



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107362681 A

(43)申请公布日 2017. 11. 21

(21)申请号 201710701786.3

(22)申请日 2017.08.16

(71)申请人 宣尧杭

地址 311800 浙江省绍兴市诸暨市大唐镇
文昌路108号文昌自选店

(72)发明人 宣尧杭

(51) Int. Cl.

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/58(2006.01)

B01D 53/72(2006.01)

B01J 23/83(2006.01)

B01J 21/18(2006.01)

F23G 7/07(2006.01)

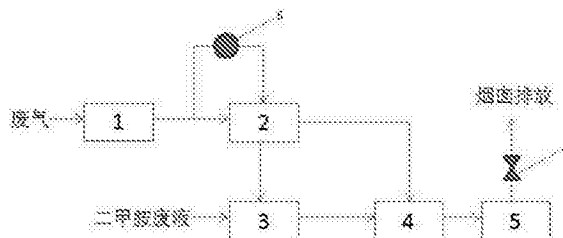
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺

(57)摘要

本发明提供一种合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺,该工艺采用NdO₂作为活性组分的催化剂,充分利用了NdO₂酸性以及因Nd⁴⁺/Nd³⁺的可逆转换而具有良好的储放氧性能及氧流动性,同时使用高比表面积且具有丰富的介孔通道的CNTS作为载体改变了NdO₂的暴露晶面,进一步提高了氧流动性,进而进一步提高了催化性能,使得本发明催化剂可以长时间稳定地使部分二甲胺与燃烧生成的NO_x发生SCR反应,控制了尾气中NO_x浓度。



1. 一种合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺,其特征在於:采用如下装置,包括吸附过滤器(1),转轮吸附器(2),吹脱塔(3),干燥塔(4),RCO反应器(5),管式换热器(6),双向切换阀(7),所述的工艺流程如下,

废气首先经吸附过滤器(1)去除固体颗粒和油性雾滴,经预过滤处理的废气股进入转轮吸附器(2),部分废气直接进入转轮吸附区,然后由风机导入二甲胺废液吹脱塔(3);其余废气进入管式换热器(6)换热,升温后进入转轮脱附区,由高温废气脱附再生,所产生高浓度废气与来自二甲胺吹脱塔中的废气通过风机导入干燥塔(4)中,干燥后转入RCO反应器(5)中,然后排出RCO反应器,通过排气筒高空排放;

所述RCO反应器中装载有SCR催化剂,所述SCR催化剂是以碳纳米管(CNTS)为载体,NdO₂为活性组分,碱金属为助剂;

其中,NdO₂占催化剂重量的20-50%,碱金属占催化剂重量的0.1%~2%,余量为CNTS。

2. 根据权利要求1所述的合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺,其特征在於,在转轮吸附器上设置有冷却装置,在处理废气的同时不断对吸附区进行降温冷却,保证吸附区的温度稳定。

3. 根据权利要求1所述的合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺,其特征在於,所述碱金属为Li、Na、K、Ru、Cs中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺,其特征在於,所述SCR催化剂的制备过程如下:

将一定量的可溶性钕盐和一定量的碱金属盐溶解于一定量水中,随后向溶液中加入CNTS,并将该混合物保持搅拌30分钟;

将混合物转移至高压反应釜中并加热至130℃,并保持该温度24小时,过滤,然后将固体产物在60℃下干燥过夜,最后在高温下空气中焙烧,压片,过40-60目筛后即得;

在制备过程中控制各溶液的浓度和浸渍比例,使所得的碱金属改性的NdO₂/CNTS催化剂具备下述特征:NdO₂占催化剂重量的20-30%,碱金属占催化剂重量的0.1%~2%,余量为CNTS。

5. 根据权利要求4所述的合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺,其特征在於,所述可溶性钕盐金属盐是指金属钕的硝酸盐、醋酸盐、氯化盐、碳酸盐、硫酸盐或草酸盐一种或几种。

