

苯氧化生产顺酐尾气治理方案评价

蒋云峰, 邓蜀平, 胡靖文

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

摘要:介绍了采用催化燃烧法治理苯氧化生产顺酐尾气的燃烧试验及工艺方案,并进行了节能及经济评价。结果表明:催化燃烧法具有高效、节能环保、工艺简单、经济效益明显等优点,对处理顺酐生产废气具有较大优势。

关键词:顺酐;尾气治理;氧化;催化燃烧法;节能;环保;经济评价

中图分类号:TE992.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)09-0071-04

Evaluation of tail gas treatment scheme during maleic anhydride production from benzene oxidation

JANG Yun-feng, DENG Shu-ping, HU Jing-wen

(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The combustion experiment and the catalytic oxidation process for treatment of tail gas from maleic anhydride production are introduced, and the energy saving analysis and economic evaluation are conducted. The results show that the catalytic combustion method has obvious advantages, such as high removal efficiency, energy conservation and environmental protection, simple process and obvious economic benefit, which is a promising environmental management technique for tail gas from maleic anhydride production.

Key words: maleic anhydride; tail gas treatment; oxidation; catalytic combustion method; energy conservation; environmental protection; economic evaluation

顺酐是一种重要的基本有机原料,国内外生产顺酐的主要技术路线为苯氧化法和正丁烷氧化法^[1]。目前我国顺酐生产厂家约有30个,生产规模在万吨级以上的装置近20套。由于受原料来源的限制,目前我国仅有5套以正丁烷为原料的万吨级顺酐生产装置,其中2套为引进技术,目前因原料问题开工率较低;其余几乎都采用以苯为原料的固定床生产工艺。根据全国顺酐行业协作组最新统计结果^[2],2009年全国各顺酐企业的实际产量为52.74万t,同比增长12.45%,其中以苯为原料的企业实际产量为48.54万t。

苯氧化生产顺酐的尾气中含有未转化的少量一氧化碳和微量苯、顺酸等有机物,对人类身体健康有害,而且极少量醛酸类有严重的刺鼻气味,对周围环境影响严重。国内已建成的多数苯法顺酐生产装置均采用排气筒高空排放,没有对苯氧化尾气进行回收,不仅污染环境,而且浪费资源。随着近年来人民生活水平的提高和国家日益严格的环保要求,必须采用先进技术对尾气进行处理,除掉有毒、有害物质,使其排放浓度低于国家大气排放标准。

1 有机废气治理方法^[3]

有机废气的治理方法主要有两类:一类是回收法。回收法是通过物理方法,在一定温度、压力下,

用选择性吸附剂和选择性渗透膜等方法来分离挥发性有机化合物(VOCs),主要包括活性炭吸附、变压吸附、冷凝法和生物膜法等。另一类是消除法。消除法是通过化学或生物反应,用光、热、催化剂和微生物等将有机物转化为水和CO₂,主要包括热氧化、催化燃烧、生物氧化、电晕法、等离子体分解法、光分解法等。

1.1 吸收法^[4]

吸收法是利用VOCs溶于某一溶剂(或添加化学药剂的溶液)的特性进行处理的一种方法。由于苯法生产顺酐尾气中仅含有少量的有毒有害物质,且成分较为复杂,目前尚未找到一种经济、溶解度大的溶剂,应用于顺酐工程设计还有待于研究发展。

1.2 吸附法

吸附法是利用某些具有从气相混合物中有选择地吸附某些组分能力的多孔性固体(吸附剂)来去除有机物的一种方法。目前最常用的吸附剂有活性炭和活性炭纤维,所用装置为阀门切换式两床(多床)吸附器。用活性炭纤维来吸收尾气中的苯,从理论上完全可行还能回收苯。但吸附器占地面积大,脱附再生过程中要消耗大量蒸汽、循环水和空气,另外尾气中的大分子有机物在脱附中不能完全脱除,使吸附效率逐步下降,活性炭纤维更换周期太短,经济上不合理,尾气中的CO仍然无法处理。

1.3 燃烧法

燃烧法又分为直接燃烧法和催化燃烧法。

(1) 直接燃烧法

苯氧化生产顺酐尾气中含有未转化的微量苯和 CO,最简单的处理办法是燃烧法。尾气中约 13% 的 O₂ 可作为助燃剂,将有机物完全燃烧成 CO₂ 需要 1 000℃ 以上的高温,只能依靠补充燃料来达到这一温度,我国已有正丁烷法生产顺酐尾气处理装置采用此法,但随着能源价格的不断上升,其运行成本过高,这条路线不可取。

