании, используется предварительный влагопоглотитель, работающий при температуре около 4 °С для удаления

большой части водяного пара, и адсорбционный осушитель для дальнейшего снижения содержания воды в циркулирующем потоке, проходящем через десорбер и возвращающемся обратно в предварительный влагопоглотитель. Поток с ЛОС, содержащий лишь незначительное или ничтожно малое количество паров воды, затем конденсируется для восстановления ЛОС. Таким образом, предлагаемый комбинированный процесс может преодолеть недостатки СОРБАТИН (SORBATHENE) при восстановлении ЛОС на автозаправочных станциях.

### Дегидратация и восстановление ЛОС

На первом этапе влагопоглотитель служит в качестве предварительного осушителя, используемого для уменьшения нагрузки на адсорбционный влагопоглотитель на втором этапе. Он может работать при обычных низких температурах. При 4 °С предварительный осушитель производит удаление около 67 масс. % воды из паров бензина на входе ( $R_{wi}$ ). Существует один доступный вариант регулирования прерывистого входного потока, связанного с эксплуатацией автозаправочной станции. Резервуар может быть использован для накопления избытка входного потока для последующего проведения процедуры. Если резервуар не используется, размеры адсорбционных слоёв второго этапа дегидратации должны быть рассчитаны для обеспечения управления мгновенным расходом потока пара, который может в несколько раз превышать средние почасовые потоки. На втором этапе дегидратации поглотителя, используя силикагель в качестве адсорбента, можно еще больше повысить значение  $R_{wi}$  до 95 масс. % и удалить большую часть воды из пара, что позволит избежать возможных проблем замерзания при последующей конденсации для восстановления ЛОС. Некоторое количество ЛОС будет адсорбировано силикагелем. Например, емкость адсорбционного монослоя *n*-гексана и бензола (основные компоненты паров бензина) составляет 43,3 и 72,4 мг/г SiO<sub>2</sub> (рассчитанная на основании четырех параметров уравнения БДДТ (Стеффан и Аккерман, 1998 г.)). Основываясь на концентрациях из таблицы 1, поглощение *n*-гексана и бензола, при соответствующем давлении ( $p/p^0$ ) 0,15 и 0,12, составляет примерно 24,25 и 40,54 мг/г SiO<sub>2</sub>, соответственно. Эти значения значительно ниже, чем объем адсорбции воды силикагелем при влажности 64,5% (290 мг/г SiO<sub>2</sub> (Сузуки, 1990 г.)). Температура предварительного осушителя на первом этапе поддерживается на уровне 4 °С с незначительной эффективностью восстановления ( $R_{ci}$ ) паров бензина, как показано на рис. 2. Адсорбированное количество ЛОС при температуре 4 °С составляет около 0,3 масс. %. Поскольку система адсорбции представлена системой адсорбции при переменном давлении, адсорбция ЛОС на силикагеле будет направлена непосредственно назад в предварительный осушитель (4 °С) посредством уменьшающегося давления. Стоит также отметить, что эффективность восстановления ( $R_{ci}$ ) ЛОС при 4 °С составляет 0,3 масс. % ( $325926,75 \text{ мкг/л} \times 0,3 \text{ масс. \%} = 977,78 \text{ мкг/л}$ ), а эффективность удаления воды при 4 °С на второй стадии дегидратации составляет 95 масс. % ( $17074,5 \text{ мкг/л} \times 95 \text{ масс. \%} = 16220,78 \text{ мкг/л}$ ). Очевидно, что применение предварительного осушителя и системы адсорбции при переменном давлении способствуют, главным образом, удалению воды ( $16220,78 / (16220,78 + 977,78) = 94,31\%$ ). Таким образом, концентрация ЛОС в точке «а» (вход на первом этапе предварительной дегидратации, рис. 1) близка к таковой в точке «б» (на входе конденсатора высокой эффективности, рис.1).

На адсорбцию воды может несколько повлиять адсорбция ЛОС на силикагеле. Это снизит время прорыва водной адсорбции на силикагеле. Увеличение количества силикагеля и времени адсорбции может решить эту проблему. Большинство промышленных растворителей являются легковоспламеняющимися и имеют нижний взрывоопасный предел (НВП) в диапазоне от 1 до 2% по объему. Из-за низкой адсорбции ЛОС при использовании силикагеля при низких температурах, обеспечение требований безопасности не является проблемой. Желательно управление системой с возможно минимальной концентрацией до 25% НВП.

Продаваемый бензин может быть в последующем восстановлен под действием конденсатора при необходимой низкой температуре конденсации  $T_c$  в зависимости от выброса и/или сокращения регулирования ЛОС. Наиболее распространенное уравнение для моделирования конденсации паров - это уравнение насыщенного пара  $y_{iT} = p_i^0(T)/P_T$ , где  $y_{iT}$  и  $p_i^0(T)$  - молярная концентрация и давление *i*-го элемента пара при температуре  $T$  и общем давлении  $P_T$ , соответственно.