6. 根据权利要求4所述的合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺,其特征在於,步骤(2)中所述高温焙烧是指在400~600℃焙烧2~5h。

一种合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及环保技术领域,特别涉及一种合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺。

背景技术

[0002] PU合成革生产过程中需大量使用有机原料,废气产生量大,且我国合成革企业治理措施普遍落后,VOCs污染严重。某合成革企业主要生产鞋革、箱包革、服装革等油性PU合成革产品,具有干法生产线3条,湿法生产线4条,揉纹机、印刷机等后处理设备若干,在生产过程中会产生大量含烷烃、芳香烃、酮类、二甲胺等VOCs的有机废气。目前主要利用普通的级喷淋塔"对工艺废气中的DMF进行回收,有些企业也使用低温等离子体设备,对后处理车间的工艺废气进行处理,但总VOCs去除率过低,难以满足要求。同时企业对预含浸槽废液和喷淋塔吸附区中的DMF进行精馏处理,会产生大量含二甲胺的塔顶废水,企业将其喷入锅炉燃烧,导致锅炉烟气中NO_x、严重超标。

[0003] VOCs处理技术可分为两类:一类为非破坏性技术,如吸附法、冷凝法等;另一类为破坏性处理技术,如生物法、等离子体法、燃烧法等。其中吸附法一般作为巧缩预处理工艺使用,若直接对饱和的吸附区进行抛弃更换,经济性差,且会形成难以处理的危废;冷凝法能耗较高,一般只适用于高沸点和高巧度VOCs的回收生物法在使用中受到VOCs组分的限制,对有机硫化物、苯系化合物等有机物降解困难,且微生物培养耗时较长,对运行条件要求严格。目前实际应用较多的VOCs废气处理技术为低温等离子体法和燃烧法(含热力焚烧、催化燃烧等)。

[0004] 等离子体法是利用高能电子射线激活、电离、裂解VOCs中各组分,促发氧化等一系列化学反应,达到降解VOCs的效果。该技术的处理量大,能耗低,适用范围广,但在存在对VOCs降解不完全的缺点,反应过程中会产生大量副产物。

[0005] 本发明的目的就在于克服上述缺点和不足,针对合成革行业的典型污染设计出可行、高效的废气治理工艺实现C1-VOCs的低成本的处理工艺,恢复合成革企业聚集地的环境空气质量。

发明内容

[0006] 本发明提供一种合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺,包括以下步骤:

[0007] 废气首先经吸附过滤器去除固体颗粒和油性雾滴,经预过滤处理的有机废气分两股进入转轮吸附器,部分直接废气进入转轮吸附器,经分子筛吸附VOCs污染物吸附效率>90%,然后由风机导入二甲胺废液吹脱塔;其余废气通过转轮冷却区,再进入管式换热器,升温后进入转轮脱附区,由高温废气脱附再生,所产生高浓度废气与来自二甲胺吹脱塔中的废气一起导入干燥塔中,干燥后转入进入RCO反应器中,在入口蓄热室内吸热升温后,与催化剂床层接触进行催化燃烧反应,实现VOCs降解,该过程伴随着SCR反应(二甲胺对NO_x还原)的进行,烟气中NO_x含量得到了有效控制。同时从RCO反应器的燃烧室上端抽取少量烟

气,通过管式换热器对脱附废气加热。烟气流经出口蓄热室,传热后自身温度降低,由双向切换阀排出RCO反应器,通过排气筒高空排放。双向切换阀在PLC系统控制下每2分钟切换一次,废气流向随之改变,如此循环反复从两侧进出RCO反应器,充分回收利用燃烧烟气热量。

[0008] 由于吸收过程是一个放热过程,加之废气本身的温度较高(50-60℃)以及外环境(阳光照射)都会增加转轮吸附器内吸附区的温度,导致吸附区的温度随着系统运转时间的延长而逐渐升高。因而本发明优选地,在转轮吸附器前设置有冷却装置,在处理废气的同时不断对吸附区进行降温冷却,保证吸附区的温度稳定。