(2) 催化燃烧法^[5-6]

由于具有起燃温度低、节省能源、适用范围广、处理效率高、无二次污染等众多特点,催化燃烧技术是当前 VOCs 处理技术中最受关注的领域。尤其是催化燃烧系统在大风量、低 VOCs 浓度的处理和循环处理方式中的应用,相比常规直接燃烧,显示了巨大的优越性。

催化氧化燃烧技术处理顺酐装置尾气在国外已有应用,我国引进万吨顺酐装置也有此系统,但因投资费用等问题未被推广。近年来随着国内自主技术的进一步开发和完善,尾气催化燃烧装置的应用日趋成熟。从顺酐装置出来的尾气,先经尾气换热器预热,再进入装有催化剂的燃烧反应器,将 CO 和其他有机物等燃烧转化成 CO₂ 和水。

2 催化燃烧法试验

近几年国内丙烯腈、丙烯酸多套工业装置已采纳催化燃烧工艺并取得良好效果。中国科学院山西煤炭化学研究所(简称山西煤化所)和江阴市顺飞精细化工厂从 2008 年 5 月开始,联合开发采用了顺酐尾气处理技术,并在该厂顺酐装置上进行了产能 3 000 m³/h 的催化燃烧试验,并取得了较为满意的中试结果。

2.1 实验方案

2.1.1 尾气组成

经山西煤化所提供的化验方法,确定产能 3 000 m³/h 苯氧化生产顺酐尾气组成见表 1。

表 1 顺酐尾气组成

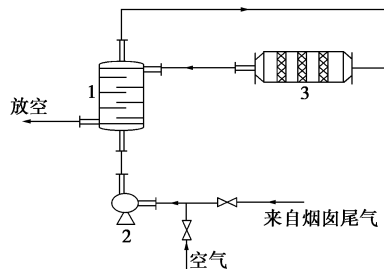
物料名称	体积分数/%	质量分数/%
N ₂	78.20	76.86
O ₂	12.5	14.04
H ₂ O	4.77	3.03
CO ₂	2.80	4.33
CO	1.70	1.67
苯	0.0225	0.0680
顺酸、乙酸等有机物	微量	微量
合计质量流量/kg·h ⁻¹	3815	100
体积流量/m ³ ·h ⁻¹	3000	
温度/℃	40	
压力/kPa(G)	2	

2.1.2 催化剂

试验选用陶瓷蜂窝贵金属催化剂,其载体为蜂窝陶瓷,其表面涂有贵金属铂、钯,其小试结果反应温度 260℃(苯、一氧化碳转化率 99.0% 以上,形状为 100 mm × 100 mm × 50 mm),空速 10 000 ~ 15 000 h⁻¹。

2.1.3 实验流程及设备

实验流程示意图如图 1 所示。尾气经风机增压后进入换热器,与反应器出口热尾气进行热交换后,经电加热后入开工炉,再进入反应器、换热器,换热后出来的尾气排入大气。



1—换热器;2—风机;3—反应器

图 1 实验流程示意图

主要设备:风机,12 kPa,3 000 m³/h;换热器:利用原有 1 台 80 m² 冷凝器;开工炉,电加热开工炉,130 kW;反应器:根据催化剂要求设计容量为 200 L,催化剂按多层装填,每层催化剂用不锈钢

(上接第 70 页)

- [7] 孙伯仲,刘洪鹏.电磁感应高温空气加热特性试验研究[J].中国电机工程学报,2009,29(20):30-34.
- [8] 聂欣,周俊虎.新型高温空气加热器的试验研究[J].热力发电,2008,37(8):9-12,16.
- [9] 管华.开封市太阳能热风系统的设计计算及经济评价[J].河南大学学报:自然科学版,1993,23(4):23-30.

