

铂网催化剂回收提纯装置中的尾气处理

徐国峰, 仇德朋, 陈 营, 马继红

(中海油山东化学工程有限责任公司, 山东 济南 250101)

摘要:介绍了中海油山东化学工程有限责任公司提出的铂网催化剂回收提纯装置中的尾气处理方案, 可以同时处理酸洗、回收提纯产生的含 HCl 和 NO_x 废气, 达到环保对尾气的排放要求, 对其他含 HCl 及 NO_x 废气处理具有重要的借鉴意义。

关键词:铂网催化剂; 尾气处理; 碳还原反应器

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0118-02

Tail gas treatment in recovery and purification device for platinum gauze catalyst

XU Guo-feng, QIU De-ming, CHEN Ying, MA Ji-hong

(CNOOC Shandong Chemical Engineering Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: The necessity to the recovery of platinum gauze catalyst is analyzed. The tail gas treatment scheme of recovery and purification device for platinum gauze catalyst is introduced. It can deal with the HCl and NO_x tail gas produced by acid pickling at the same time. The treated tail gas emission can meet with the requirements of environmental protection, which is significant to treat other HCl and NO_x containing tail gas.

Key words: platinum gauze catalyst; tail gas treatment; carbon reduction generator

铂网催化剂主要应用于氨氧化催化反应过程, 主要原材料为铂、铑、钯 3 种贵金属。铂类金属属于稀有资源, 在地壳中的自然储量为 8 万 t, 可开采储量 7.1 万 t, 其中, 铂占 50%, 钯占 35%, 钌占 9%, 铑占 6%。随着氨氧化工业的不断发展, 对以上 3 种贵金属的需求量也不断增加, 同时, 铂网催化剂由于活性的降低需要定时更换, 大量淘汰的铂网催化剂造成资源的巨大浪费。

铂网催化剂回收提纯后再利用, 不仅可以节约资源, 保护环境, 而且降低企业运营成本, 日益引起人们的重视。残铂网催化剂提纯回收装置主要由酸洗、回收提纯等装置组成。在上述回收利用的过程中产生部分间歇的废气, 主要成分为 HCl、 H_2O 和 NO_x 等。

其中, HCl 蒸气具有强刺激性和腐蚀性, 接触气体或液化气体可引起灼伤、严重损害, 燃烧可产生刺激性、有毒或腐蚀性的气体。同样, 氮氧化物对人体的危害也很大, 可直接导致人体的呼吸道损伤, 而且是一种致癌物; 氮氧化物会使植物受损伤甚至死亡; 在阳光的催化作用下, 氮氧化物易与碳氢化物发生复杂的光化反应, 产生光化学烟雾, 导致严重的大气污染; 氮氧化物会导致臭氧层的破坏; 氮氧化物也易与水气结合成为含有硝酸成分的酸雨^[1]。随着国家对环保的日益重视, 对尾气的处理要求也日益严格, 操作简单、投资省、占地小的尾气处理装置日益受到人们的重视。

1 传统铂网催化剂回收利用装置尾气处理方案

1.1 HCl 气体处理方案

HCl 气体一般采用石墨降膜吸收器, 在其内部, 水和 HCl 气体从上而下顺流吸收, 吸收效果较好。吸收塔材质为石墨, 防腐和传热效果好, 结构一般分为列管式和圆块孔式。冷却水走管程, 更容易带走 HCl 的溶解热, 同时强化吸收效果。

随着技术的发展, 又有新材质的换热吸收器问世。如北京化工大学发明的石墨改性聚丙烯吸收器, 其列管为石墨改性聚丙烯, 壳体为聚丙烯, 增强了耐腐蚀性并且更加美观。现还有聚四氟乙烯管制的换热器亦可用于吸收盐酸, 其导热系数较石墨低, 选用时需将面积增大一些^[2]。

1.2 NO_x 气体处理方案

1.2.1 催化还原法

催化还原法是工业上最早被广泛采用的硝酸尾气处理方法。该法是通过催化还原使尾气中的 NO_x 还原为氮气和水的。根据加入的还原剂是否与 NO_x 选择性反应, 催化还原法分为选择性催化还原和非选择性催化还原。选择性催化还原采用氨作为还原剂, 即在催化剂作用下, 氨选择性地与尾气中的氮氧化物反应。非选择性催化还原法采用天然气、石油气、石脑油等碳氢化合物或合成氨弛放气、氢气、CO 等还原性气体, 使尾气中 NO_x 还原为氮气, 所采用

催化剂为贵金属催化剂^[3]。

1.2.2 化学吸收

化学吸收法即采用一定的吸收剂对尾气中 NO_x 进行吸收使其转化为其他形式,再加以综合利用的尾气治理方法。所采用吸收剂大致分2类:一类为纯碱、烧碱、石灰乳、碳酸镁、氢氧化镁、氨等碱性物质的溶液或悬浮液;另一类为浓硫酸、硝酸及含过氧化氢、钒盐、高锰酸钾等具有氧化性物质的水溶液。