Восстановление паров бензина путём комбинированного процесса двухэтапной дегидратации и конденсации

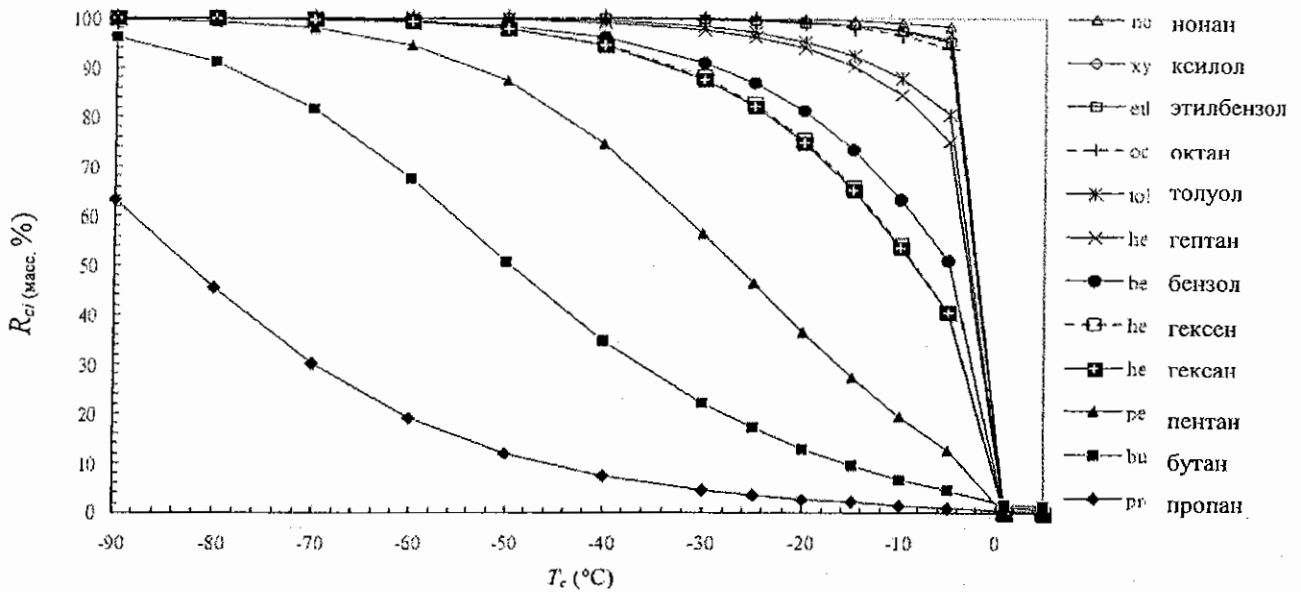


Рис. 2. Индивидуальная эффективность восстановления ( $R_{ci}$ ) паров бензина при различных  $T_c$ .

