

# 吸附浓缩-蓄热催化燃烧工艺过程研究

巩远辉<sup>1</sup>, 王 燕<sup>1</sup>, 蔡旺锋<sup>1</sup>, 陈益清<sup>2\*</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300350; 2. 深圳职业技术学院建筑与环境工程学院, 广东 深圳 518000)

**摘要:**建立了一套 VOCs 气体吸附浓缩-蓄热催化燃烧中试设备并对其工艺条件进行了优化研究。该设备可实现 VOCs 的连续脱附且保持较高的脱附浓度水平, 此浓缩气体经过预热后可直接进入蓄热催化燃烧系统进行矿化处理。实验采用二甲苯和活性炭分别作为 VOCs 气体和吸附剂, 评价了吸附浓缩设备和蓄热催化燃烧设备的主要工艺条件参数。结果表明, 当控制吸附浓缩设备的切换时间为 60 min, 吸附气浓度为 1 500~4 000 mg/m<sup>3</sup>, 脱附气流量为 8 L/min, 脱附温度为 170℃, 冷却气流量为 40 L/min 时, 吸附尾气中 VOCs 含量基本为零, 同时脱附浓度可满足起活温度为 180℃、换向半周期为 30 min 的蓄热催化燃烧设备自热稳定运行, 且 VOCs 去除率在 95% 以上。

**关键词:** VOCs; 吸附; 脱附; 蓄热催化燃烧; 自热

**中图分类号:** O6-339

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)05-0202-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.045

## Study on adsorption concentration-regenerative catalytic combustion process

GONG Yuan-hui<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>1</sup>, CAI Wang-feng<sup>1</sup>, CHEN Yi-qing<sup>2\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. College of Architecture and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518000, China)

**Abstract:** A pilot-scale gas adsorption concentration-regenerative catalytic combustion facility for VOCs is set up and its operating conditions are optimized. This facility can achieve continuous desorption of VOCs with a high desorption concentration. After preheating, the concentrated desorption gas can enter directly the regenerative catalytic combustion system for mineralization treatment. Xylene and activated carbon are used as simulated VOCs gas and adsorbent, respectively. The main process parameters of adsorption concentration equipment and regenerative catalytic combustion equipment are evaluated. The results show that the concentration of VOCs is basically zero in the adsorbed gas when the switching time of adsorption concentration equipment is 60 min, the adsorption gas concentration is in the range of 1 500~4 000 mg·m<sup>-3</sup>, the flow rate of desorption gas is 8 L·min<sup>-1</sup>, the desorption temperature is set at 170℃ and the flow rate of cooling gas is 40 L·min<sup>-1</sup>. The desorption concentration can meet the self-heating and stable operation of the regenerative catalytic combustion equipment with 180℃ and 30 min reversal half cycle. What's more, the removal efficiency of VOCs is higher than 95%.

**Key words:** VOCs; adsorption; desorption; regenerative catalytic combustion; self-heating

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 是石油化工、制药、印刷、制鞋和喷漆等工业行业排放量较大且危害性严重的大气污染物, 这类工业企业排放的 VOCs 具有典型的低浓度、大风量的特征。转轮式吸附塔具有 VOCs 吸附效率高、可在线连续脱附、压力损失小的优点, 但同时也存在床体易窜气、吸附剂脱落后难修复和整体更换成本高的问题。

本文中实验采用 3 座独立的吸附固定床并通过气体管道的电磁阀切换替代转轮式吸附塔, 实现了 VOCs 吸附、脱附和冷却连续循环的过程; 脱附浓缩后的 VOCs 气体进入蓄热催化燃烧塔进行矿化处理。此工艺流程克服了转轮吸附装置的窜气问题<sup>[1]</sup>, 而且蓄热催化燃烧设备的采用能够达到减少能耗的目的<sup>[2]</sup>。多孔性活性炭有很强的化学活性

以及较高的吸附容量<sup>[3]</sup>, 并且具有吸附速度快、易再生等特点, 常被用于处理含 VOCs 的废气<sup>[4-5]</sup>。因此, 本文中实验以二甲苯为待处理 VOCs, 以活性炭为吸附剂, 以铂钯催化剂作为蓄热催化燃烧过程的催化剂, 对整个吸附浓缩-蓄热催化燃烧工艺过程进行了优化研究。

