

甲醇生产过程中挥发性有机物（VOCs）治理技术的研究与应用进展

薛 菲

山西焦化股份有限公司 山西 临汾 041600

摘 要：甲醇作为重要化工原料和清洁能源，其生产规模不断扩大，但生产、储存与装卸过程中产生的VOCs排放对环境与健康构成威胁。在日益严格的环保法规（如GB 31571-2015等）驱动下，甲醇企业亟需技术升级以应对减排压力。本文系统梳理了甲醇生产中VOCs的主要来源与排放特征，综述了吸附、冷凝、燃烧、生物法及膜分离等主流治理技术的原理、适用条件与优缺点，重点分析了契合甲醇特性的“冷凝+吸附”等组合工艺及其协同机制。同时，文章探讨了当前治理技术在经济性、运行成本、安全合规等方面的挑战，并展望了智能化、低碳化与资源化的发展趋势，旨在为行业提供科学、高效、经济的VOCs治理路径与决策参考。

关键词：甲醇生产；挥发性有机物（VOCs）；治理技术；组合工艺

引言

挥发性有机物（VOCs）指常温下易挥发的有机化合物，是臭氧和PM_{2.5}的重要前体物，且多具毒性，危害健康与环境。甲醇作为煤化工核心产品，广泛用于甲醛、烯烃等生产，在中国以煤制路线为主。其生产过程中，储罐、装卸、设备密封点及精馏尾气等环节会排放以甲醇为主的VOCs，还含二甲醚、非甲烷总烃等。为应对大气污染，国家自“十二五”起将VOCs列为重点管控对象，出台《大气污染防治行动计划》等政策，并通过《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）等法规明确甲醇有组织排放限值为50 mg/m³，多地更设严标。在此背景下，开发高效、经济的VOCs治理技术，已成为甲醇行业绿色发展的关键。本文综述相关治理技术的研究与应用进展，为行业提供参考。

1 甲醇生产工艺中 VOCs 的产生源与特征

1.1 有组织排放源

有组织排放主要指通过排气筒或特定管道集中排放的废气。在煤制甲醇工艺中，低温甲醇洗是净化合成气的关键步骤，该过程利用甲醇在低温下对CO₂、H₂S等酸性气体的良好溶解性进行脱除，洗涤后的尾气中会夹带少量甲醇蒸汽，形成一股量大、成分复杂的VOCs废气流，这部分废气通常浓度不高但风量巨大，且可能处于爆炸极限范围内，处理难度较大。粗甲醇精馏过程中，为了维持塔内压力平衡和排除轻组分，会定期或连续排放一部分不凝气，这部分气体中含有较高浓度的甲醇及其他低沸点有机物，是典型的高浓度、小风量VOCs排放源。此外，在装置开停车、紧急事故或超压情况下，部

分含甲醇的工艺气体会通过火炬系统燃烧或经安全阀直接泄放，形成间歇性、冲击性的VOCs排放。

1.2 无组织排放源

无组织排放是指非通过排气筒的、开放式作业或逸散到环境中的污染物，是甲醇生产VOCs排放的重点和难点。甲醇储罐区，尤其是固定顶罐，在进料（大呼吸）和昼夜温差变化（小呼吸）时，罐内气相空间的压力会发生变化，导致含有高浓度甲醇蒸汽的混合气体通过呼吸阀周期性地排入大气，由于甲醇沸点较低（64.8℃），其挥发性极强，使得储罐区成为VOCs排放的重灾区^[1]。在甲醇装车、槽车的原有气体被置换出来，形成一股高浓度、瞬时流量大的VOCs废气。同时，遍布全厂的泵、压缩机、阀门、法兰、连接件等数以万计的动静密封点，在长期运行中不可避免地会发生微量泄漏，虽然单点泄漏量小，但积少成多，构成了不可忽视的VOCs排放总量，这部分排放具有隐蔽性强、分布广、监测难的特点。

1.3 特征

甲醇生产过程中的VOCs废气具有鲜明的特征。其组分相对单一，主要污染物为甲醇，这为针对性治理技术的选择提供了便利；同时，甲醇本身是重要的化工原料，回收后可直接回用于生产系统，具有显著的经济效益。然而，甲醇易燃易爆（爆炸极限为6%~36.5%），且有毒，因此在治理工艺设计中必须将本质安全放在首位。此外，其排放工况极为复杂，既有高浓度、小风量的稳定排放，也有低浓度、大风量的波动排放，还有瞬时冲击性排放，对治理技术的适应性和稳定性提出了高要求。