- [10] 曲翠萃,高辉.太阳能空气加热系统在我国建筑设计中的应用[J].天津大学学报:社会科学版,2007,9(5):443-446.
- [11] 王绍林.微波加热技术在食品加工中应用[J].食品科学,2000,21(2):6-12.
- [12] 彭金辉,杨显万.微波能技术新应用[M].昆明:云南科技出版社,1997.
- [13] Schroeder R E, Hackett W S. Microwave energy in the foundry[J]. Br Foundryman, 1971(8):293-298. ■

支架支撑和加固。

实验方案:先关闭尾气进风机阀门,开空气阀门,风机启动后,启动电加热器,使反应器进口温度提到 300℃ 以上,热交换器进口温度到达 200℃ 上后,慢慢启开尾气阀门,关空气阀门,停止进空气。测定不同温度下尾气的转化率。

2.2 实验结果

经过多次实验得到下列结果:

(1) 催化剂在进口温度达到催化剂反应所需温度以后,对经催化燃烧后排出的顺酐放空尾气进行色谱分析,结果表明,苯、CO、醛、酸等有机物含量均未检测出,转化率接近 100%。CO₂ 体积分数由原来的 2.8% 升到 4.5%,说明苯及其他有机物均转化成 CO₂ 和水,CO 进一步氧化成 CO₂,放空尾气均无酸醛味,说明催化燃烧工艺对顺酐尾气处理是有效的,大大低于现国家大气环保排放标准要求。

(2) 从实验工艺数据中显示,尾气经催化燃烧后放出热量,尾气温度上升 160℃,比理论计算结果 170℃ 低,主要是由于反应器保温层太薄(100 mm),其中底面没有保温,热损失比较高,另外尾气进量不够,总热量少,热损失占比例较大。按此数据计算,对产能 5 万 t/a 顺酐装置尾气进行处理,无需提供外部能源、自身热量即可保持正常催化燃烧继续运行,按理论计算,可产生 1.1 MPa 的中压饱和蒸汽约 6.9 t/h,需进一步试验后才能确定废热锅炉产生蒸汽的量。根据以上试验结果确定了如下的工艺方案。

3 顺酐尾气催化燃烧工艺方案

3.1 设计工况表

顺酐尾气组成见表 2。

表 2 顺酐尾气组成

物料名称	质量流量/kg·h ⁻¹	质量分数/%
N ₂	146625	76.86
O ₂	26785	14.04
CO ₂	8250	4.33
H ₂ O	5773	3.03
CO	3187	1.67
苯	130	0.068
顺酸、乙酸等有机物	19	微量
合计质量流量/kg·h ⁻¹	190769	100
体积流量/m ³ ·h ⁻¹	150000	

3.2 工艺流程

尾气处理工艺流程示意图见图 2。由吸收塔来的尾气送入热交换器,并与催化燃烧后经废热锅炉降温的尾气进行热交换,使其由 40℃ 升到 260℃。温度提升后进入催化燃烧反应器,尾气中的 CO 和微量的苯及其他有机物全部转化成 CO₂,反应器出口气体温度约 460℃,再进入废热锅炉产生中压饱和蒸汽,气体温度由 460℃ 降到大约 380℃。出口气体进入换热器预热原料尾气,同时将其温度降至 120℃ 左右,使放空气达到国家排放要求。

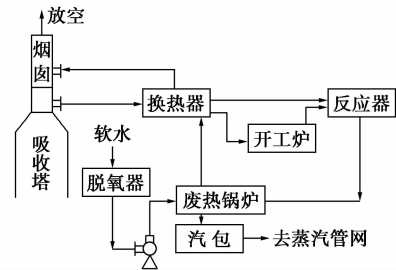


图 2 尾气处理工艺流程示意图

由车间多级泵送来的脱氧软水进入废热锅炉产生蒸汽,通过调节软水流量来控制废热锅炉的出口气体温度,废热锅炉产生的蒸汽经汽包进入蒸汽管网,废热锅炉出口气体温度稳定就能保持换热器出口温度稳定,使催化燃烧正常进行。

开工时经加热的空气进催化燃烧反应器提高催化剂温度,当进口温度达到反应所需温度以后逐步开尾气,关空气。系统运行正常后,开废热锅炉,控制进换热器的温度,保持进催化剂燃烧反应器的的气体进口温度在反应所需温度以上。