## 1 实验部分

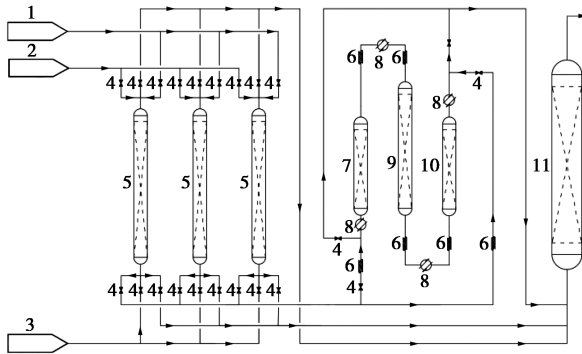
### 1.1 实验装置

图 1 是 VOCs 气体净化装置的工艺流程, 实验装置由 3 部分组成。气体发生设备可以提供一定浓度的 VOCs 气体、高温干空气和室温干空气。吸附浓缩设备由 3 座吸附塔组成, 每座吸附塔内都装有 700 g 活性炭, 可以持续不断地浓缩 VOCs 气体。蓄热催化燃烧设备由装有壁加热系统的催化燃烧塔及

收稿日期: 2019-01-28; 修回日期: 2019-02-25

作者简介: 巩远辉 (1991-), 男, 硕士生; 陈益清 (1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为环境污染治理、饮用水安全技术, 通讯联系人, chyq12@szpt.edu.cn。

其两侧的蓄热塔组成,催化燃烧塔内装有铂钯催化剂,蓄热塔内装莫来石蜂窝陶瓷。每座塔内部都有4个热电偶,外部包裹保温棉。其他详细信息见表1和表2。



1—冷空气发生设备;2—热空气发生设备;3—VOCs 气体发生设备;4—电磁阀;5—吸附塔;6—保温装置;7—蓄热塔 A;8—加热装置;9—催化燃烧塔;10—蓄热塔 B;11—尾气吸收塔

图1 VOCs 净化装置工艺流程

表1 设备参数

	吸附塔	催化燃烧塔	蓄热塔
内径/mm	51	26	26
塔高/mm	700	800	600
壁厚/mm	3	3	3
材质	304 不锈钢	304 不锈钢	304 不锈钢

(上接第201页)

## 参考文献

- [1] 张勇.国内大型能源企业发展现代煤化工产业的机遇分析[J].化工进展,2014,33(4):855-860.
- [2] 李代红,王洪波.合成气制乙二醇市场及技术进展[J].现代化工,2017,37(1):5-8,10.
- [3] 马士起.浅析甲醇催化剂的使用[C].第八届全国工业催化技术及应用年会论文集,2011:315-316.
- [4] 佚名.合成气深度净化延长甲醇催化剂寿命5—6年[J].气体净化,2014,(5):40-41.
- [5] Yin Anyuan, Guo Xiuying, Dai Weilin, *et al.* Highly active and selective copper-containing HMS catalyst in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 349: 91-99.
- [6] Yin Anyuan, Guo Xiuying, Fan Kangnian, *et al.* Influence of copper precursors on the structure evolution and catalytic performance of Cu/HMS catalysts in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 377: 128-133.
- [7] Yin Anyuan, Wen Chao, Guo Xiaoyang, *et al.* Influence of Ni

表2 催化剂和蓄热陶瓷特性参数

	催化剂	蓄热陶瓷
材料类型	球形铂钯催化剂	柱状莫来石
规格	直径=4.41	直径×高度=25.10×10.82
真实密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	2225.38	2832.5
堆积密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	808.0	1440.2
C <sub>p</sub> /(J·kg <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> )	200	1100
孔隙率	0.6369	0.4916

## 1.2 实验流程

### 1.2.1 测量仪器

实验采用便携式 VOCs 检测仪(美国华瑞 PGM-7320)进行相关 VOCs 浓度测定。该 VOCs 检测仪使用光离子化检测器,测量范围为 0.1~15 000×10<sup>-6</sup>(以异丁烯计,测量精度±3%)。VOCs 检测仪由异丁烯标准气标定,实验中非异丁烯类 VOCs 气体浓度按公式(1)进行换算:

$$C = (C^* \times C_F \times M) / V_m \quad (1)$$

式中,C 为待测气体的浓度,mg/m<sup>3</sup>;C\* 为仪器的示数,10<sup>-6</sup>;C<sub>F</sub> 为待测气体的校正因子,二甲苯 C<sub>F</sub> = 0.43;M 为待测气体的摩尔质量,g/mol;V<sub>m</sub> 为待测气体的摩尔体积,L/mol。

species on the structural evolution of Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst for the chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate[J]. Journal of Catalysis, 2011, 280: 77-88.

