

石化仪表 VOCs 尾气处理研发及应用

丁世博

天津利安隆新材料股份有限公司

摘要: 本文旨在研究和分析石化仪表 VOCs 尾气处理的最新技术, 特别关注催化燃烧技术和相关催化剂的选择与制备。对于非贵金属氧化物, 钙钛矿型催化剂, 以及贵金属催化剂进行了深入的研究。此外, 也对不锈钢和蜂窝陶瓷这两种催化剂载体进行了比较和分析。最后, 设计模拟了一款石化仪表 VOCs 尾气处理装置。

关键词: VOCs, 催化燃烧, 催化剂, 催化剂载体, 石化仪表 VOCs 尾气处理装置

1 引言:

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs) 是大气污染的重要源头, 尤其在石化行业中, 由于生产过程中使用的原料和产品多为烃类, 产生大量的 VOCs 尾气, 给环境带来了严重压力。VOCs 不仅直接影响大气质量, 还是光化学烟雾和臭氧等次生污染物的主要前体, 对人类健康和生态系统造成深远影响。

虽然我国已经制定了一定的 VOCs 尾气治理法规标准, 但实际执行过程中面临着技术陈旧、投入成本高等问题, 导致 VOCs 尾气治理效果并不理想。为此, 针对石化仪表 VOCs 尾气的治理研发及应用显得尤为重要。

2. 分析仪表 VOCs 治理现状分析

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs) 的治理方法多种多样, 但主要可分为物理法、化学法和生物法三大类。其中, 物理法主要包括吸附法和吸收法; 化学法主要包括催化氧化法; 生物法主要包括生物滤塔法和生物膜法。各类方法的具体应用依赖于 VOCs 的种类、浓度、处理规模以及企业具体情况。

2.1 吸附法

吸附法是一种常见的 VOCs 治理方法, 主要是通过将 VOCs 分子吸附到固定的吸附剂上, 达到分离和浓缩的目的。常用的吸附剂包括活性炭、分子筛、硅胶等。吸附法的优点是操作简单, 设备投资和运行成本较低。然而, 对于高浓度、高流量的 VOCs 尾气, 由于吸附剂的再生困难, 易造成二次污染。

2.2 吸收法

吸收法是通过让 VOCs 尾气与吸收液接触, 使 VOCs 分子溶解于吸收液中, 达到去除 VOCs 的目的。常见的吸收液包括水、醇类和酸类等。吸收法的优点是处理效率高, 适合处理高浓度的 VOCs 尾气。但是, 吸收液的再生和处理较为复杂, 可能会产生液体废物, 需要进行进一步处理。

2.3 催化氧化法

催化氧化法主要是在催化剂的作用下, 使 VOCs 在较低的温度下与氧气反应, 转化为二氧化碳和水, 从而达到去除 VOCs 的目的。催化氧化法的优点是处理效率高, 反应温度低, 能耗低。然而, 催化剂的选择和制备、运行寿命以及再生问题是催化氧化法面临的主要挑战。

2.4 生物法

生物法是通过微生物的生物氧化作用, 将 VOCs 转化为二氧化碳和水, 实现 VOCs 的去除。常见的生物法包括生物滤塔法和生物膜法。生物法的优点是处理效率高, 操作简单, 不产生有害副产品, 对环境友好。但是, 对环境条件的要求高, 不适合处理高浓度的 VOCs 尾气。

3. VOCs 处理技术研究及产品的设计

3.1 技术原理

催化燃烧法是一种高效的 VOCs 治理技术, 它利用催化剂来降低 VOCs 的氧化反应温度, 使得 VOCs 在较低的温度下能够完全氧化为二氧化碳(CO₂)和水(H₂O)。

催化燃烧的基本原理是: 在催化剂的表面, VOCs 分子会与氧气分子接触, 形成中间活化复合物。这个中间复合物会在催化剂的作用下分解为 CO₂ 和 H₂O, 同时释放出能量。这个过程是在较低的温度下进行的, 比 VOCs 的自然点低, 大大降低了处理 VOCs 所需要的能量, 从而节省了能源。

催化燃烧方法的效果受到多种因素的影响, 包括 VOCs 的种类、浓度、催化剂的类型和活性、反应温度、反应压力等。因此, 选择合适的催化剂和优化催化燃烧条件对于提高催化燃烧效率非常重要。

围绕催化剂的选择和催化燃烧条件的优化进行研究, 并基于这些研究成果, 设计一种新型的 VOCs 治理装置, 以期提高 VOCs 的处理效率, 降低处理成本, 实现高效、环保的 VOCs 治理。

3.2 VOCs 催化燃烧催化剂选择与制备

催化剂在催化燃烧中起着至关重要的作用, 它可以降低 VOCs 的燃烧温度, 提高燃烧效率, 从而提高处理效果。因此, 选择合适的催化剂对于催化燃烧的效果至关重要。本研究对非贵金属氧化物, 钙钛矿型催化剂, 以及贵金属催化剂进行了深入的对比。