[0009] 吹脱塔是吹脱工序的主要设备,利用二甲胺沸点低、水解呈碱性的特点,通过升温 and 加碱,促进二甲胺分子在填料表面由液相向气相转移,使二甲胺废水吹脱形成二甲胺废气进入后续工艺处理。

[0010] 废气燃烧处理前,应先对RCO炉进行预热吹扫,使蓄热床层升温至350℃,吹扫空气风量取2000Nm³/h,25℃,燃烧机功率为12~60W,散热取5%。

[0011] 吸附过滤器前后端、转轮吸附段前后端、RCO炉废气进出口均安装有压差变送器,信号输出至PLC中控系统。当吸附过滤器前后端压差达到1000Pa保持10s以上时,系统发出警报并关闭主风机、脱附风机,需更换吸附过滤器巧的过滤棉;当转轮吸附段前后端的压降达到800pa并保10s以上时,系统发出警报并自动关闭主风机和脱附风机,需进行停机检查;当RCO炉废气进出口的压降达到4kPa并保持10s以上时,系统发出警报并自动关闭脱附风机、吹脱风机和烟气风机,需进行停机检查。

[0012] 转轮脱附段进气口、RCO炉催化剂床层上部和RCO炉蓄热体床层底部均有热电偶,信号输出至PLC中控系统。系统根据热电偶反馈信号对燃烧机和换热风机进行调节,控制脱附废气温度在200℃左右,RCO炉内温度在350℃左右。当转轮脱附段进气口废气温度达到250℃时并保持10s以上时,系统发出警报并关闭脱附风机、换热风化,需进行停机检查;当RCO炉催化剂床层上部温度达到450℃并保持10s以上时,系统发出警报并关闭燃烧机、吹脱风机和脱附风机,需进行停机检查;当RCO炉蓄热体床层底部温度达到100℃并保持10s以上时,系统发出警报并关闭燃烧机、吹脱风化和脱附风机,需进行停停机检查。

[0013] 所述RCO反应器中装载有SCR催化剂,本发明所述SCR催化剂优选是以碳纳米管(CNTS)为载体,NdO₂为活性组分,碱金属为助剂;其中,NdO₂占催化剂重量的20-50%,碱金属占催化剂重量的0.1%~2%,余量为CNTS;所述碱金属为Li、Na、K、Ru、Cs中的一种或几种。

[0014] 碳纳米管,又名巴基管,主要由呈六边形排列的碳原子构成数层到数十层的同轴圆管组成,是由日本电镜学家饭岛发现的。一经发现,便在各个领域掀起了碳纳米管的研究热潮,研究的内容包括:碳纳米管的制备、性能及应用。通过研究人们发现气相沉积法可以大规模地合成碳纳米管,使得碳纳米管的成本得到有效的降低,这也为碳纳米管的应用提供了坚实的基础。对碳纳米管性能的研究揭示:碳纳米管是碳的一种同素异形体,其孔径可以从几个纳米到100nm。由于它是由石墨演化而来,因而仍有大量未成对电子沿管壁游动,事实上,碳纳米管既具有金属的导电性,又具有半导体性能,尤其是由于某些特别的缺陷也可能导致同一碳管既具有金属的性质,又具有半导体的性质。通过在单个碳纳米管上引入缺陷,再通过调整缺陷在碳纳米管上的位置,可在很大范围内改变和调节碳纳米管的这种电性能。且碳纳米管比表面积大,硬度高,具有高热稳定性。碳纳米管的特殊性导致对其应用的广泛研究,在催化科学领域也不例外。鉴于碳纳米管的诸多特性,人们开展了将其作为