- [8] Yin Anyuan, Guo Xiaoyang, Dai Weilin, *et al.* Effect of initial precipitation temperature on the structural evolution and catalytic behavior of Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst in the hydrogenation of dimethyl oxalate[J]. Catalysis Communications, 2011, 12: 412-416.
- [9] He Zhe, Lin Haiqiang, He Ping, *et al.* Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO<sub>2</sub> catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Journal of Catalysis, 2011, 277: 54-63.
- [10] 马新宾.煤制乙二醇关键技术:Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的构效关系及活性位[J].化工进展,2011,30(S1):528.
- [11] Chen Liangfeng, Guo Pingjun, Qiao Minghua, *et al.* Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. Journal of Catalysis, 2008, 257: 172-180.
- [12] 姜浩锡.固体催化剂的模式成型过程和机械强度研究[D].天津:天津大学,2003.
- [13] 张启云,黄维捷,文峰,等.草酸二甲酯加氢合成乙二醇反应的研究[J].石油化工,2007,36(4):340-344. ■

### 1.2.2 实验步骤

(1) 气体发生设备: 空气压缩机提供的气体经脱水用于后续实验, 并用质量流量计控制流量。载气在水浴中的试剂瓶内带出一定量的二甲苯气体并混合稀释气而产生一定浓度的 VOCs 气体。

(2) 吸附浓缩设备: VOCs 气体、高温干空气和室温干空气分别作为吸附气、脱附气和冷却气并在电磁阀的控制下各自进入一座吸附塔。每座塔都会进行吸附-脱附-冷却这 3 个环节, 在 1 个切换周期后进入下一个环节。塔底通入吸附气, 塔顶通入脱附气和冷却气。

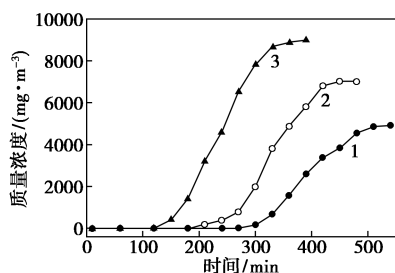
(3) 蓄热催化燃烧设备: 脱附浓缩后的 VOCs 气体经预热后进入 180℃ 的蓄热催化燃烧装置。VOCs 气体在电磁阀控制下经蓄热塔 A 升温后进入催化燃烧塔内反应, 接着进入蓄热塔 B 余热回收后排放到尾气吸收塔。反应一段时间后, 进气方向在电磁阀控制下进行切换。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附浓缩设备切换时间的确定

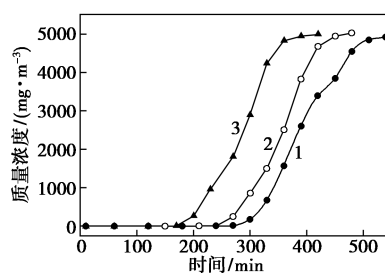
切换时间是设计吸附浓缩设备的关键参数之一, 许多论文对此进行了研究<sup>[6-7]</sup>。吸附尾气浓度为吸附气浓度的 5% 时为吸附穿透, 相应的时间为吸附穿透时间。影响吸附穿透时间的因素主要包括吸附气浓度、吸附气流量、吸附温度等<sup>[8]</sup>。本文中平均吸附温度为 25℃, 这里仅探索吸附气浓度和流量的影响。

图 2 和图 3 分别探索了吸附气浓度和流量对吸附穿透时间的影响。在固定吸附气流量为 20 L/min 时, 吸附气浓度越大吸附穿透时间越短。当浓度为 5 000、9 000 mg/m<sup>3</sup> 时, 吸附穿透时间分别为 300、150 min。此外, 固定吸附气浓度为 5 000 mg/m<sup>3</sup> 时, 吸附气流量越大吸附穿透时间越短。当流量为 20、30 L/min 时, 吸附穿透时间在 300、200 min 左



1—5 000 mg/m<sup>3</sup>; 2—7 000 mg/m<sup>3</sup>; 3—9 000 mg/m<sup>3</sup>

图 2 吸附气浓度对吸附穿透曲线的影响



1—20 L/min; 2—25 L/min; 3—30 L/min

图 3 吸附气流量对吸附穿透曲线的影响

右。总体来说, 吸附气浓度和流量对吸附穿透时间有显著的影响, 其值越大吸附穿透时间越小, 所以切换时间也不尽相同。为了使吸附尾气中 VOCs 含量为零, 必须确保切换时间小于吸附穿透时间。