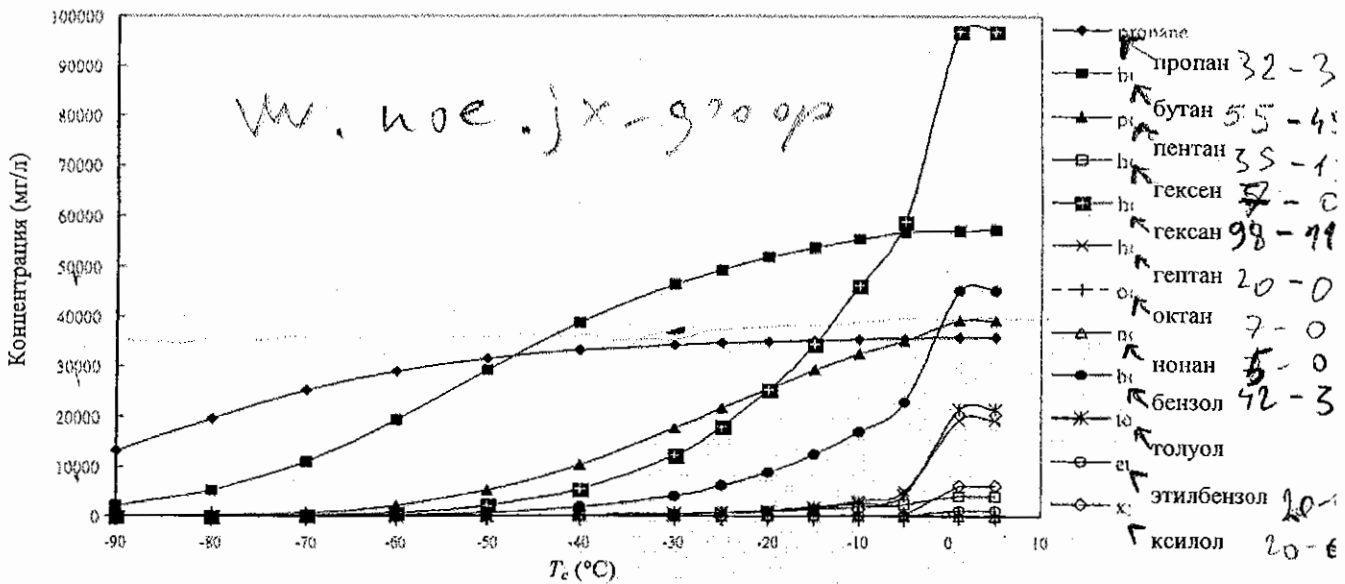


Рис. 3. Концентрации вентиляционного потока паров на выходе конденсатора в комбинированной системе ДЭДК при различных температурах конденсации  $T_c$ .

Конечная температура конденсации для пара смеси газов зависит от эффективности восстановления и температуры конденсации, которые рассчитываются для каждого ЛОС индивидуально. Отметим, что уравнение насыщенного пара не касается взаимодействия компонентов ЛОС. Его применение зависит от того, насколько газовая смесь близка к идеальному раствору, что может быть проверено при помощи коэффициентов активности всех существующих компонентов. При этом дальнейшая работа будет необходима. Таким образом, для того, чтобы обеспечить качественное моделирование конденсации, а также для упрощения, компания Аспен технолоджи Инк (ATI, 1994) разработала программное обеспечение для термодинамических расчетов Аспен-плюс, которое используется для моделирования конденсационного удаления ЛОС при различных  $T_c$ . При моделировании вычислений использовались компоненты и состав ЛОС, указанные в таблице 1. Образцы для анализа взяты в условиях баланса бензина для представления входного потока. Состав вентиляционного потока на выходе в дальнейшем вычисляется с использованием термодинамических уравнений Аспен-плюс.

**Модель и уравнения, используемые в программном обеспечении Аспен-плюс**

Модель, которую мы использовали в программе Аспен-плюс – Флэш 2. Существует три части потока: один - входной поток, а другие - выходящие потоки. Из двух выходящих потоков, один -

поток пара, а другой – поток жидкости. Давление устанавливается на уровне 1 атм с целью моделирования атмосферного давления.

Уравнения, которые мы выбрали для расчета являются НРТЛ-ХОК (нслучайными, для двух жидких фаз – Хайдсн-О'Коннела). НРТЛ уравнения были получены из теории двух-жидкостей Скотта о бинарной смеси для выражения избыточной энергии Гиббса и уравнения Wilsona. Wilson (1964) предложил связь между местными молярными долями  $X_{11}$  молекулы 1 и  $X_{21}$  молекулы 2, которые находятся в непосредственной близости от молекулы 1:

$$\frac{X_{21}}{X_{11}} = \frac{X_2 \exp\left(-\frac{g_{21}}{RT}\right)}{X_1 \exp\left[\frac{(-g_{11})}{RT}\right]}, \quad (1)$$

где  $g_{21}$  и  $g_{11}$  - энергия взаимодействия между 1-2 и 1-1 парами молекул ( $g_{12} = g_{21}$ ), соответственно. В уравнении (1),  $X_1$  и  $X_2$  - объективные молярные концентрации компонентов 1 и 2 в смеси, соответственно.

Repon и Праузниц (1968) предположили, что связь между местными молярными концентрациями  $X_{21}$  и  $X_{11}$ ,  $X_{12}$  и  $X_{22}$  демонстрируется при модификации уравнения (1):

$$\frac{X_{21}}{X_{11}} = \frac{X_2 \exp\left(-\frac{a_{12}g_{21}}{RT}\right)}{X_1 \exp\left[\frac{(-a_{12}g_{11})}{RT}\right]}, \quad (2)$$

$$\frac{X_{12}}{X_{22}} = \frac{X_1 \exp\left(-\frac{a_{12}g_{21}}{RT}\right)}{X_2 \exp\left[\frac{(-a_{12}g_{22})}{RT}\right]}, \quad (3)$$

где  $a_{12}$  - постоянная характеристика нслучайности смеси. Местные молярные доли соотносятся следующим образом

$$X_{21} + X_{11} = 1 \quad (4)$$

$$X_{12} + X_{22} = 1 \quad (5)$$

Из формул (2) и (4), (3) и (5), местные молярные доли  $X_{21}$  и  $X_{12}$  получаются:

$$X_{21} = \frac{X_2 \exp\left[\left[-\frac{a_{12}(g_{21} - g_{11})}{RT}\right]\right]}{X_1 + X_2 \exp\left[\left[-a_{12}\right]\frac{g_{21} - g_{11}}{RT}\right]}, \quad (6)$$

$$X_{12} = \frac{X_1 \exp\left[\left[-\frac{a_{12}(g_{12} - g_{22})}{RT}\right]\right]}{X_2 + X_1 \exp\left[\left[-a_{12}\right]\frac{g_{12} - g_{22}}{RT}\right]}, \quad (7)$$