3.2.1 非贵金属氧化物及其复合物

非贵金属氧化物如二氧化锰 (MnO₂)、氧化铜 (CuO)、氧化钴 (Co₃O₄)、氧化铁 (Fe₂O₃) 等, 由于其价格低廉、催化效果良好, 因此在 VOCs 治理中得到了广泛应用。

这些氧化物的优势在于其具有良好的催化活性, 可以显著降低 VOCs 燃烧的活化能, 提高燃烧效率。同时, 由于这些氧化物的原材料丰富、价格低廉, 使得其在大规模应用中具有较高的经济效益。

然而, 这些氧化物的缺点也比较明显, 主要体现在耐热性和稳定性方面。在高温条件下, 这些氧化物的催化活性可能会降低, 稳定性也会下降, 这对催化剂的寿命和长期效果有较大影响。

因此, 如何改善这些氧化物的耐热性和稳定性, 提高其在 VOCs 治理中的长期效果, 是当前研究的一个重要方向。对此, 尝试通过复合化改进这些氧化物的性能, 例如, 通过将氧化铁与其他氧化物 (如氧化铝或氧化锆) 复合, 可以显著提高催化剂的耐热性和稳定性, 从而提高催化剂的寿命和催化效果。

3.2.2 钙钛矿型催化剂

钙钛矿型催化剂以其出色的热稳定性和优异的催化性能, 在催化燃烧领域中显示出广阔的应用前景。钙钛矿 (Perovskite) 是一类晶体结构的总称, 其基本单元为 ABX₃。在这个化学式中, A 和 B 是两种不同的金属离子, 通常 A 位离子为稀土或碱土金属离子, B 位为过渡金属离子, X 为氧离子。钙钛矿的这种结构可以容纳各种不同类型的金属离子, 从而为催化剂的设计和优化提供了极大的自由度。

由于钙钛矿型催化剂独特的晶体结构, 其在高温环境下具有出

色的热稳定性,这使得它们在处理高浓度、高温的 VOCs 尾气时具有明显优势。此外,钙钛矿型催化剂还具有高的氧化能力和抗中毒性,可以在 VOCs 的催化燃烧过程中保持较高的活性和稳定性。

钙钛矿型催化剂还具有易于制备、成本低廉等优点。通常,钙钛矿型催化剂可以通过溶胶-凝胶法、共沉淀法等简单方法制备,这大大降低了催化剂的制备成本,有利于其在工业上的大规模应用。

然而,钙钛矿型催化剂也有其局限性,例如,其催化性能容易受到硫、氯等有毒物质的影响,这可能会降低其在某些特殊环境下的应用效果。因此,如何改进钙钛矿型催化剂的抗中毒性,提高其在复杂环境下的催化效果,是当前研究的一个重要方向。

3.2.3 贵金属催化剂

贵金属催化剂,如铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)等,由于其优异的催化性能和高的稳定性,在催化领域得到了广泛的应用。特别是在催化燃烧过程中,这些贵金属催化剂可以显著降低 VOCs 的燃烧温度,提高燃烧的完全性,从而提高 VOCs 的去除效率。

贵金属催化剂的催化性能主要来自其独特的电子结构和表面活性。贵金属原子的 d 轨道可以提供大量的空位,有利于吸附和活化反应分子。此外,贵金属催化剂的表面活性也非常高,可以有效地吸附 VOCs 分子,提高其与氧分子的反应活性。

然而,尽管贵金属催化剂具有优异的催化性能,但其昂贵的价格和有限的资源,限制了其在 VOCs 治理中的广泛应用。因此,如何设计和制备性能优异、成本低廉的贵金属催化剂,是当前研究的一个重要目标。

对此,通过合成贵金属-非贵金属复合催化剂,或者将贵金属催化剂加载在廉价的载体上,来降低催化剂的成本。例如,将贵金属纳米颗粒均匀地分散在高比表面积的氧化铝或碳载体上,既可以充分发挥贵金属的催化效果,又可以显著降低催化剂的使用量,从而降低催化剂的成本。

3.2.4 催化剂制备

催化剂制备是催化科学的重要组成部分,影响着催化剂的性能和稳定性。针对上述不同类型的催化剂,其制备方法有所不同,主要包括浸渍法、共沉淀法、溶胶-凝胶法等。

(1) 非贵金属氧化物及其复合物催化剂的制备

非贵金属氧化物催化剂的制备通常采用沉淀法或共沉淀法。以二氧化锰为例,可以将锰盐溶液和碱性溶液混合,产生沉淀,然后通过过滤、洗涤、干燥和焙烧等步骤得到二氧化锰催化剂。制备过程中,沉淀反应的 pH 值、干燥和焙烧的温度都是影响催化剂性能的关键因素。