### 2.2 活性炭脱附影响因素分析

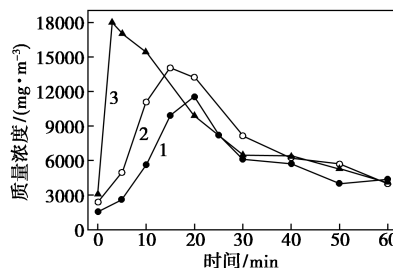
活性炭对 VOCs 分子的吸附属于物理吸附, 且伴随着热效应, 故受温度的影响较为显著。通常利用热空气或者水蒸汽进行脱附<sup>[9]</sup>, 而本文中选用了最常见的热空气。公式(2)是活性炭再生效率的计算公式。可以看出, 脱附气流量和脱附浓度越大活性炭再生效率越大。

$$\eta = m_2/m_1 =$$

$$(Q_2 \times \int_0^t C_2 dt) / [Q_1 \times \int_0^t (C_0 - C_1) dt] \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $\eta$  为活性炭再生效率, %;  $m_1$  为吸附塔吸附的 VOC 总质量, g;  $m_2$  为吸附塔脱附的 VOC 总质量, g;  $Q_1$  为吸附气流量, m<sup>3</sup>/min;  $Q_2$  为脱附气流量, m<sup>3</sup>/min;  $t$  为吸附浓缩设备的切换时间, min;  $C_0$  为吸附气浓度, mg/m<sup>3</sup>;  $C_1$  为吸附尾气浓度, mg/m<sup>3</sup>;  $C_2$  为脱附浓度, mg/m<sup>3</sup>。

当脱附气流量为 8 L/min 时, 温度对脱附浓度影响如图 4 所示。温度越高脱附浓度峰值越高, 相同脱附时间内脱附总量越大。表 3 列出了对应温度下的活性炭再生效率。固定切换时间为 60 min, 当脱附温度从 150℃ 升高到 170℃ 时, 活性炭再生效率



1—150℃; 2—170℃; 3—190℃

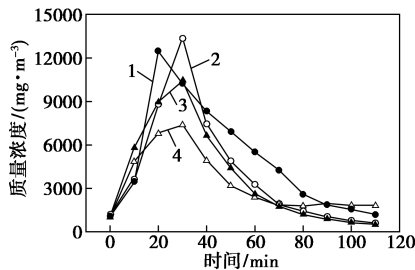
图 4 脱附温度对脱附曲线的影响

表3 不同脱附温度下的活性炭再生效率

脱附温度/℃	150	170	190
$m_1/g$	5.108	5.227	5.574
$m_2/g$	3.572	4.757	5.240
$\eta/\%$	69.93	91.01	94.01

从69.93%增大到91.01%,而脱附温度进一步升高到190℃,活性炭再生效率的涨幅并不明显,这说明脱附温度在达到170℃后对活性炭再生效率的影响降低。因此,在保证脱附浓度和活性炭再生效率都较高的前提下,可以选取170℃作为脱附温度。

当脱附温度为170℃时,脱附气流量对活性炭再生效率的影响如图5所示。相同脱附温度下,随着脱附气流量增大,脱附浓度峰值先升高然后降低,5 L/min为最大值。表4列出切换时间为110 min不同脱附流量下的活性炭再生效率。脱附气流量越大活性炭再生效率越大,当流量超过8 L/min后,活性炭再生效率变化较小。总体分析来看,选择脱附气流量为8 L/min可以得到较高的脱附浓度且脱附效率在92%以上。



1—2 L/min; 2—5 L/min; 3—8 L/min; 4—11 L/min

图5 脱附流量对脱附曲线的影响

表4 不同脱附流量下的活性炭再生效率

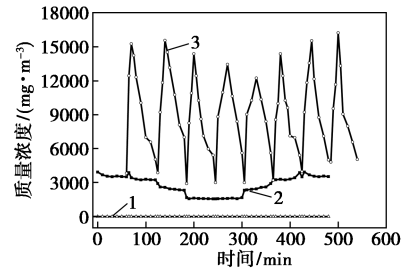
脱附流量/(L·min <sup>-1</sup> )	2	5	8	11
$m_1/g$	4.030	4.05	3.82	4.350
$m_2/g$	1.172	2.372	3.527	4.225
$\eta/\%$	29.08	58.57	92.33	97.13