Молярный избыток энергии Гиббса ( $g^E$ ) для бинарного раствора - сумма двух изменений в остаточной энергии Гиббса:

$$g^E = X_1 X_{21}(g_{21} - g_{11}) + X_2 X_{12}(g_{12} - g_{22}). \quad (8)$$

Уравнение (8), в сочетании с уравнениями (6) и (7), представляют НРТЛ (нслучайные, для двух жидких фаз) уравнения. Используя НРТЛ уравнения, можно вычислить объективную молярную долю бинарной смеси.

Repon и Prausnitz (1968) также сравнили результаты расчета с экспериментальными данными для бинарных паров-жидкостей. Во всех расчетах, давление насыщения чистых компонентов соответствовало литературным данным (Repon, 1966). Среднеквадратичные отклонения расчетных значений от экспериментальных молярной концентрации паровой фазы и среднеквадратическое относительное отклонение расчетных значений давления от экспериментальных были рассчитаны для большого количества пар-жидкость изотермических данных и некоторых изобарических данных. Результаты показали, что НРТЛ уравнения, среди четырёх разных уравнений (Wilson, Van Laar, Neil, и НРТЛ) наилучшим образом подходят для всех типов смесей за счет правильного выбора постоянной  $a_{12}$ . Таким образом, НРТЛ уравнения использовались для моделирования конденсации паров бензина при различных температурах в данном исследовании. Выбор является удовлетворительным. Также стоит отметить получение присмлемых результатов моделирования. Чтобы проверить, является ли модель НРТЛ лучшим выбором, потребуется дальнейшая работа, включая экспериментальную проверку.



### Результаты моделирования при помощи программы Аспен-плюс

Концентрации на выходе потока при различных температурах конденсации  $T_c$  при моделировании программой Аспен-плюс представлены на рис. 3. Температурные изменения концентраций отдельных компонентов ЛОС на рис. 3 имеют вид сигмоидальной функции, зависящей от их температуры кипения. Например, отражение температуры сигмоидальной функции бутана на рис. 3 составляет около  $-50$  °С. С увеличением температур кипения ЛОС, температуры точек сигмоидального отражения также увеличиваются. Индивидуальная эффективность восстановления ( $R_{ci}$ ) ЛОС компонентов при конденсации может быть получена с помощью таблицы 1 и рис. 3. Результаты представлены на рис. 2. Большая молекулярная масса компонента ЛОС дает более высокую эффективность восстановления. Температуры конденсации бензола (В), толуола (Т), этилбензол (Е) и ксилола (Х) при эффективности в 90 масс. % составляют приблизительно  $-30$ ,  $-15$ ,  $-5$  и  $-5$  °С, соответственно. Общая эффективность восстановления ( $R_c$ ) газа паров бензина путем конденсации продемонстрирована на рис. 4. Результаты показывают, что процент удаления паров заправляемого бензина от общего числа ЛОС при конденсации ( $R_c$ ) составляет около 73, 85 и 90 масс. % при  $T_c$   $-40$ ,  $-60$  и  $-73$  °С, соответственно. Общая эффективность восстановления зависит от эффективности каждого отдельного восстановления лёгких ЛОС, особенно С3 ~ С4. При низких температурах  $-60$  и  $-73$  ° требуется высокая эффективность конденсатора. Снижение лёгких ЛОС в бензине вызывает значительное снижение температуры концентрации ЛОС в вентиляционных потоках. Массовые доли конденсата жидких компонентов, полученных из паров бензина на конденсаторе, рассчитаны при помощи программы Аспен-плюс и представлены на рис. 5. Превалирующими являются гексан и бензол при  $T_c > -65$  °С.

### Допустимые пределы эффективности извлечения и выброса ЛОС

Из таблицы 1, общая концентрация ЛОС в парах, сбалансированная с бензином, составляет около 326 мг/л. Таким образом, работе конденсатора при  $T - 60$  °С будет отвечать неразрушающее снижение ( $R_c$ ) ЛОС при уровне 85 масс. %, с концентрацией вредных примесей около 49 мг/л. При применении строго контроля на нефтехранилищах химического завода (35 г ООС выделенных/м<sup>3</sup> заправленного бензина) к автозаправочным станциям, конденсатор, работающий при  $T_c - 60$  °С ( $R_c = 85$  масс. %), будет должен перерабатывать часть выходящего из конденсатора пара обратно в углублённый топливный резервуар.