2 主流 VOCs 治理技术原理与评述

2.1 回收技术

2.1.1 冷凝法

冷凝法利用VOCs各组分与空气沸点的显著差异,通过降低废气温度,使VOCs冷凝成液体,从而与不凝性气体(主要是氮气、氧气)分离。对于甲醇(沸点64.8℃),通常采用多级冷凝(如预冷、深冷至-20℃甚至更低)以提高回收率。该方法工艺简单,自动化程度高,且回收的甲醇纯度高,可直接回用,运行成本相对较低,尤其在有廉价冷源(如工厂余冷)的情况下优势明显。然而,其对低浓度VOCs的去除效率有限,难以满足严格的排放标准,且需要配套制冷系统,初期投资较高,对于沸点接近或低于水的组分(如甲醛),回收效果不佳。因此,它特别适用于甲醇储罐区、装卸车等产生的高浓度甲醇废气的初级处理。

2.1.2 吸附法

吸附法利用多孔性固体吸附剂(如活性炭、活性氧化铝、硅胶、沸石分子筛等)表面的物理或化学作用力,将废气中的VOCs分子吸附在其孔道内。当吸附剂饱和后,可通过升温(热脱附)、降压(真空脱附)或通入蒸汽等方式进行再生,解吸出高浓度的VOCs蒸汽以便回收或进一步处理。该技术对低浓度VOCs有很高的去除效率(可达90%以上),工艺成熟,设备相对简单,且吸附剂可循环使用^[2]。但其缺点在于吸附剂存在使用寿命,需定期更换或再生成本,对于高湿度废气,水蒸气会与VOCs竞争吸附位点,影响效率,再生过程能耗较高,且可能产生二次污染。由于甲醇为极性分子,对疏水性吸附剂(如普通活性炭)的亲和力相对较弱,因此常作为冷凝法后的深度净化单元,或用于处理浓度较低、风量较大的VOCs废气。

2.1.3 膜分离法

膜分离法基于不同气体分子在特定高分子膜材料中溶解扩散速率的差异,实现VOCs与空气的分离,VOCs通常比空气(N_2 、 O_2)更容易透过有机膜。其优点在于能耗低,无二次污染,模块化设计,占地面积小,操作维护简便。然而,单级分离效率有限,通常需要多级串联才能达到高回收率,且膜材料成本高昂,易受废气中颗粒物、油污等污染而失效。对于甲醇等强极性溶剂,合适的高性能膜材料仍在研发中,因此目前在甲醇VOCs治理中的应用尚不普遍,更多见于油气、卤代烃等特定体系的回收。

2.2 销毁技术

2.2.1 燃烧法

燃烧法在高温下将VOCs氧化分解为 CO_2 和 H_2O 。根据是否使用催化剂和热量回收方式,可分为直接燃烧(TO)、催化燃烧(CO)和蓄热式燃烧(RTO/RCO)。直接燃烧(TO)在760-1000℃的高温下直接焚烧,适用于高浓度、高热值的VOCs废气,甲醇热值较高,适合此法,但能耗巨大。催化燃烧(CO)在催化剂(如Pt、Pd)作用下,可在250-400℃的较低温度下实现VOCs的完全氧化,大幅降低能耗,但催化剂易受硫、氯、粉尘等毒化失活。蓄热式燃烧(RTO/RCO)利用陶瓷蓄热体回收燃烧后烟气的热量来预热 incoming 废气,热回收率可达95%以上,是目前处理中低浓度VOCs最高效的燃烧技术,RCO则是在RTO基础上增加了催化剂层,进一步降低了反应温度^[3]。燃烧法的净化效率极高(>99%),处理彻底,适用范围广,但设备投资和运行成本高,存在 NO_x 等二次污染物生成的风险,对于甲醇这种有高回收价值的物料,直接销毁造成了资源浪费,因此适用于处理无法回收或回收经济性差的低浓度、大风量VOCs废气,或作为组合工艺的最终保障单元。

2.2.2 生物法

生物法利用微生物的新陈代谢作用,将VOCs作为碳源和能源加以降解,常见工艺包括生物滤池、生物滴滤塔和生物洗涤器。其运行成本低,无二次污染,操作条件温和(常温常压)。但其启动周期长,对操作条件(pH、温度、营养)敏感,处理负荷低,占地面积大,对于高浓度、难生物降解或对微生物有毒害作用的VOCs(如高浓度甲醇可能抑制微生物活性)处理效果不佳。因此,在甲醇VOCs治理中应用较少,因其高水溶性和潜在的生物毒性限制了微生物的降解效率。

3 甲醇生产 VOCs 治理的组合工艺与应用进展

3.1 “冷凝+吸附”组合工艺

这是目前甲醇罐区VOCs治理应用最为广泛的经典组合。其工艺流程为:储罐呼吸气和装车废气首先被密闭收集,经风机送入冷凝单元(通常为三级冷凝,逐级降温至-35℃左右),大部分甲醇蒸汽在此阶段被液化回收,回收率可达80%-90%,冷凝后的低温、低浓度废气再进入活性炭(或改性活性炭、疏水性沸石)吸附床,进行深度净化,确保最终排放达标。该工艺充分发挥了冷凝法高效回收和吸附法深度净化的优点,通过冷凝大幅削减了进入吸附单元的负荷,延长了吸附剂寿命,降低了再生成本和安全风险,同时回收的高纯度甲醇可直接回用于生产,经济效益显著。近年来,该工艺在安全性、自动化和智能化方面不断优化,例如采用氮气保护系统防止爆炸性混合物的形成,引入PLC/DCS系统实现