催化剂载体的研究。

[0015] 由于碳纳米管表面的疏水性,使得采用浸渍法把活性组分负载于碳纳米管上时,不能把活性组分溶于水性溶剂,而必须采用乙醇,苯,丙酮等有机溶剂。张爱民等有关碳纳米管的吸附实验表明:碳纳米管具有较强的吸附正己烷的能力,对乙醇的吸附较弱,但仍大大强于对水的吸附。实验结果还表明碳纳米管的提纯和开管率是影响吸附性能的重要因素。张宇在实验中也发现碳纳米管对苯有强吸附作用,表面具有强疏水性。综合考虑活性组分在溶剂中的溶解性以及溶剂在碳纳米管上的吸附性能,当催化剂的活性组分为金属有机化合物时,多使用苯或丙酮等溶剂;当催化剂性组分为无机金属离子时,则多使用乙醇作溶剂。

[0016] 本发明提供的碳纳米管负载的NdO₂催化剂,充分利用了NdO₂酸性和因Nd⁴⁺/Nd³⁺的可逆转换而具有良好的储放氧性能及氧流动性,同时使用高比表面积且具有丰富的介孔通道的CNTS作为载体改变了NdO₂的暴露晶面,进一步提高了氧流动性,进而进一步提高了催化性能,使得本发明催化剂可以在空气环境中,长时间稳定地将含氯挥发性有机物转化为H₂O、CO₂和HCl,使部分二甲胺与燃烧生成的NO_x发生SCR反应,控制了尾气中NO_x浓度。

[0017] 本发明进一步提供了制备前述催化剂的方法,包括下述步骤:

[0018] 首先,将一定量的可溶性钕盐和一定量的碱金属盐溶解于一定量水中,随后向溶液中加入CNTS,并将该混合物保持搅拌30分钟。然后将混合物转移至高压反应釜中并加热至130℃,并保持该温度24小时。过滤,然后将固体产物在60℃下干燥过夜,最后在空气中焙烧,压片,过筛(40-60目)后即得。

[0019] 在制备过程中控制各溶液的浓度和浸渍比例,使所得的碱金属改性的NdO₂/CNTS催化剂具备下述特征:NdO₂占催化剂重量的20-30%,碱金属占催化剂重量的0.1%~2%,余量为CNTS。本发明中,所述可溶性钕盐金属盐是指金属钕的硝酸盐、醋酸盐、氯化盐、碳酸盐、硫酸盐或草酸盐一种或几种。本发明中,步骤(2)中所述高温焙烧是指在400~600℃焙烧2~5h。

[0020] 与已有技术相比较,本发明具有的技术效果是:

[0021] 本发明的工艺将合成革生产干法、湿法和后处理车间废气通过沸石转轮适当浓缩后进行RCO工艺处理,二甲胺废水经吹脱塔吹脱的废气进入RCO炉催化燃烧,由于催化剂的SCR催化效果,燃烧烟气中NO_x浓度得到控制。

[0022] 本发明将吸附后准备排放的气体用作二甲胺废水的吹脱气,降低了整体废气的排放量,降低了成本。

[0023] 本发明提供的碳纳米管负载的NdO₂催化剂,充分利用了NdO₂酸性和因Nd⁴⁺/Nd³⁺的可逆转换而具有良好的储放氧性能及氧流动性,同时使用高比表面积且具有丰富的介孔通道的CNTS作为载体改变了NdO₂的暴露晶面,进一步提高了氧流动性,进而进一步提高了催化性能,使得本发明催化剂可以在空气环境中,长时间稳定地将含氯挥发性有机物转化为H₂O、CO₂和HCl。

附图说明

[0024] 图1所示为本发明的合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺的流程示意图;

具体实施方式

[0025] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0026] 请参阅图1,在一种实施例中,所采用的装置包括吸附过滤器1,转轮吸附器2,吹脱塔3,干燥塔4,RCO反应器5,管式换热器6,双向切换阀,PLC控制系统和附配风机(未画出)。