Handwritten calculations and notes:

$30 \frac{1400}{0.97} 65\%$

$10\%$

$226 \frac{g}{m^3}$

$92\%$

$90 \text{ (circled) } 97\%$

$83\% \cdot 10^{-1} 0.85 \cdot 303$

$100$

$1.636$  (circled)

молекулярная масса (M)

$0.12 \cdot 10^{-2}$

100

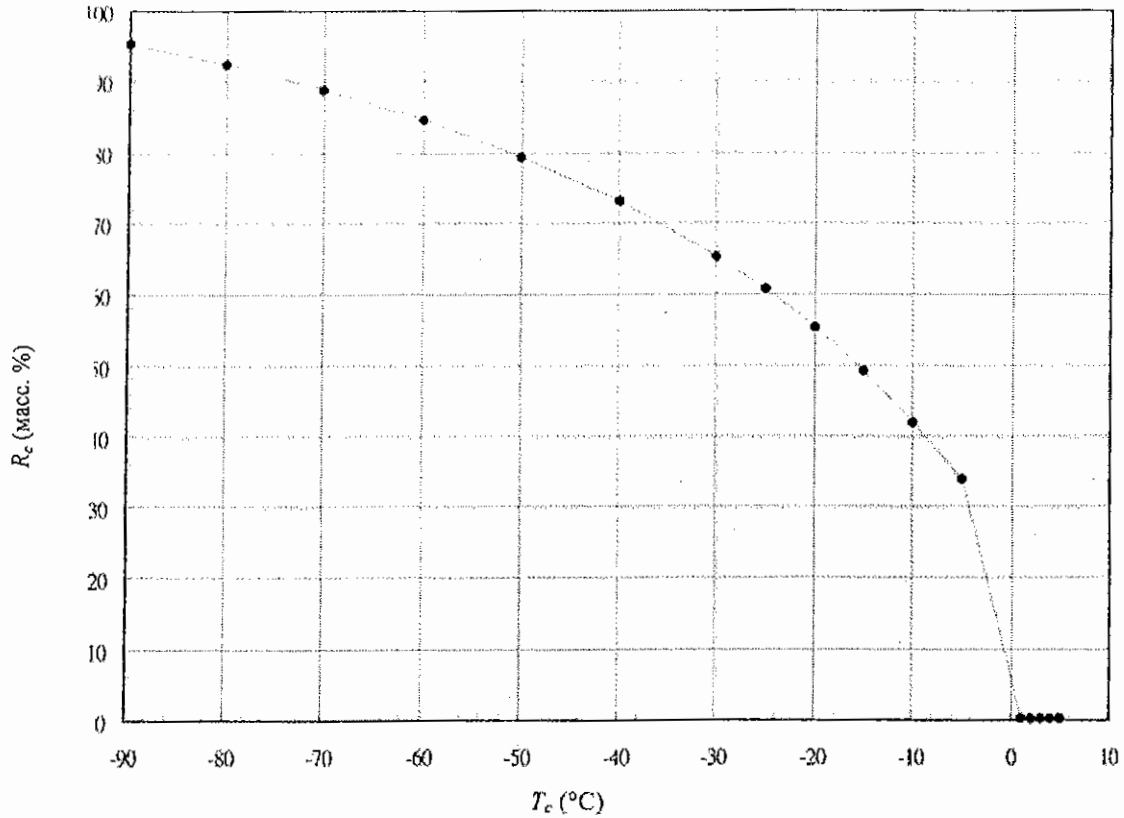


Рис. 4. Общая эффективность восстановления ( $R_c$ ) выходящего вентиляционного потока паров бензина при различных  $T_c$ .