全流程自动控制,并利用在线监测仪表实时反馈排放数据,指导运行参数调整。

3.2 “源头控制+末端治理”全过程管理模式

除了末端治理,从源头减少VOCs的产生同样重要。源头控制措施包括建立常态化LDAR程序,使用红外成像、氢火焰离子化检测(FID)等技术定期检测动静密封点,并及时修复泄漏,从源头上减少无组织排放;将固定顶罐改造为内浮顶罐或外浮顶罐,能有效减少“小呼吸”损耗达80%以上;在装车过程中,将槽车排出的油气通过管道引回储罐,实现压力平衡,避免油气直接排空^[4]。对于无法通过源头完全控制的排放,则采用上述高效的组合工艺进行处理。这种全过程管理模式体现了“预防为主、防治结合”的环保理念,能够系统性地降低全厂VOCs排放总量,是最为经济和有效的策略。

3.3 其他创新性组合与资源化路径

对于纯度稍低或含有杂质的回收甲醇,可不直接回用至主工艺,而是将其作为燃料送入锅炉或加热炉燃烧,实现能量回收,例如长青能化公司采用的“二级水洗+压缩进燃料气管网”技术,就是一种成功的资源化利用模式。对于风量巨大、浓度极低的废气(如低温甲醇洗尾气),可先采用沸石转轮等吸附浓缩技术,将大风量、低浓度废气浓缩为小风量、高浓度废气,再送入RTO或CO进行高效、低能耗的销毁处理,这种方法解决了低浓度废气直接焚烧能耗过高的问题。

4 VOCs 治理技术的经济性与挑战

VOCs治理兼具环保合规与经济决策双重属性。对甲醇等高价值物料,“冷凝+吸附”等回收型工艺因可回用甲醇,通常投资回收期短(2-5年),经济性优于无回收收益的销毁技术(如RTO)。然而,治理仍面临多重挑战:企业间在规模、废气特性、场地及承受力等方面差异大,技术选型复杂;吸附剂更换、冷凝能耗、RTO燃料消耗等构成持续运营成本,需精细优化;废弃吸附剂处置、燃烧副产物(如NO_x)及易燃易爆气体的安全风险亦不容忽视。此外,各地排放标准日趋严格且不统一,增加了跨区域企业的合规难度与长期投资不确定性。因此,平衡技术适用性、运行成本与政策风险,是

实现高效、可持续VOCs治理的关键。

5 未来发展趋势

未来甲醇行业VOCs治理将呈现三大趋势:一是智能化与数字化深度融合,通过物联网传感器与AI算法实现废气参数实时监测、预测性维护、运行参数动态优化及远程诊断,提升系统效率与运维水平;二是低碳化与资源循环,在“双碳”目标驱动下,推广高效节能设备、余热回收及可再生能源供电,并探索将回收VOCs转化为高附加值化学品,实现从末端治理向资源化利用升级;三是新材料与新工艺突破,包括开发高选择性吸附剂(如功能化MOFs、改性碳材料)、高性能低温氧化催化剂,以及光催化、等离子体等新兴技术与传统工艺耦合,以应对复杂废气挑战。这些方向将推动VOCs治理向高效、绿色、智能和高值化演进。

6 结语

甲醇生产中的VOCs治理是行业绿色发展的关键。通过精准识别排放源,业界已建立以“冷凝+吸附”为核心、结合LDAR管理与储罐改造等源头控制的全过程管控体系,既能满足日益严格的环保标准(如甲醇排放限值50 mg/m³),又可回收高纯甲醇创造经济效益。然而,在智能化与“双碳”目标驱动下,传统技术面临升级压力。未来VOCs治理将超越“达标排放”,向精细化、智慧化和资源化方向发展。新材料(如高性能吸附剂)、新工艺(如膜分离、催化氧化)与数字技术(如AI监测、智能预警)的融合,将推动治理效率与可持续性提升。甲醇企业应主动拥抱创新,将VOCs治理从合规成本转化为绿色竞争力,助力高质量发展与生态文明建设。

参考文献

- [1]郭海鹏,张栋亭.甲醇厂VOCs综合治理优化改进[J].山西化工,2022,42(07):202-203+206.
- [2]王刚,焦春霞.煤化工企业甲醇罐区VOCs治理技术改造实践[J].化工管理,2025,(36):55-59.
- [3]王智,安华.关于甲醇储罐及甲醇精馏VOCs综合治理的探索与研究[J].山东化工,2023,52(05):245-247.
- [4]王希佳.低温甲醇洗尾气VOCs治理装置安全运行分析[J].中氮肥,2024,(04):24-28.