上述 NO_x 处理方法存在诸多缺陷,限制了含 NO_x 尾气处理的进一步发展,主要表现为,需要消耗氨、天然气等原料,且产生不能利用的氮气,造成资

源的浪费;操作条件要求严格,比如氨的配比控制严格,反应需要的温度等对催化剂要求严格;化学吸收法操作费用高^[3]。

2 新型铂网催化剂回收提纯装置中尾气处理技术的开发

中海油山东化学工程有限责任公司在已有的尾气处理技术上做了较大的改进,可以同时处理酸洗、回收提纯产生的含 HCl 和 NO_x 废气,达到环保对尾气的排放要求。新型铂网催化剂回收提纯装置中尾气处理流程见图1。

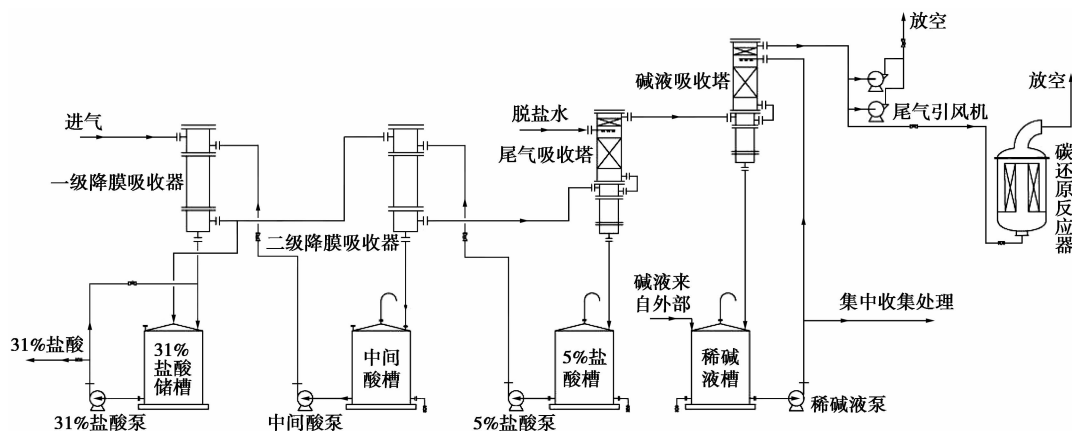


图1 新型铂网催化剂回收提纯装置中尾气处理流程

铂网催化剂回收提纯装置产生尾气的主要生产过程为酸洗和回收提纯2部分,其中酸洗过程产生尾气主要为 H₂O 和 HCl,回收提纯装置产生尾气主要为 H₂O、HCl 和 NO_x,由于上述过程产生气体组分不同,其处理工艺也有差异,前者主要处理 HCl 能够达标排放,后者在处理 HCl 的同时也要将 NO_x 进行处理。根据铂网催化剂回收提纯装置的实际运行情况,尾气处理方案主要分为3种:只处理酸洗装置尾气、只处理回收提纯装置尾气、酸洗和回收提纯装置尾气同时处理。

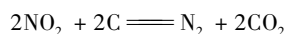
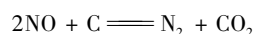
2.1 只处理酸洗装置废气

酸洗装置的废气经一、二级降膜吸收后进入尾气处理塔,最后通过水喷射泵吸入碱洗塔进行中和,出塔气体排放至大气。降膜吸收过程的稀盐酸作为副产品循环吸收至31%;出碱洗塔的盐溶液循环使用至一定浓度后集中收集处理。

2.2 只处理回收提纯装置废气

提纯回收装置除产生 H₂O 和 HCl 以外还含有 NO_x,该废气首先将 HCl 吸收,工艺过程与酸洗过程相同。然后将出碱洗塔的气体引入碳还原装置,NO_x 穿过炽热碳层被还原成 N₂ 和 CO₂ 后排空。

反应原理:



与传统的氮氧化物废气选择性催化法、氨-碱溶液两级吸收法、碱-亚硫酸铵吸收法、硝酸氧化-碱吸收法、尿素还原法和丝光沸石吸附法等处理工艺比较,该反应器具有运行稳定、运行费用低、没有二次污染物产生、操作简单、投资小和保证达标排放等优势,同时装置产生的热气拨风系统可以将废气自动引入处理装置,省却了废气引风系统。该技术对废气中氮氧化物浓度变化范围适应性宽,并且呈现出废气中氮氧化物浓度越高处理效率越高的特点。

2.3 同时处理酸洗和回收提纯装置尾气

该操作工况尾气处理方案与只处理回收提纯装置废气方案相同,只是处理量增加。

2.4 处理结果

通过上述尾气处理技术处理后的气体效果见表1。由表1可知,废气经上述方法处理后,氮氧化物的去除效率达99.8%,氯化氢的去除效率达

(下转第121页)

优化工艺参数。

1 分壁塔萃取精馏新工艺的建立

原料液来自某木薯制燃料乙醇厂的发酵液,其组成为:乙醇质量分数 8.5%,水质量分数 84.4%,不溶物质量分数 7.0%,其他杂醇等有机杂质的质量分数 0.1%^[17]。