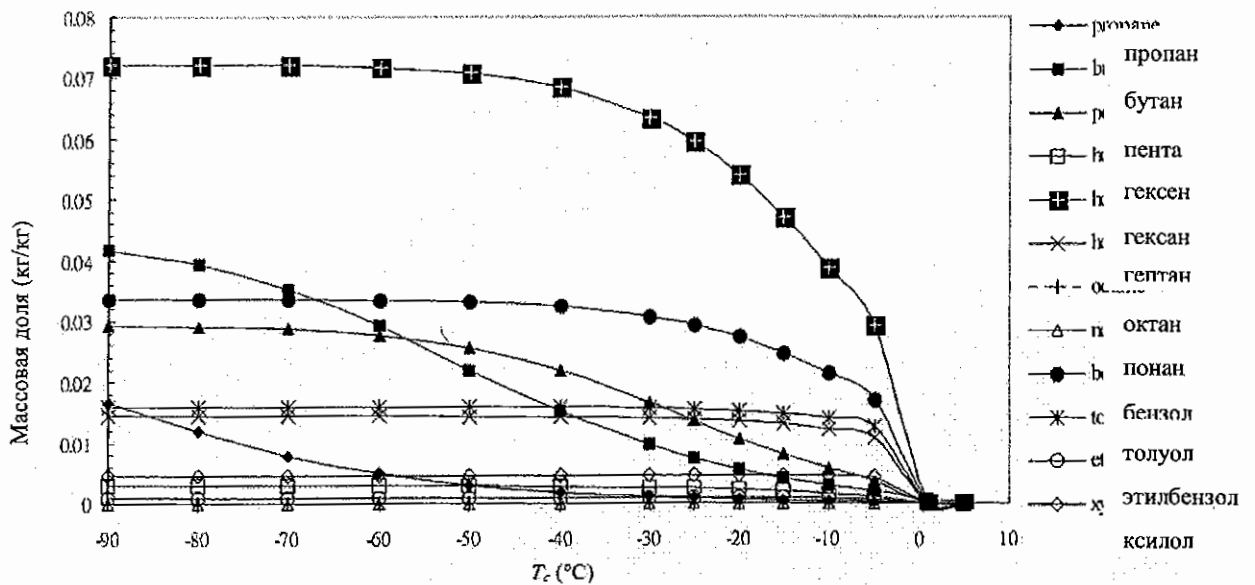


Рис. 5. Массовые доли компонентов жидкости, конденсированной из паров бензина, вычисленные с помощью моделирования Аспен-плюс.

Например, при заливке 1 л топлива в бак автомобиля 1,4 л пара газа возвращается в центральное очистное сооружение. При этом один литр выходящего пара из конденсатора может закачиваться обратно в углублённый топливный резервуар, а ещё 0,4 л пара газа выделяется. Это соответствует методу поддержания перекачивания для восстановления паров бензина. Выброс ЛОС (около  $19,6 \text{ мг} = 326 \text{ мг/л} \times 0,15 \times 0,4 \text{ л}$ ) составляет менее 35 мг при заправке 1 л бензина в топливный бак транспортного средства. Переработанный пар сбалансирует потерю давления, связанную с поглощением бензина из углублённого топливного резервуара.

В приведенных выше вычислениях, пар, сбалансированный с бензином, с составом, описанным в таблице 1, берется в качестве входящего потока в комбинированном процессе двухэтапной дегидратации и конденсации. Его общая концентрация ЛОС составляет примерно 11,3 объём. %. При рассмотрении общей эффективности восстановления ( $R_s$ ) системы контроля Фазы 2 (метод поддержания перекачивания), которая включает в себя трубопроводы для транспортировки паров бензина с момента открытия топливного бака транспортного средства в систему комбинированного процесса, показанного на рис. 1, соответствующая концентрация на входе системы в целом составляет около 30 объём. %. Во время транспортировки по трубопроводам, часть ЛОС конденсируется и возвращается в углублённый резервуар. Это снижает концентрацию общего ЛОС от 30 объём. % до сбалансированной концентрации в 11,3 объём. %. 11,3 объём. % пара ЛОС используется в качестве сырья для последующей двухэтапной дегидратации и конденсации системы (рис. 1). Конденсатор работает при  $T_c -40$  °C и может обеспечить общую эффективность системы восстановления ( $R_s$ ), составляющую 90 масс. %. Стоимость конденсатора со средней эффективностью, работающего при  $-40$  °C, значительно ниже, чем у конденсаторов с высокой эффективностью, работающих при  $-60$  °C или  $-73$ °C. Когда температура конденсации опускается до  $-73$  °C, система общей эффективности восстановления (PC) поднимается до 96 масс. %.

### Энергопотребление

На автозаправочных станциях объем отходов газов следует рассматривать в зависимости от количества заправляемых транспортных средств. Потребляемая мощность зависит от масштаба (количество заправочных пистолетов) автозаправочных станций. Если средний расход ( $Q_{avg}$ ) в 1,4 раза превышает средний объем продажи бензина в Тайбэе, то средний расход составляет около 0,4537 л/с. Кроме того, если пиковая скорость потока заправки транспортных средств в 4 раза превышает средний расход, то расчетный расход бензина ( $Q_d$ ) составляет около 1,8148 л/с. Конечно, рассчитанная величина расхода низка, так как существует множество подходящих коммерческих устройств или конденсаторов.

