

低温催化氧化中试装置对典型 VOCs 的治理效果分析

程龙军,尹树孟,宫中昊,单晓雯,于 辉
(中国石化安全工程研究院,山东青岛 266071)

摘 要: 针对最新实施工业污染物排放标准,目前常规治理 VOCs 的工艺方法已不能达到新国标要求,中国石化安全工程研究院设计制造出针对炼化、码头和油库的油气回收的低温催化氧化中试装置,并利用此装置进行了几种典型 VOCs 气体的催化氧化实验,分析得到低温催化氧化中试装置对苯、二甲苯和汽油油气的治理效果理想,为实际工况下催化氧化 VOCs 工艺包设置提供数据支持,为低温催化氧化治理 VOCs 气体的工业推广应用打下了基础。

关键词: 低温催化氧化 中试装置 VOCs 治理

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds,简称 VOCs)是石油化工、印刷、制药、喷漆等行业废气排放中主要污染物^[1]。此类有机化合物具有毒性,部分可致癌,直接排放至大气,将造成空气严重污染,影响人类生存和健康。2015 年 5 月 7 日,国家环保部颁布实施 GB31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》及 GB31571-2015《石油化学工业污染物排放标准》,该标准要求有机气体治理系统排放苯浓度 $\leq 4 \text{ mg/m}^3$ 、甲苯浓度 $\leq 15 \text{ mg/m}^3$ 、二甲苯浓度 $\leq 20 \text{ mg/m}^3$ 、非甲烷总烃浓度 $\leq 120 \text{ mg/m}^3$ 、非甲烷总烃去除效率 $\geq 97\%$ ^[2]。

传统治理 VOCs 气体已工业化应用的方法有

吸附法、吸收法、冷凝法和膜处理法等,该类方法治理效果无法达到新国标的要求,尤其是苯系物的排放要求,因此需要在传统治理装置末端设置一套能够处理较低浓度 VOCs 气体并满足新国标排放要求的装置。而 VOCs 催化氧化技术是近几年逐步从实验阶段迈向工程实践的一种全新治理方法。中国石化安全工程研究院目前已制造针对炼化、码头和油库的油气回收的低温催化氧化中试装置,处理能力达到 $400 \text{ m}^3/\text{h}$,能够处理各种 VOCs 气体。

1 低温催化氧化的基本原理及特点

1.1 低温催化氧化的基本原理

低温催化氧化是气相与固相催化反应,其本质是固相催化剂降低反应的活化能,气相分子在催化剂表面与活性氧发生深度氧化作用,即无焰燃烧,产生 CO_2 和 H_2O ,同时释放热量^[3]。

1.2 低温催化氧化的特点

低温催化氧化与热力燃烧特点对比如表 1。

收稿日期: 2016-10-19

作者简介: 程龙军,助理工程师,2015 年毕业于中国石油大学(华东)油气井工程专业,现在中国石化安全工程研究院从事 VOCs 有机气体治理方面的工作。

表 1 低温催化氧化与热力燃烧参数对照

| 工艺技术 | 起燃温度/℃ | 氧化燃烧温度/℃ | 氧化燃烧方式 | NO _x 产物 |
|--------|-----------|-----------|--------|--------------------|
| 低温催化氧化 | 200 ~ 350 | 300 ~ 500 | 无焰燃烧 | 几乎没有 |
| 热力燃烧 | 600 ~ 900 | 600 ~ 800 | 高温火焰 | 有一定量 |

从表 1 中可看出,低温催化氧化与热力燃烧相比,具有起燃温度低、能耗少、燃烧无焰和不产生氮氧化物的特点^[4]。催化氧化产生的热量能够回收利用,在一定条件下,低温催化氧化达到起燃温度后便无需外界供热,节省能源。

2 低温催化氧化中试装置简介

整个低温催化氧化中试装置主要构成分为两大部分: VOCs 在线监测装置与催化反应装置,系统构成如图 1。

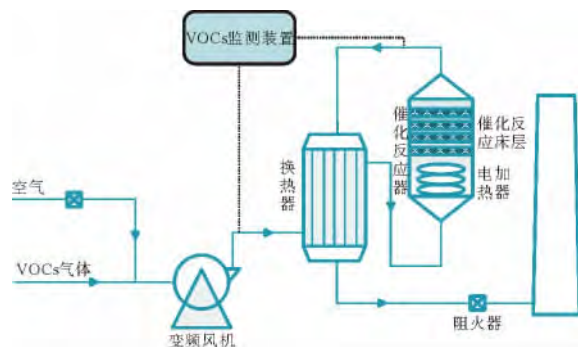


图 1 低温催化氧化中试装置系统构成

从图 1 可看出,空气与 VOCs 气体混合后,由变频风机引入换热器,换热器中缠绕列管,列管内部流过催化氧化剩余的 350℃ 左右尾气,列管表面与混合未处理的 VOCs 气体接触,预热此部分 VOCs 气体。预热后气体进入电加热器继续加热,加热后 VOCs 气体进入催化反应床层,在催化剂的作用下进行催化氧化,催化氧化剩余达标的气体从催化反应器的顶部进入换热器的列管参与换热过程,随后从烟囱排入大气。

