

整体式催化氧化催化剂用于 VOCs 废气处理的研究

汪鹏*, 王学海, 陈高升, 刘忠生, 王宽岭, 刘淑鹤

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045)

摘要:介绍了整体式 WSH-5 催化剂对挥发性有机化合物(VOCs)的催化氧化活性和工业应用。实验室条件下催化剂活性评价实验表明, WSH-5 催化剂对苯等 VOCs 的高效转化温度(转化率>98%) 在 210~300℃ 之间, 较 WSH-2 催化剂降低了 5~40℃。工业废气治理应用表明, WSH-5 催化剂对橡胶废气和炼化污水场挥发性废气的 VOCs 去除效果良好, 净化率可达 97% 以上, 净化后废气污染物浓度满足国家和地方排放标准。

关键词:催化氧化; 挥发性有机物; 废气; 整体式催化剂

中图分类号: X51

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0157-02

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.034

Study on application of monolithic catalytic oxidation catalyst in treatment of VOCs waste gas

WANG Peng*, WANG Xue-hai, CHEN Gao-sheng, LIU Zhong-sheng, WANG Kuan-ling, LIU Shu-he
(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

Abstract: This paper introduces catalytic oxidation activity and industrial application of monolithic WSH-5 catalyst in treating with volatile organic compounds (VOCs). Catalyst activity evaluation under test conditions indicates that the conversion of VOCs such as benzene over WSH-5 catalyst can exceed 98% at a temperature range of 210-300℃, which is 5-40℃ lower than the temperature at that the same conversion can be achieved over WSH-2 catalyst. Industrial application results demonstrate that WSH-5 catalyst show good removal efficiency to VOCs from both rubber waste gas and waste gas in refinery wastewater treatment plant, with a removal rate over 97%, and the pollutant indexes of purified gas can satisfy China's national and local emission standards.

Key words: catalytic oxidation; VOCs; waste gas; monolithic catalyst

挥发性有机物(VOCs)是大气主要污染物之一,是引起光化学烟雾和雾霾的主要反应物之一,其过量排放给人类生活和生态环境带来严重危害。石油炼化行业是 VOCs 排放的重点领域,国家出台了针对石油炼制和石化行业的污染控制标准 GB 31570—2015 和 GB 31571—2015^[1-2],进一步限制 VOCs 的排放。当前,广泛采用的 VOCs 处理技术包括吸附、吸收、膜分离等分离技术和直接焚烧、蓄热燃烧、催化氧化、等离子体等销毁技术,其中催化氧化技术是一种高效的 VOCs 深度净化技术^[3-4]。由于 VOCs 组分复杂、种类多样,在当前严格的排放标准要求下,需要进一步发展高效的 VOCs 催化氧化催化剂,实现 VOCs 的深度净化。

针对当前严苛的 VOCs 排放标准,开发了新型 WSH-5 催化氧化催化剂用于 VOCs 的深度处理。本文对比分析了 WSH-5 催化剂与上一代工业应用 WSH-2 催化剂的催化性能,介绍了 WSH-5 催化剂

在橡胶废气治理和石化污水场废气治理装置上的工业应用情况。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

WSH-5 型催化剂的制备方法与 WSH-2 型催化剂相同^[5]。采用 200 目堇青石蜂窝陶瓷载体,通过调整催化剂涂层浆液配方提高催化剂活性氧化铝涂层的比表面积和高温稳定性。进一步通过浸渍法负载贵金属 Pt、Pd 作为催化剂活性组分。

1.2 催化剂活性评价

催化剂对 VOCs 的活性评价实验是在自制的催化剂评价装置上进行的。催化剂尺寸为 $\Phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$,通过流量计调节进入反应器的空气流量,以获得不同的反应空速条件。利用蠕动泵将液态 VOCs 注入反应系统内,通过 $\text{N}_2(1 \text{ L/min})$ 将其吹扫入反应系统。通过反应器入口和出口的 VOCs 浓度