[0027] 所述合成革工艺中废气和废液的高效催化处理工艺的流程如下,废气首先经吸附过滤器1去除固体颗粒和油性雾滴,经预过滤处理的有机废气分两股进入转轮吸附器2,部分直接废气进入转轮吸附器,经分子筛吸附VOCs污染物吸附效率>90%,然后由风机导入二甲胺废液吹脱塔3;其余废气进入管式换热器6换热,升温后进入转轮脱附区,由高温废气脱附再生,所产生高浓度废气与来自二甲胺吹脱塔中的废气通过风机导入干燥塔4中,干燥后进入RCO反应器5中,在入口蓄热室内吸热升温后,与催化剂床层接触进行催化燃烧反应,实现VOCs降解,该过程伴随着SCR反应(二甲胺对NO_x还原)的进行,烟气中NO_x含量得到了有效控制。同时从RCO反应器的燃烧室上端抽取少量烟气,通过管式换热器6对脱附废气加热。烟气流经出口蓄热室,传热后自身温度降低,由双向切换阀排出RCO反应器,通过排气筒高空排放。双向切换阀在PLC系统控制下每2分钟切换一次,废气流向随之改变,如此循环反复从两侧进出RCO反应器,充分回收利用燃烧烟气热量。

[0028] 【实施例1】

[0029] 采用如图1所示的工艺,其条件如下:

[0030] (1) 合成革工艺废气组成:烷烃80%,丁酮10%,DMF5%,芳香烃5%。

[0031] (2) RCO反应器催化剂的制备,将11.8g硝酸钕和0.4g氯化钾溶解100mL水中,随后向溶液中加入23g CNTS纳米片,并将该混合物保持搅拌30分钟。然后将混合物转移至高压反应釜中并加热至130℃,并保持该温度24小时。过滤,然后将固体产物在60℃下干燥过夜,最后在高温下空气中焙烧,压片,过筛(40-60目)后得到23g K-NdO₂/CNTS催化剂,其中NdO₂质量占催化剂的31%,K占催化剂的比重为0.8%。

[0032] (3) 试验主要过程如下:经预过滤处理的有机废气分两股进入转轮吸附器2,部分直接废气进入转轮吸附器,经分子筛吸附VOCs污染物吸附效率>90%,然后由风机导入二甲胺废液吹脱塔3;其余废气进入管式换热器6换热,升温后进入转轮脱附区,由高温废气脱附再生,所产生高浓度废气与二甲胺废气与来自二甲胺吹脱塔中的废气通过风机导入干燥塔4中,干燥后转入进入RCO反应器5中,在入口蓄热室内吸热升温后,与催化剂床层接触进行催化燃烧反应,实现VOCs降解,该过程伴随着SCR反应(二甲胺对NO_x还原)的进行,烟气中NO_x含量得到了有效控制。同时从RCO反应器的燃烧室上端抽取少量烟气,通过管式换热器6对脱附废气加热。烟气流经出口蓄热室,传热后自身温度降低,由双向切换阀排出RCO反应器,通过排气筒高空排放,经检测二甲胺的降解率为95%,排放尾气中N₂的选择性保持在87%左右。

[0033] 【实施例2】

[0034] 采用如图1所示的工艺,其条件如下:

[0035] (1) 合成革工艺废气组成: 烷烃80%, 丁酮10%, DMF5%, 芳香烃5%。

[0036] (2) RCO反应器催化剂的制备, 将11.8g硝酸钕和0.3g氯化钠溶解100mL水中, 随后向溶液中加入23g CNTS纳米片, 并将该混合物保持搅拌30分钟。然后将混合物转移至高压反应釜中并加热至130℃, 并保持该温度24小时。过滤, 然后将固体产物在60℃下干燥过夜, 最后在高温下空气中焙烧, 压片, 过筛(40-60目)后得到23g Na-NdO₂/CNTS催化剂, 其中NdO₂质量占催化剂的31%, Na占催化剂的比重为0.6%。