当脱附结束进入冷却环节时,较大的冷却流量会带出部分脱附不彻底的二甲苯,这也可以再次提高活性炭再生效率。研究表明,当冷却流量为40 L/min时的冷却效果能满足实验要求。

### 2.3 吸附浓缩设备连续运行结果分析

按照上述最优条件并控制切换时间为60 min的实验结果如图6所示。吸附尾气基本不含VOCs,浓缩倍数稳定在5~8倍且脱附浓度变化情况峰形

类似,总的活性炭再生效率在85%以上。残存的二甲苯会再次经历脱附,使得后续脱附浓度升高。



1—吸附尾气浓度曲线; 2—吸附气浓度曲线; 3—脱附浓度曲线

图6 吸附浓缩设备连续运行的情况

### 2.4 蓄热催化燃烧设备的运行结果

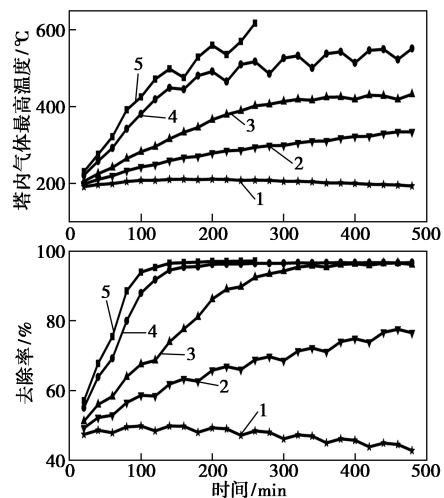
铂钯催化剂最高耐受温度为600℃,且其温度不能直接测定,因此控制塔内气体温度低于550℃,并使得VOCs的去除率在95%以上。实验使用的换向系统使得热量储存在反应器内,当VOCs浓度较低时也可使反应器自热运行<sup>[10]</sup>。通过估算热波的移动速率及其移动距离来确定换向周期<sup>[2]</sup>。经公式(3)<sup>[11]</sup>估算后,选取换向半周期为30 min。

$$t_c = 2L_s / 60V_h =$$

$$[2L_s(1 - \varepsilon)(\rho C_p)_s] / [60\varepsilon(\rho C_p)_g V_g] \quad (3)$$

式中, $t_c$ 为换向半周期,s; $L_s$ 为催化段的长度,m; $V_h$ 为热波的移动速率,m/s; $\varepsilon$ 为床层孔隙率; $\rho$ 为密度,kg/m<sup>3</sup>; $C_p$ 为比热容J/(kg·k); $V_g$ 为表观气速,m/s;下标s和g分别代表固相和气相。

浓度是蓄热催化燃烧设备设计的关键,图7对此进行了研究。浓度为6 370 mg/m<sup>3</sup>,塔内气体最高温度逐渐降低,去除率也在持续降低,经过长时间反

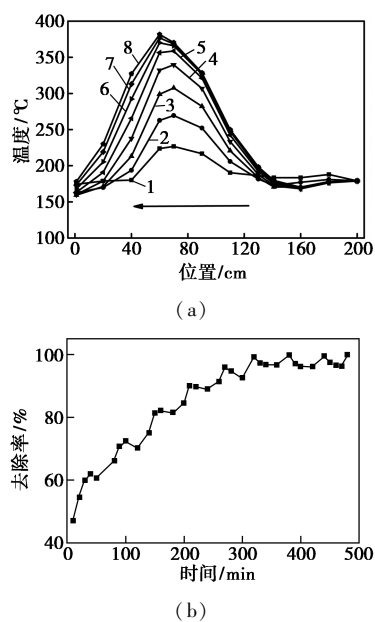


1—6 370 mg/m<sup>3</sup>; 2—7 430 mg/m<sup>3</sup>; 3—8 490 mg/m<sup>3</sup>; 4—10 620 mg/m<sup>3</sup>; 5—11 680 mg/m<sup>3</sup>