(2) 钙钛矿型催化剂的制备

钙钛矿型催化剂的制备通常采用溶胶-凝胶法。该方法主要包括两步:首先,通过混合适量的金属盐溶液,得到混合金属盐溶胶;然后,将溶胶在一定的温度下热处理,得到钙钛矿型催化剂。在这个过程中,溶胶的组成、热处理的温度和时间是影响催化剂性能的重要因素。

(3) 贵金属催化剂的制备

贵金属催化剂的制备通常采用浸渍法。首先,选择适当的载体,如活性炭或氧化铝;然后,将载体浸入含有贵金属离子的溶液中,通过离子交换或吸附,使贵金属离子附着在载体表面;最后,通过干燥和焙烧等步骤,得到贵金属催化剂。在这个过程中,载体的选择、浸渍溶液的浓度和 pH 值、干燥和焙烧的条件都是关键因素。

催化剂制备的目标是优化催化剂的微观结构和表面性质,以实现最佳的催化性能。因此,对催化剂制备过程的控制和优化,是实现高效 VOCs 治理的关键步骤。

3.3 催化剂载体研究

催化剂载体在催化剂系统中起着关键作用,影响催化剂的性能和稳定性。常见的催化剂载体材料主要包括不锈钢和蜂窝陶瓷,下面分别对这两种载体进行分析和比较。

3.3.1 不锈钢催化剂载体

不锈钢催化剂载体具有优良的热稳定性和机械强度,耐腐蚀性强,使用寿命长。同时,不锈钢表面的活性位点可以提高催化剂的分散度,从而增强其催化活性。然而,不锈钢载体的孔隙结构相对较差,孔径分布不均,可能影响催化剂的扩散性能。

3.3.2 蜂窝陶瓷催化剂载体

蜂窝陶瓷催化剂载体具有良好的孔隙结构和比表面积,可以提供更多的活性位点,因此通常能提供更高的催化活性。此外,蜂窝陶瓷具有优异的热稳定性,可承受高温反应条件。然而,由于蜂窝陶瓷的脆性,其机械强度较低,且可能在高温反应条件下发生热震破裂。

不锈钢和蜂窝陶瓷这两种载体各有优缺点,适用于不同的反应条件和催化剂要求。在实际应用中,需要根据 VOCs 的具体种类、浓度、处理规模等因素,选择适合的催化剂载体。

3.4 分析仪 VOCs 尾气处理装置产品设计

根据以上对 VOCs 治理技术和催化剂的深入研究,模拟出了一款石化仪表 VOCs 尾气处理装置。装置主要由预处理系统、催化燃烧系统、热能回收系统和控制系统组成。设计目标是实现 VOCs 的高效去除,同时尽可能地回收和利用热能,以降低运行成本。

预处理系统主要用于去除 VOCs 尾气中的颗粒物和一些可能对催化剂产生负面影响的物质,如硫化物、氯化物等。预处理后的尾气进入催化燃烧系统,在催化剂的作用下,VOCs 在较低的温度下完全燃烧为 CO_2 和 H_2O 。

催化燃烧系统是装置的核心部分,采用上述研究中筛选出的催化剂和载体。催化剂布置在蜂窝陶瓷或不锈钢载体上,根据实际需求选择。这个系统可以有效地降低 VOCs 的燃烧温度,减小热量损失,提高处理效率。

热能回收系统设计用于收集催化燃烧产生的热量。该系统通过热交换器将高温热量转化为蒸汽或热水,可以用于供暖或生产过程中的其他环节,实现能源的再利用和节能。

控制系统则负责全过程的监控和调控,以保证装置的稳定运行和处理效果。通过对尾气流量、温度、压力和 VOCs 浓度的实时监测和控制,可以根据实际情况调整处理参数,实现最优化运行。本装置设计的特点在于,既能高效去除 VOCs,又能最大限度地回收利用热能,提高能源利用率,降低运行成本,同时减轻环境压力。

4. 结语:

在本研究中,对石化仪表 VOCs 尾气的处理技术进行了深入研究,开发出一款高效、经济的 VOCs 尾气处理装置。该装置不仅能有效地降低 VOCs 的排放,同时能回收热能,减少能源消耗,具有较高的环保和经济价值。本研究为解决石化行业 VOCs 排放问题提供了新的技术支持,具有重要的理论指导意义和实际应用价值。

参考文献:

- [1]屈帆,常亚飞.VOCs 在线监测系统在变压吸附尾气检测中遇到的问题与对策[J].中国氯碱,2023(06):28-31.
- [2]杨永虎,董改利,曹云飞等.全常压罐区 VOCs 尾气治理存在的问题及优化措施[J].石油石化绿色低碳,2022,7(06):48-53+61.
- [3]马虹,段斌.VOCs 尾气的催化治理技术研究进展与文献计量学分析[J].石油化工应用,2022,41(10):10-12+18.
- [4]李九光,李长胜,程功等.石化仪表 VOCs 尾气处理研发及应用[J].科技创新与品牌,2020(07):71-74.