收稿日期:2020-01-13;修回日期:2020-04-14

基金项目:中国石油化工股份有限公司合同项目(318010-5)

作者简介:汪鹏(1984-),男,博士,研究方向为环保功能材料,通讯联系人, wangpeng.fshy@sinopec.com。

计算催化剂对 VOCs 的转化率,如式(1)所示:

$$\text{转化率} = \frac{(\text{反应器入口浓度} - \text{反应器出口浓度})}{\text{反应器入口浓度}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价

在实验室条件下,对比评价了 WSH-5 和 WSH-2 型催化剂对典型特征 VOCs 的催化氧化活性,结果如表 1 所示。在空速 $35\ 000\ \text{h}^{-1}$ 、入口反应物浓度 $2\ 500\ \text{mg}/\text{m}^3$ 条件下,WSH-5 催化剂在 210°C 时对苯和甲苯的去除率即可达到 98% 以上,与 WSH-2 催化剂相比降低了 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 。针对橡胶尾气的典型污染物正己烷,WSH-5 催化剂在 300°C 即可实现对其 99.1% 的去除率,性能优于 WSH-2 催化剂 (305°C 去除率 98.4%)。综合比较,在相同反应空速和反应物浓度条件下,WSH-5 催化剂对典型 VOCs 的高效转化温度(转化率 $>98\%$) 与 WSH-2 催化剂相比降低了 $5\sim 40^\circ\text{C}$,催化剂的活性温度窗口进一步向低温方向拓展。

表 1 WSH 催化剂对有机物去除率的比较

有机物	WSH-5		WSH-2	
	进口温度/ $^\circ\text{C}$	去除率/%	进口温度/ $^\circ\text{C}$	去除率/%
苯	210	99.1	240	98.7
甲苯	210	98.7	230	98.4
环氧丙烷	220	99.2	240	99.0
苯乙烯	220	98.2	240	98.1
苯乙酮	220	98.4	240	98.3
乙苯	210	98.5	235	98.4
乙醛	200	98.4	240	98.2
环己烷	290	98.6	310	98.5
正己烷	300	99.1	305	98.4

2.2 催化剂工业应用

目前,WSH 系列催化氧化催化剂已在炼化 VOCs 废气治理几十套装置上成功应用^[5-7]。本文以某橡胶厂废气和某炼化污水处理场挥发性废气治理装置为例,介绍 WSH-5 催化剂的工业应用情况。

2.2.1 橡胶废气治理

某橡胶厂顺丁橡胶生产过程中产生的含 VOCs 废气主要包括己烷、丁二烯等污染物,最高废气量为 $70\ 000\ \text{Nm}^3/\text{h}$,温度为 60°C ,总烃浓度 $2\ 000\sim 7\ 000\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 。废气处理装置采用以催化氧化为核心的组合处理工艺,其中催化氧化单元采用 WSH-5 型催化剂,设计反应空速为 $15\ 000\ \text{h}^{-1}$ 。废气处理装置

自运行后,废气流量在 $30\ 000\sim 60\ 000\ \text{Nm}^3/\text{h}$ 之间,电加热器温度根据回收热量的比例在 $180\sim 350^\circ\text{C}$ 之间运行,催化氧化反应器入口温度在 $280\sim 400^\circ\text{C}$ 之间,出口温度在 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 之间,出口非甲烷总烃(NMHC)和特征污染物满足排放标准要求。图 1 显示,装置出口非甲烷总烃浓度稳定在 $20\ \text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下,表明 WSH-5 催化剂性能稳定。