2.1 在线 VOCs 监测装置简介

在线 VOCs 监测装置利用色谱分析加上氢火焰离子化检测器(FID)对 VOCs 气体进行浓度检测,其原理是有机气体在氢气氧气燃烧产生的高温下发生化学电离,离子在高压电场的定向作用下形成离子流,离子流大小与有机气体浓度成正比^[5],因此可以根据离子信号的大小对有机物进行定量分析。

本 VOCs 在线监测装置如图 2 所示,设置五组

采样通道,能够对每组通道内气体采样分析浓度,目前主要采样检测催化氧化装置 VOCs 气体入口浓度、催化氧化装置 VOCs 气体出口浓度和环境浓度。



图 2 VOC 在线检测装置

2.2 催化反应装置简介

催化反应装置主要由换热器、电加热器、催化反应器构成,如图 3 所示。其中,换热器采用不锈钢 304 材质,属于列管式换热器;电加热器温控采用 PID 控制,温度误差在 $\pm 1^\circ\text{C}$,以实现精确控制催化氧化反应温度;催化反应器上下铺设四层催化反应床,其中下面两层反应床采用纳米银作为催化剂,纳米银附着在蜂巢状触媒砖上,上面两层反应床采用金属钯作为催化剂,同样金属钯附着在蜂巢状触媒砖上,纳米银催化剂起燃温度为 250℃,通过与有机气体的催化反应释放出热量,金属钯催化剂起燃温度需要 350℃,纳米银催化床层的热量传递到金属钯催化床层时,能够达到金属钯催化剂起燃温度,采用这种设置能够实现热量的充分利用和延长纳米银催化剂使用寿命的效果。



图 3 催化反应装置

催化反应床的入口温度以电加热器加热反馈控制,催化反应后的尾气与未反应的气体热交换,以节省能源成本。进催化反应装置的气体浓度和催化反应后的气体浓度通过在线 VOCs 监测装置

实时测量。

3 对苯、二甲苯和汽油油气的催化氧化性能分析

以苯、二甲苯和汽油油气为催化氧化装置处理介质,中试装置风量为 400 m³/h,实时检测每层催化反应床的温度和进出口 VOCs 气体浓度,得到不同实验介质的催化氧化数据。

3.1 汽油油气催化氧化实验

汽油油气介质实验数据见表 2。

由表 2 可以看出,随着电加热器设置温度提升,催化反应床的温度不断提高,VOCs 排放的尾气浓度也逐渐降低,电加热器设置温度为 280 ℃ 时,尾气排放浓度为 58.9 mg/m³,小于国家标准

120 mg/m³,电加热器温度为 285 ℃ 时,尾气排放浓度为 11.3 mg/m³,且治理效率达到 99.7% 以上,由此可见低温催化氧化对于汽油油气的治理效果理想。

3.2 苯气体催化氧化实验

苯介质实验数据见表 3。

同样,由表 3 可以看出,电加热器设置温度为 275 ℃ 时,苯尾气排放浓度为 0.05 mg/m³,远小于国家标准 4 mg/m³,且治理效率达到 99.99% 以上,由此可见低温催化氧化对苯气体的治理效果理想。

3.3 二甲苯气体催化氧化实验

二甲苯介质实验数据见表 4。

表 2 汽油油气介质实验数据

| 电加热器 设置温度/℃ | 纳米银催化床 一层温度/℃ | 纳米银催化床 二层温度/℃ | Pd 催化床 层温度/℃ | 入口浓度/ (mg·m ⁻³) | 出口浓度/ (mg·m ⁻³) | 治理效率, % |
|----------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------|
| 250 | 290 | 318 | 336 | 3 936 | 2 380 | 39.53 |
| 255 | 309 | 319 | 342 | 4 209 | 2 087 | 49.58 |
| 260 | 316 | 336 | 345 | 4 395 | 1 828 | 58.41 |
| 265 | 333 | 338 | 346 | 3 300 | 742 | 77.51 |
| 270 | 331 | 326 | 332 | 2 689 | 561 | 79.13 |
| 275 | 338 | 327 | 331 | 2 178 | 253 | 88.39 |
| 280 | 326 | 330 | 331 | 1 753 | 58.9 | 96.64 |
| 285 | 349 | 331 | 347 | 2 681 | 25.8 | 99.03 |
| 285 | 353 | 339 | 352 | 2 855 | 15.2 | 99.46 |
| 285 | 366 | 358 | 372 | 3 994 | 11.3 | 99.72 |