图7 浓度对蓄热催化燃烧设备的影响

应后系统会出现熄火现象。浓度为  $11\ 680\ \text{mg}/\text{m}^3$ , 塔内气体最高温度持续升高并超过了  $600^\circ\text{C}$ , 这对催化剂有严重的损害作用。浓度为  $7\ 430\ \text{mg}/\text{m}^3$ , 温度和去除率曲线都有显著的上升趋势, 经过长时间的运转后, 温度和转化率还会有很大的上升空间。浓度为  $8\ 940\ \text{mg}/\text{m}^3$  和  $10\ 620\ \text{mg}/\text{m}^3$ , 温度曲线低于  $550^\circ\text{C}$  而且在较短的时间内去除率就已经稳定达到在 95% 以上。综上分析, 当二甲苯浓度在  $7\ 430\sim 10\ 620\ \text{mg}/\text{m}^3$ , 可以直接使用蓄热催化反应塔进行处理; 当浓度超过此范围会出现飞温现象而损害催化剂; 当浓度低于此范围, 必须使用吸附浓缩设备提高二甲苯的浓度。

如图 6 所示, 低浓度的二甲苯经浓缩后变为  $4\ 000\sim 16\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$ , 蓄热催化燃烧实验结果如图 8 所示。图 8(a) 是塔内不同时刻温度分布图, 图 8(b) 是 VOCs 去除率曲线。催化段气体温度持续升高然后逐渐趋于稳定, 这说明催化燃烧反应在经过一段动荡时期后逐渐稳定。当反应进行到 300 min 时, 去除率已经稳定在 95% 以上。控制换向半周期为 30 min, 热波主要集中在  $30\sim 110\ \text{cm}$  处, 没有被气体带出蓄热催化燃烧设备, 这说明此换向半周期合适。综上可得, 低浓度 VOCs 气体经过浓缩后, 可以使得蓄热催化燃烧设备自热运行, 且最终去除率在 95% 以上。



1—60 min; 2—120 min; 3—180 min; 4—240 min;  
5—300 min; 6—360 min; 7—420 min; 8—480 min

图 8 蓄热催化燃烧设备的运行结果

### 3 结论

对影响吸附浓缩-蓄热催化燃烧设备的因素进行了实验研究。结果表明, 吸附气浓度和流量影响吸附塔的吸附穿透时间, 而控制切换时间小于吸附穿透时间, 可使吸附尾气 VOCs 含量基本为零; 脱附气流量和温度影响着活性炭再生效率和脱附浓度, 控制脱附气流量为  $8\ \text{L}/\text{min}$ 、脱附温度为  $170^\circ\text{C}$  可使活性炭再生效率较高且脱附浓度较大; 控制蓄热催化燃烧设备换向半周期为 30 min、起活温度为  $180^\circ\text{C}$ , 当进气浓度为  $7\ 430\sim 10\ 620\ \text{mg}/\text{m}^3$  时, 能自热运行并有较好的去除效果, 否则可能出现飞温或熄火现象; 吸附浓缩设备在最优操作条件下可以连续处理浓度在  $1\ 500\sim 4\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$  的二甲苯气体, 浓缩气体可以使得换向半周期为 30 min、起活温度为  $180^\circ\text{C}$  的蓄热催化燃烧设备自热稳定运行, 且去除率在 95% 以上。

### 参考文献

- [1] 高博, 曾毅夫, 叶明强, 等. 治理 VOCs 的新工艺-沸石转轮吸附浓缩+催化燃烧[J]. 中国环保产业, 2016, (8): 39-41.
- [2] 夏积恩. 流向变换催化燃烧反应系统特性与数值模拟[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [3] Debasish, GAUR, Vivekanand, *et al.* Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber[J]. Carbon, 2004, 42(14): 2949-2962.
- [4] 刘寒冰, 姜鑫, 王新, 等. PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究[J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1287-1294.
- [5] Bikshapathi M, Mandal S, Manthur G N, *et al.* Modification of activated carbon fiber by metal dispersion and surface functionalization for the removal of 2-chloroethanol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(50): 13092-104.
- [6] Edouard D, Hammouri H, Zhou X G. Control of a reverse flow reactor for VOC combustion[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(6): 1661-72.
- [7] 王盈, 朱吉钦, 李成岳. 低浓度甲烷流向变换催化燃烧取热技术[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2006, 33(5): 14-7.
- [8] 邓琴琴, 杨旭东. 建材 VOC 吸附特性的研究进展[J]. 暖通空调, 2009, 39(4): 108-112.
- [9] 闫勇. 有机废气中挥发性有机物(VOC)的净化回收技术——炭吸附和膜分离[J]. 化工进展, 1996, (5): 26-28.
- [10] 童经义. VOCs 换向催化燃烧的过程模拟与控制[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [11] Beld B V D, Borman R A, Derkx O R, *et al.* Removal of volatile organic compounds from polluted air in a reverse flow reactor: An experimental study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33(12): 2946-2956. ■