Потребление энергии для этого процесса можно разделить на четыре блока. Для первого блока, то есть, компрессора, потребляемая мощность составляет  $0,75 \text{ л.с.} \times 0,746 \text{ кВт/л.с.} \times 24 \text{ ч/сутки} \times 350 \text{ дней/год} = 4700 \text{ кВт} \cdot \text{ч/год}$ . Что касается второго блока, пре-дегидратационного осушителя, потребляемая мощность составляет  $0,2 \text{ л.с.} \times 0,746 \text{ кВт/л.с.} \times 24 \text{ ч/сутки} \times 350 \text{ дней/год} = 1253 \text{ кВт} \cdot \text{ч/год}$ . Потребляемая мощность третьего блока высокоэффективного конденсатора и холодильника составляет  $0,2 \text{ л.с.} \times 0,746 \text{ кВт/л.с.} \times 24 \text{ ч/сутки} \times 350 \text{ дней/год} = 1253 \text{ кВт} \cdot \text{ч/год}$ . При этом основной перепад давления ( $\Delta P$ ) приходится на четвертый блок, систему адсорбции при переменном давлении. Значение  $\Delta P$  составляет около 27,543 Н/м<sup>2</sup>. Для этого, при расчетной скорости потока  $Q_D = 1,8148 \text{ л/с}$ , расход энергии на единицу ПСД составляет около  $1,8148 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с} \times 27,543 \times 10^{-3} \text{ Вт/кВт} \times 24 \text{ ч/сутки} \times 350 \text{ дней/год} = 419,85 \text{ кВт} \cdot \text{ч/год}$ . Это значение намного ниже, чем в других блоках. Общая потребляемая мощность процесса в целом составляет около 7625,85 (= 4700 + 1253 + 1253 + 419,85) кВт · ч/год. Подробное описание вышеуказанных расчетов может быть отнесено к работе Лу (2000).

### Анализ экономической целесообразности ДЭДК и прямого сжигания

Для анализа экономической целесообразности можно сравнить стоимость ДЭДК и прямого сжигания. Анализ экономической целесообразности можно разделить на пять частей: (1) общий объем капитальных вложений (ОКВ), (2) общая сумма расходов (ОСР), (3) анализ эффективности восстановления топлива, (4) оценка времени восстановления, (5) вычисление эффективности совокупных расходов (Бенитес, 1993 г.). В таблице 2 представлен анализ экономической целесообразности и сравнение процесса ДЭДК и прямого сжигания. Подробный расчет может быть отнесен к Лу (2000). Когда оценка основана на концентрации ЛОС на входе в топливный бак, составляющей 300 000 объём.% и  $R_s = 90$  масс. %, то суммарный доход с 20% ставкой налогообложения (включая амортизацию,  $i = 6\%$ ) от процесса ДЭДК составляет 583 337 НТ \$ через 10 лет, что превышает суммарный доход от прямого сжигания, составляющий 329 209 НТ \$ через 10 лет. Кроме того, при основании оценки на концентрации летучих органических соединений на входе в ДЭДК или прямое сжигание 113 000 объём. %, годовая стоимость операций с ЛОС в процессе ДЭДК (при  $R_c = 73,43$  масс. %) составляет 22 203 НТ \$/т ЛОС- лет, что ниже,

чем при прямом сжигании (при 100% эффективности уничтожения), стоимость которого составляет 23 275 НТ \$ /т ЛОС- год. Из анализа затрат следует, что процесс ДЭДК является более выгодным с финансовой точки зрения по сравнению с прямым сжиганием.

Таблица 2. Анализ экономической целесообразности и сравнение процесса ДЭДК и прямого сжигания<sup>а</sup>.

Единица измерения	ДЭДК	Прямое сжигание
	Компрессор, резервуар, пре-дегидратационный осушитель, PSA адсорберы, конденсатора высокой эффективности и холодильник	
Общий объем капиталовложений <sup>б</sup>	801880 НТ\$	600000 НТ\$
Общие годовые эксплуатационные расходы, включая 10-летнюю амортизацию	152610 НТ\$/год	110930 НТ \$/год
Количество восстановленного бензина На основании 300 000 ppmv <sup>в</sup> На основании 113 000 ppmv <sup>г</sup>	11,4 т/год с $R_s = 90$ масс. % 3,5 т/год с $R_c = 73,43$ масс. %	7,9 т/год с $R_p$ of 62,37 масс. % 0
Выгода от восстановления бензина 1. На основании 300 000 ppmv <sup>в</sup> 2. На основании 113 000 ppmv <sup>г</sup>	243950 НТ\$/год 74900 НТ\$/год	169050 НТ\$/год 0
Время восстановления (привлекательная ставка, $i = 6\%$ ), включая амортизацию 1. На основании 300 000 ppmv <sup>в</sup> 2. На основании 113 000 ppmv <sup>г</sup>	6,47 л. -	7,08 л. -
Валовый доход с 20% ставкой налогообложения, включая амортизацию, $i = 6\%$ На основании 300 000 ppmv <sup>в</sup>	583337 НТ\$ через 10 лет	329209 НТ\$ через 10 лет
Ежегодные затраты на операции с ЛОС На основании 113 000 ppmv <sup>г</sup>	2. 22203 НТ\$/тон ЛОС - год <sup>д</sup>	2. 23275 НТ\$/тон ЛОС - год <sup>е</sup>

<sup>а</sup> На основании индекса цен 1999 года.