表 3 苯介质实验数据

| 电加热器 设置温度/℃ | 纳米银催化床 一层温度/℃ | 纳米银催化床 二层温度/℃ | Pd 催化床 层温度/℃ | 入口浓度/ (mg·m ⁻³) | 出口浓度/ (mg·m ⁻³) | 治理效率, % |
|----------------|------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------|
| 250 | 267 | 238 | 261 | 853 | 257.4 | 69.82 |
| 257 | 274 | 247 | 271 | 867 | 47.6 | 94.51 |
| 260 | 274 | 257 | 272 | 880 | 29.7 | 96.62 |
| 265 | 279 | 259 | 277 | 871 | 17.4 | 98.00 |
| 270 | 281 | 262 | 277 | 884 | 9.52 | 98.92 |
| 270 | 285 | 264 | 283 | 950 | 5.04 | 99.46 |
| 275 | 285 | 268 | 283 | 911 | 4.06 | 99.55 |
| 275 | 290 | 271 | 288 | 940 | 1.98 | 99.78 |
| 275 | 290 | 273 | 288 | 938 | 0.05 | 99.99 |

由二甲苯的催化氧化实验可见,电加热器温度达到 270 ℃ 时,二甲苯尾气排放浓度为 6.51 mg/m³,小于国家标准 15 mg/m³,电加热器温度达

到 275 ℃ 时,二甲苯尾气排放浓度为 0.129 mg/m³,且治理效率达到 99.99%,由此可见低温催化氧化中试装置对二甲苯气体治理效率理想。

表 4 二甲苯介质实验数据

| 电加热器 温度/℃ | 纳米银催化床 一层温度/℃ | 纳米银催化床 二层温度/℃ | Pd 催化床 层温度/℃ | 入口浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) | 出口浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) | 治理效率, % |
|--------------|------------------|------------------|-----------------|--|--|------------|
| 250 | 263 | 237 | 259 | 951 | 310.8 | 67.32 |
| 255 | 276 | 246 | 272 | 1 003.4 | 60.7 | 93.95 |
| 260 | 276 | 256 | 274 | 1 017.6 | 33.4 | 96.72 |
| 265 | 279 | 260 | 278 | 1 050 | 22.7 | 97.84 |
| 270 | 283 | 262 | 279 | 1 017 | 12.92 | 98.73 |
| 270 | 285 | 264 | 282 | 1 050.5 | 6.51 | 99.38 |
| 275 | 287 | 269 | 285 | 1 113.6 | 4.79 | 99.57 |
| 275 | 292 | 273 | 289 | 1 182.5 | 3.43 | 99.71 |
| 275 | 292 | 274 | 289 | 1 290 | 0.129 | 99.99 |

3.4 催化氧化治理效率对比分析

由表 2 ~ 表 4 可见,低温催化氧化中试装置治理苯、二甲苯和汽油油气时,同样的电加热器温度,中试装置对苯、二甲苯的催化氧化治理效率接近,且二者高于对汽油油气的催化氧化治理效率 20% 以上。

综上所述,低温催化氧化中试装置对苯、二甲苯和汽油油气的治理效果理想,且催化氧化中试装置对苯系物的治理要易于对汽油油气的治理。从电加热器设置温度来看,汽油油气尾气排放达标需要 280 ℃ > 苯气体排放达标需要 275 ℃ > 二甲苯气体排放达标需要 270 ℃。

4 结语

低温催化氧化中试装置对苯、二甲苯和汽油油气的治理效果理想。从电加热器设置温度来看,催化氧化中试装置对苯系物的治理易于对汽油油气的治理。低温催化氧化中试装置对低温催化氧化治理 VOCs 气体的工业化应用推广打下了基础,为实际工况下催化氧化 VOCs 装置工艺包设置提供数据支持。

5 参考文献

- [1] 蔡河山,黎晓霞,徐颂.挥发性有机化合物的净化处理技术[J].化学工业与工程技术,2008(3):13-15.
- [2] 付鹏,潘峰,莫欣岳,等.石油炼制行业新旧污染物排放标准的差异[J].化工环保,2015,35(5):526-530.
- [3] 谢云龙.董青石陶瓷蜂窝涂载非贵金属复合氧化物催化剂的 VOCs 催化燃烧性能研究[D].浙江工业大学,2007.

[4] 赵永才,郑重. VOCs 催化燃烧技术及其应用[J].绝缘材料,2007(5):70-74.

[5] 李富勇.气相色谱用新型等离子体离子化检测器的研制[D].浙江大学,2011.

Low Temperature Catalytic Oxidation Pilot-plant Treatment Effect Analysis of Typical VOCs

Cheng Longjun, Yin Shumeng,

Gong Zhonghao, Shan Xiaowen, Yu Hui

(SINOPEC Research Institute of Safety Engineering, Shandong, Qingdao, 266071)

Abstract: According to the latest implementation of industrial pollutants emission standards, the conventional treatment process has not been able to meet the new national standard requirements of VOCs. SINOPEC safety engineering institute design created low temperature catalytic oxidation pilot plant for oil and gas recovery of refining, dock of oil depots, and the use of this device for several typical VOCs gas catalytic oxidation experiments. Through the analysis of low temperature catalytic oxidation experiment data of benzene, xylene and gasoline gas, the governance effect is ideal. It provides data support for VOCs catalytic oxidation package process under the actual working condition. And it laid the foundation of industrial popularization and application of low temperature catalytic oxidation treatment VOCs gases.

Key words: low temperature catalytic oxidation; pilot plant; VOCs treatment