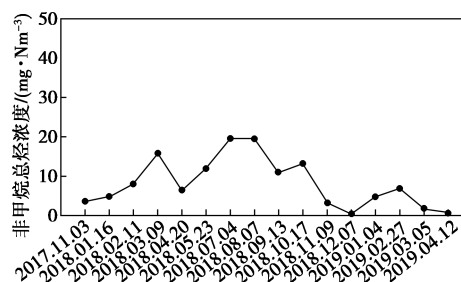


图 1 某橡胶厂废气处理装置长周期出口非甲烷总烃分析结果

2.2.2 污水场挥发性废气治理

炼化污水处理场挥发性废气成分复杂、VOCs 浓度波动大,是炼化企业重要的 VOCs 排放源^[8]。某炼化企业污水处理场非甲烷总烃浓度范围为 $2\ 000\sim 40\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$ 、臭气浓度 $5\ 000\sim 30\ 000$ (无量纲),总气量约 $1\ 000\sim 10\ 000\ \text{Nm}^3/\text{h}$,采用以催化氧化为核心的组合处理工艺,以 WSH-5 作为废气处理的催化氧化催化剂。催化氧化反应器入口温度在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 、出口温度在 $320\sim 500^\circ\text{C}$ 之间,出口长周期运行结果如图 2 所示。非甲烷总烃低于 $60\ \text{mg}/\text{m}^3$,对苯、甲苯、二甲苯等特征污染物的浓度进行分析,分别低于 2、8 和 $10\ \text{mg}/\text{m}^3$,满足 GB 31570—2015 排放标准的要求。

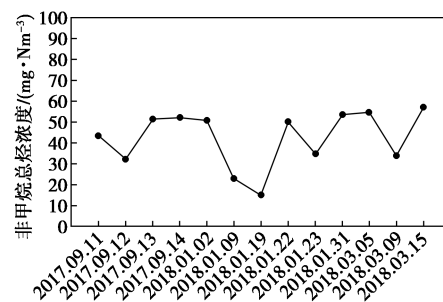


图 2 某炼化污水处理场废气处理装置长周期出口非甲烷总烃分析结果

3 结论

(1) 在空速 $35\ 000\ \text{h}^{-1}$ 、入口反应物浓度 $2\ 500\ \text{mg}/\text{m}^3$ 条件下,WSH-5 催化剂与上一代工业应用(下转第 165 页)

- membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 279(1-2): 1-49.
- [7] Zhou B H, Li Q Q, Zhang Q, *et al.* Sharply promoted CO₂ diffusion in a mixed matrix membrane with hierarchical supra-nanostructured porous coordination polymer filler [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 597: 117772-117780.
- [8] Zhang X R, Zhang T, Wang Y H, *et al.* Mixed-matrix membranes based on Zn/Ni-ZIF-8-PEBA for high performance CO₂ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 560: 38-46.
- [9] 廉玉姣, 王永洪, 张新儒, 等. N₂ 优先渗透 ZIF-8 复合膜的制备及其 CO₂ 捕集[J]. *化工学报*, 2019, 70(9): 3573-3581.
- [10] Joglekar M, Itta A K, Kumar R, *et al.* Carbon molecular sieve membranes for CO₂/N₂ separations: Evaluating subambient temperature performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 569: 1-6.
- [11] Zhu X, Tian C C, Chai S H, *et al.* New tricks for old molecules: Development and application of porous N-doped, carbonaceous Membranes for CO₂ separation [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(30): 4152-4158.
- [12] Qin G T, Cao X F, Wen H, *et al.* Fine ultra-micropore control using the intrinsic viscosity of precursors for high performance carbon molecular sieve membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 177: 129-134.
- [13] Li L, Song C W, Jiang D W, *et al.* Preparation and enhanced gas separation performance of carbon/carbon nanotubes (C/CNTs) hybrid membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 188: 73-80.
- [14] Lua A C, Shen Y. Preparation and characterization of polyimide-silica composite membranes and their derived carbon-silica composite membranes for gas separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 441-451.
- [15] Pirouzfard V, Moghaddam A Z, Omidkhan M R, *et al.* Investigating the effect of dianhydride type and pyrolysis condition on the gas separation performance of membranes derived from blended polyimides through statistical analysis [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20: 1061-1070.
- [16] Wang K, Suda H, Haraya K. The characterization of CO₂ permeation in a CMSM derived from polyimide [J]. *Separation and Purification Technology*, 2003, 31(1): 61-69.
- [17] Lee K X, Valla J A. Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 359-369.
- [18] Guo X Q, Bao L, Chang L P, *et al.* Influence of modifications on the deep desulfurization behavior of NaY and Na13X zeolites in gasoline [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 13138-13146.
- [19] 冯颀. 外推法测定聚氧乙烯特性黏数 [J]. *当代医学*, 2009, 32(15): 26-27.
- [20] 方雪, 苏桂明, 姜海健, 等. N,N-二甲基乙酰胺体系均苯型 PAA 的 Mark-Houwink 方程参数测定 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(11): 137-141.
- [21] Koros W J, Pau D R. Design considerations for measurement of gas sorption in polymers by pressure decay [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1976, 14: 1903-1907.
- [22] Wang Y H, Zhang X R, Li J P, *et al.* Enhancing the CO₂ separation performance of SPEEK membranes by incorporation of polyaniline-decorated halloysite nanotubes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 573: 602-611.
- [23] 侯蒙杰, 张新儒, 王永洪, 等. 聚乙烯胺/埃洛石纳米管混合基质膜的制备及其 CO₂/N₂ 分离 [J]. *化工学报*, 2018, 69(9): 4106-4113.
- [24] 李焱, 于俊荣, 刘兆峰. PAA 的合成及其酰胺化研究 [J]. *合成纤维*, 2006, 35(14): 6-9.
- [25] Papk S K, Farris R J. Dry-jet wet spinning of aromatic polyamic acid fiber using chemical imidization [J]. *Polymer*, 2001, 42(26): 10087-10093.
- [26] Hays S S, Sanyal O, León N E, *et al.* Envisioned role of slit bypass pores in physical aging of carbon molecular sieve membranes [J]. *Carbon*, 2020, 157: 385-394.
- [27] Xu L R, Rungta M, Hessler J, *et al.* Physical aging in carbon molecular sieve membranes [J]. *Carbon*, 2014, 80(1): 155-66. ■

(上接第 158 页)

WSH-2 催化剂相比,对典型 VOCs 的高效转化温度降低了 5~40℃,催化剂的活性温度窗口进一步向低温方向拓展。

(2) 工业应用长周期结果显示,WSH-5 催化剂对橡胶废气和污水场挥发性废气的处理效果良好、性能稳定,出口浓度分别低于 20 和 60 mg/m³,满足国家和地方排放标准要求。

参考文献

- [1] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB/31570—2015,石油炼制工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [2] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB/31571—2015,石

油化学工业污染物排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2015.

- [3] 刘忠生,廖昌建,王宽岭,等.炼化行业 VOCs 废气治理典型技术与工程实践[J]. *炼油技术与工程*, 2017, 47(12): 60-64.
- [4] 刘忠生,王新,王海波,等.炼化 VOCs 废气安全高效热氧化技术[J]. *炼油技术与工程*, 2018, 48(12): 1-6.
- [5] 王新,陈玉香,王学海,等.WSH-2 型催化剂在环氧丙烷/苯乙烯装置废气处理中的工业应用[J]. *化工环保*, 2014, 34(3): 240-244.
- [6] 陈玉香,刘忠生,王新,等.WSH-1 催化剂在炼厂污水场废气治理中的应用[J]. *石油化工安全环保技术*, 2009, 25(3): 48-51, 67.
- [7] 陈玉香,林建华,巫黎庶,等.WSH-1 催化燃烧催化剂在炼油厂污水场废气治理中的应用[J]. *石油炼制与化工*, 2009, 40(2): 45-48.
- [8] 刘忠生,王新,王海波,等.炼油污水处理场 VOCs 和恶臭废气处理技术[J]. *石油炼制与化工*, 2018, 49(5): 88-91. ■