<sup>б</sup> Общий объем капитальных вложений = стоимость оборудования + предварительная фиксированная стоимость капитала (установка). На основании 60 средних заправочных пистолетов на автозаправочной станции и на объеме продаж бензина 28 кл/станции x день x 350 дней/год.

<sup>в</sup> Входная концентрация системы в целом (или концентрация на входе в топливный бак).  $R_s = 90$  масс. %,  $R_p = 62,37$  масс. %.

<sup>г</sup> Ежегодные затраты на операции с ЛОС = (общая годовая стоимость эксплуатации - годовая прибыль от восстановления бензина)/количество восстановленного бензина =  $(152610 - 74900)/3,5 = 22\ 203$  НТ \$/т ЛОС год.

<sup>д</sup> Операции с ЛОС в будущем =  $3,5/R_c = 3,5/0,7343 = 4,766$  т/год.  $110930/23275 = 4,766$  НТ \$/т ЛОС · год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

(1) Предлагаемый комбинированный процесс двухэтапной дегидратации и конденсации отвечает требованиям соблюдения фазы II контроля выбросов летучих органических соединений (ЛОС) на автозаправочных станциях.

(2) Преимущества предлагаемого комбинированного процесса включают в себя: восстановление бензина, безопасность операций (без скопления ЛОС и тепла, без огня), простота в эксплуатации

без проблем обледенения (до дегидратации - при 4 °С, после конденсации - с незначительным содержанием воды), и низкая вероятность возгорания при редукции ЛОС на автозаправочных станциях.

(3) Технологии и оборудование предлагаемого комбинированного процесса являются разработанными, компактными и коммерчески доступными. Таким образом, процесс прост, конкурентоспособен и нацелен на сокращение выбросов ЛОС на автозаправочных станциях.

(4) Из анализа экономической целесообразности видно, что процесс ДЭДК более выгодный с финансовой точки зрения по сравнению с прямым сжиганием.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Мы выражаем искреннюю благодарность Управлению по охране окружающей среды Тайпея за финансовую поддержку.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C_{mv}$  - концентрация массы на единицу объёма, мг/л

$g^E$  - молярный избыток энергии Гиббса, кДж/моль

$g_{ij}$  - энергия взаимодействия пары молекул  $i$ - $j$  ( $g_{ij} = g_{ji}$ ), кДж/моль

$P, P^0$  - парциальное давление и давление насыщенного пара, Н/м<sup>2</sup>

$P_i^0 - P^0$  компонента  $i$ , Н/м<sup>2</sup>

$P_t$  - общее давление системы, Н/м<sup>2</sup>

$Q_{avg}$  - средняя скорость потока паров бензина, л/с

$Q_d$  - расчётный расход паров бензина, л/с

$R$  - универсальная газовая постоянная, кДж/кмоль·К

$R_c$  - эффективность удаления или восстановления работоспособности всех ЛОС на основе паров бензина вступающих в процесс ДЭДК рис. 1, масс. %

$R_{ci}$  - эффективность удаления или восстановления компонента  $i$  в ЛОС входящих испарений бензина в процессе ДЭДК, рис. 1, масс. %

$R_p$  - эффективность удаления или восстановления ЛОС трубопроводов транспортировки паров бензина с момента открытия топливного бака транспортного средства до начала процесса ДЭДК, масс. %

$R_s$  - общая эффективность восстановления системы второго этапа контроля паров бензина, включая трубопроводы транспортировки паров бензина с момента открытия топливного бака транспортного средства до выхода из системы процесса ДЭДК, рис. 1, масс. %

$R_{wi}$  - эффективность удаления воды из входящих паров бензина, масс. %

$T$  - температура, °С

$T_c$  - рабочая температура конденсатора, °С

$X_1, X_2$  - объективные молярные доли компонентов 1 и 2 смеси

$X_{11}, X_{21}$  - молярные доли молекул 1 и 2, которые находятся в непосредственной близости от молекулы 1

$X_{12}, X_{22}$  - молярные доли молекул 1 и 2, которые находятся в непосредственной близости от молекулы 2

$y_{iT}$  - молярная доля компонента  $i$  при  $T$

## Греческие символы

$\alpha_{ij}$  - неслучайные постоянные для бинарных взаимодействий  $ij$

$\Delta P$  - перепад давления, Н/м<sup>2</sup>

## Сокращения

BETX - бензол, этилбензол, толуол, ксилол

CAAAAs - поправки Закона о чистом воздухе

CARB - Совет по ресурсам атмосферы Управления по охране окружающей среды Калифорнии

HCs - гидрокарбонаты

HOC - Хайден-О'Коннелл

LELs - нижний предел взрываемости

MENs - сети обмена массы

NRTL - неслучайный, с двумя жидкими фазами

PSA - адсорбция при переменном давлении

TOCs - все органические соединения

TSDC - двухэтапная дегидратация и конденсация

VOCs - летучие органические соединения