3.3 物料衡算

设计工况物料衡算见表 3。

表 3 设计工况物料衡算表

	顺酐尾气	净化尾气	锅炉给水	饱和蒸汽
温度/℃	40	110	110	184
压力/kPa(G)	5	0.5	1500	1100
质量流量/kg·h ⁻¹	190769	190769	6889	6889
N ₂	146625	146625		
O ₂	26785	25859		
CO ₂	8250	12468		
H ₂ O	5773	5817	6889	6889
CO	3187	—		
苯	130	—		
顺酸、乙酸等有机物	19	—		

3.4 主要设备

(1) 催化燃烧反应器。根据催化剂公司提供的数据,这套装置将使用 11.2 m^3 催化剂,反应器断面呈方型,采用多层装填,确保无局部超温导致催化剂失活。

(2) 废热锅炉。选用传热系数较高的废热锅炉,压力为 1.1 MPa ,用脱氧软水作换热进水,用多级泵和调节阀自控软水流量送入废热锅炉产生蒸汽,尾气高温进,低温出;反应放热可产生蒸汽 6.9 t/h ,折合标煤 0.655 t/h 。

3.5 工艺消耗

系统工艺消耗参数见表4。

表4 工艺主要消耗

名称	数量	备注
电耗/kW	800	仅开工时用,8 h/次
锅炉给水流量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	6.9	年开工按8000 h计
催化剂用量/ m^3	11.2	寿命3a

4 经济及节能评价

4.1 经济评价

评价范围为新增尾气治理部分,包括建设投资 1570 万元,流动资金 150 万元,新建装置总投资合计为 1720 万元。主要评价指标见表5。

表5 主要评价指标

项目	数量	备注
总投资/万元	1720	
建设投资	1570	
流动资金	150	
销售收入/万元	694	平均值
总成本和费用/万元	538	平均值
利润总额/万元	147	平均值
主要评价指标		
投资利润率/%	13.70	
投资利润率/%	8.55	
税前投资回收期/a	6.36	含建设期
税前内部收益率/%	14.66	
财务净现值($i_c = 12\%$)/万元	177	
借款回收期/a	5.87	含建设期
盈亏平衡点/%	71.11	生产能力利用率

4.2 节能评价

节能评价的边界为顺酐吸收塔尾气出口至经催化燃烧后尾气排放出口。

在对顺酐生产尾气进行催化燃烧治理的同时,通过回收利用放出的热量副产中压蒸汽,从而提高了原料苯的综合利用率。为了确保工艺条件的实现并充分回收其中的热量,尾气治理过程中要消耗脱盐水、电等动力,扣除这些消耗,余热还可生产 1.1 MPa 的中压饱和蒸汽 6.9 t/h ,相当于节约标煤 0.65 t/h (在能源指标计算中,未将顺酐尾气作为投入物)。

5 结论

对顺酐生产尾气进行治理,是对我国的能源政策和环境保护政策的具体支持措施,可有效改善国内苯法顺酐生产企业当地环境现状;通过回收催化燃烧后的气体余热具有显著的节能效果。该技术在全国推广后,如按2009年全国同类装置生产能力 72 万 t/a 计,可减少向大气排放 CO 约 46 万 t/a ,苯约 1.9 万 t/a ,节约标煤约 9.3 万 t/a 。

通过对初步的技术经济评价,结果表明实施此类项目的经济性较好,能正常运行。如能利用企业已有的部分公用工程及配套设施,随着该项技术的进一步完善,投资还将减少,经济效益将更为显著。

目前,在江阴顺飞、山西洪洞、河北唐山等地已建成多套催化燃烧尾气处理装置,采用国产催化剂,净化气体排放完全达到国家有关排放标准,经济效益良好。

参考文献

- [1] 颜千红. 顺酐原料技术路线分析[J]. 甘肃科技, 2007, 23(1): 106-108.
- [2] 2009年1—12月全国顺酐、富马酸产品技术经济指标汇总表[J]. 顺酐通讯, 2009(4): 48.
- [3] 依成武. 有机废气的危害及治理技术[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(1): 351-352.
- [4] 张庆红. 正丁烷氧化生产顺酐尾气处理技术[J]. 化学工业与工程, 2006, 23(4): 374-377.
- [5] 谭明侠, 王国军, 谢建川. VOCs 催化燃烧技术[J]. 川化, 2006(4): 12-15.
- [6] 赵永才, 郑重. VOCs 催化燃烧技术及其应用[J]. 绝缘材料, 2007, 40(5): 70-74. ■