[0037] (3) 试验主要过程如下: 经预过滤处理的有机废气分两股进入转轮吸附器2, 部分直接废气进入转轮吸附器, 经分子筛吸附VOCs污染物吸附效率>90%, 然后由风机导入二甲胺废液吹脱塔3; 其余废气进入管式换热器6换热, 升温后进入转轮脱附区, 由高温废气脱附再生, 所产生高浓度废气与二甲胺废气与来自二甲胺吹脱塔中的废气一起导入干燥塔4中, 干燥后转入进入RCO反应器5中, 在入口蓄热室内吸热升温后, 与催化剂床层接触进行催化燃烧反应, 实现VOCs降解, 该过程伴随着SCR反应(二甲胺对NO_x还原)的进行, 烟气中NO_x含量得到了有效控制。同时从RCO反应器的燃烧室上端抽取少量烟气, 通过管式换热器6对脱附废气加热。烟气流经出口蓄热室, 传热后自身温度降低, 由双向切换阀排出RCO反应器, 通过排气筒高空排放, 双向切换阀在PLC系统控制下每4分钟切换一次, 废气流向随之改变, 如此循环反复从两侧进出RCO反应器, 充分回收利用燃烧烟气热量。经检测二甲胺的降解率为96%, 排放尾气中N₂的选择性保持在89%左右, 相比实施例1节能10%左右。

[0038] 由此可见, 本发明的工艺将合成革生产干法、湿法和后处理车间废气通过沸石转轮适当浓缩后进行RCO工艺处理, 二甲胺废水经吹脱塔吹脱的废气进入RCO炉催化燃烧, 由于催化剂的SCR催化效果, 燃烧烟气中NO_x浓度得到控制。将吸附后准备排放的气体用作二甲胺废水的吹脱气, 降低了整体废气的排放量, 降低了成本。本发明提供的碳纳米管负载的NdO₂催化剂, 充分利用了NdO₂酸性和因Nd⁴⁺/Nd³⁺的可逆转换而具有良好的储放氧性能及氧流动性, 同时使用高比表面积且具有丰富的介孔通道的CNTS作为载体改变了NdO₂的暴露晶面, 进一步提高了氧流动性, 进而进一步提高了催化性能, 使得本发明催化剂可以在空气环境中, 长时间稳定地将含氯挥发性有机物转化为H₂O、CO₂和HCl。

[0039] 上述说明已经充分揭露了本发明的具体实施方式。需要指出的是, 熟悉该领域的技术人员对本发明的具体实施方式所做的任何改动均不脱离本发明的权利要求书的范围。相应地, 本发明的权利要求的范围也并不仅仅局限于前述具体实施方式。

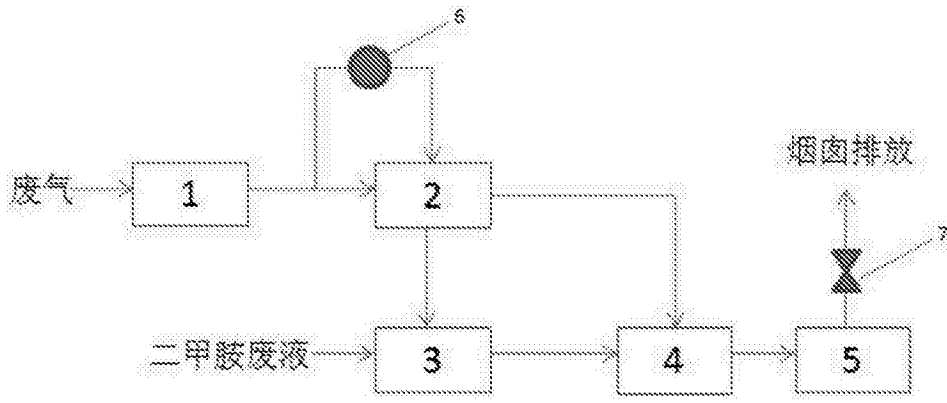


图1