1.1 传统燃料乙醇萃取精馏工艺

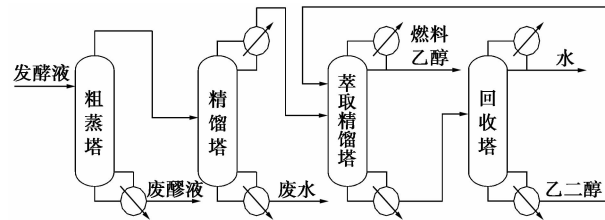


图1 生物燃料乙醇常规萃取精馏工艺

某厂基于萃取精馏工艺的生物燃料乙醇“蒸馏-脱水”工段流程简图如图1所示^[18]。该工艺是包括粗蒸塔(又叫醪塔)、精馏塔、萃取精馏塔和萃取剂回收塔的四塔工艺。粗蒸塔主要除去发酵液中的不溶物,并实现乙醇的初步提浓,塔顶产品乙醇的质量分数为 47.2%,进入精馏塔精馏。精馏塔实现乙醇和水的分离,可得到接近共沸组成的乙醇溶液,同时侧线提取部分杂醇油,塔顶出来的乙醇质量分数为 92.4%,进入萃取精馏塔。萃取精馏塔采用乙二醇为萃取剂,对接近于共沸组成的乙醇和水混合

物进行萃取精馏,塔顶可制得质量分数 >99.5% 的燃料乙醇,塔底为萃取剂乙二醇和水的混合物,进入萃取剂回收塔内回收乙二醇循环使用。

1.2 分壁塔萃取精馏工艺

根据图1中的传统工艺,可以建立2种基于分壁塔萃取精馏的“蒸馏-脱水”工艺。

一种工艺是将图1中的萃取精馏塔和萃取剂回收塔集中到一个塔,既分壁式萃取精馏塔(extractive dividing wall column, E-DWC)中,形成一个包括粗蒸塔、精馏塔和分壁塔的二塔工艺,如图2所示。E-DWC是在精馏塔内设置一个垂直隔板,隔板左侧进行萃取精馏,在其顶部得到质量分数 >99.5% 的燃料乙醇产品。隔板右侧相当于萃取剂回收塔的精馏段,除去水中的萃取剂,在其顶部得到水。隔板下面为公共提馏段,萃取剂乙二醇在该段得到提浓,循环利用。在模拟计算时,可把 E-DWC 看成2部分,既隔板左侧和隔板下部的公共提馏段组成的主塔,和隔板右侧的侧线精馏段。

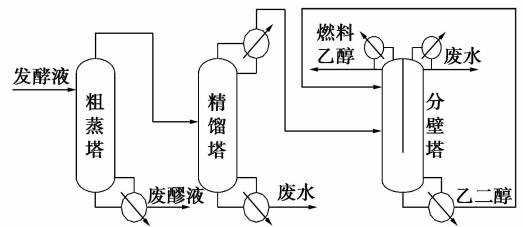


图2 分壁塔萃取精馏三塔工艺

(上接第119页)

表1 新型铂网催化剂回收提纯装置中
尾气处理效果对比表

处理工况	排放量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	处理前(体积 分数)/%	处理后/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	国标(GB 16297— 1996)表2中二级 标准和《恶臭污 染物排放标准》 (GB 14554—1993) 等)/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
酸洗装置 废气	48	HCl:20 其余为水蒸汽	HCl:97 其余为水蒸汽	HCl:100
回收提纯 装置 废气	120	HCl:15.7 NO_x :6.9 其余为水蒸汽	NO_x :200 HCl:97 Cl_2 :50	HCl:100 NO_x :240

99.97%,氯气的去除效率达 95%,外排废气氮氧化物质量浓度 <200 mg/m^3 ,氯化氢质量浓度 <97 mg/m^3 ,氯气质量浓度 <50 mg/m^3 ,由于废气产生量较少,污染物的排放量远低于《大气污染物综合排放标

准》二级标准要求。

3 结语

综上所述,采用本技术和设计处理铂网催化剂回收提纯装置中的尾气,可以同时处理酸洗和提纯装置产生的废气,也可以分别处理酸洗和提纯装置单独排放尾气,操作灵活方便,处理费用低,无二次污染,HCl和氮氧化物去除效率高,完全满足国标(GB 16297—1996)中二级标准和《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993)对于HCl和氮氧化物的处理要求。

参考文献

- [1] 曹忠宇.含氮氧化物(NO_x)工业废气治理[J].石油化工环境保护,1999,(1):47-51.
- [2] 梁伟.石墨降膜吸收器吸收HCl的工艺计算及设备选型[J].氯碱工业,2002,(5):42-43.
- [3] 王军,曾庆福,陈磊,等.间歇式高浓度氮氧化物废气的治理技术[J].武汉科技学报,2003,16(5):26-30. ■