

节能型天然气一段转化催化剂放大研究

李影辉¹, 余菲², 李方伟¹, 徐显明¹, 王斯哈¹

(1. 大庆化工研究中心, 黑龙江大庆163714;
2. 中国石油西南油气田公司川中油气矿, 四川遂宁629000)

摘要:对放大的自制合成氨一段转化催化剂进行了表征评价, 表征结果表明, 放大催化剂与小试催化剂性能相当; 在水碳摩尔比为2.0、压力3.0 MPa、空速4 000 h⁻¹条件下, 总碳转化率为48.45%, 积炭总质量分数为0.012%, 放大催化剂具有良好的活性、稳定性, 同时具有良好的抗积炭性。

关键词:天然气; 一段转化; 放大催化剂; 合成氨

中图分类号: U473.24; TE624.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)11-0083-03

Scale-up study of energy-saving catalyst for natural gas primary reforming

LI Ying-hui¹, YU Fei², LI Fang-wei¹, XU Xian-ming¹, WANG si-han¹

(1. Daqing Chemical Engineering Research Center, Petrochina petrochemical Research Institute, Daqing 163714, China;
2. Chuazhong Oil And Gas Production Division, Southwest Oil And Gas Field Company, CNPC, Suining 629000, China)

Abstract: The enlarged natural gas primary reforming catalyst for synthetic ammonia has been characterized and evaluated. The results indicate the performance of the enlarged catalyst is equal to that catalyst produced in laboratory. The total carbon conversion is 48.45%, the mass ratio of carbon deposition is 0.012%, which is under such conditions: molar ratio of water to carbon of 2.0, pressure of 3.0 MPa, space velocity of 4 000 h⁻¹. The enlarged catalyst has good activity and stability, meanwhile it has good resistance to carbon deposition.

Key words: natural gas; primary reforming; enlarged catalyst; synthetic ammonia

随着全球能源日趋紧张, 单位能源价格不断上升, 进一步降低合成氨厂能耗已成为合成氨工业技术进步的主要方向。一段转化是合成氨过程的主要耗能单元, 占合成过程总能耗的60%, 因此一段转化催化剂的开发成为研究的重点。

合成氨节能改造是一项复杂的系统工程, 方案千差万别, 研究焦点集中在国内普遍采用的传统 Kellogg 及类似工艺中造气系统的改造上, 并以降低水碳摩尔比为主要手段。国外各大公司以天然气或轻烃为原料的大型合成氨装置水碳摩尔比已普遍从3.5左右降到了2.5~2.7, 能耗已由每生产1 t NH₃平均耗能35.87 GJ下降到了28.00~30.00 GJ。

大庆化工研究中心与中国科学院成都有机化学研究所在小试基础上, 共同进行了节能型天然气一段转化催化剂研制及放大研究, 创新性放大制备出大孔载体的低水碳摩尔比转化催化剂, 与现有工业一段转化催化剂相比, 该催化剂在低水碳摩尔比条件下具有良好的活性、稳定性和抗积炭性能。

1 试验部分

1.1 载体制备

首先将 α -Al₂O₃和MgO按一定比例混合球磨至200目以上, 然后加入球磨至200目以上的CaCO₃粉末、造孔剂、脱模剂和粘结剂充分混合, 在

20 MPa压力下挤压成形, 然后按程序升温条件高温煅烧, 这样就制备出大孔结构的第1载体; 将第1载体在La₂O₃和Al₂O₃摩尔比为1:1的溶液中浸渍30~40 min, 烘干后进行高温焙烧, 制备出大孔径、大比表面积的第2载体。

1.2 催化剂制备

配制NiO与La₂O₃摩尔比为一定比例的浸渍液, 将第2载体在配制好的浸渍液中浸渍50~60 min, 然后进行烘干和分解; 将上面的步骤再重复一次即可制备出成型的催化剂。

2 分析表征方法

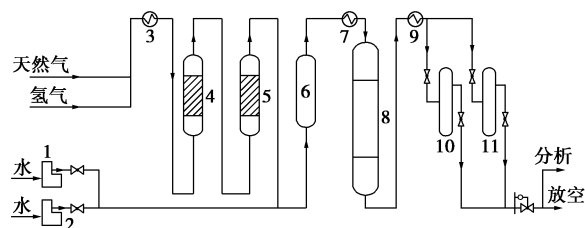
载体物相分析用日本Rikaku Corporation X射线衍射仪(XRD), 管压40 kV, 管电流80~120 mA; 载体孔容及孔径分布由压汞仪Micromeritics, Autoport9500测定; 程序升温还原(TPR)采用自制内径为2 mm的U型石英玻璃反应管, 样品装量为0.1~0.2 g; 采用TCA-101型程序信号仪按预定程序控制, 加热速率为10℃/min; 载体及催化剂的比表面积用N₂静态吸附法测定, 仪器型号为ZXF-06型; NiO含量分析按ZB/TG 75005-1988; 反应尾气分析由气相色谱HP6890按面积归一法分析。

催化剂活性用总碳转化率表示, 尾气组成为干气:

$$C\% = n(\text{CO} + \text{CO}_2) / n(\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4) \times 100\% \quad (1)$$

3 催化剂活性评价

催化剂评价装置工艺流程图见图1。天然气和氢气经过计量进入加氢和脱硫反应器把总硫含量脱除到 0.5×10^{-6} (质量分数)以下,水经过计量泵计量进入加热炉气化,气化的水蒸气和天然气混合后进入到转化反应器中进行反应,尾气经冷却后放空,部分进入色谱分析。



1,2—水计量泵;3—预料预热器;4—加氢反应器;
5—脱硫反应器;6—水气化炉;7—混合预热器;
8—主反应器;9—冷却器;10,11—分离器

图1 节能型天然气转化催化剂及
工艺放大研究流程图

4 结果与讨论

4.1 催化剂放大制备过程及表征数据

根据优化实验条件进行了3批催化剂放大制备实验(10 kg/次),并对催化剂物化性能进行表征,所得结果与实验室小试催化剂进行比较,结果表明,放大试验制备的催化剂与小试催化剂物化性质一致。3批催化剂编号分别为 Z_1 、 Z_2 和 Z_3 。然后对放大催化剂进行分析表征和测试。

4.1.1 NiO、 La_2O_3 含量分析数据

NiO、 La_2O_3 含量分析数据见表1。

表1 催化剂活性组分含量比较

催化剂编号	NiO 质量分数/%	La_2O_3 质量分数/%
小试催化剂	14.8	2.5
Z_1	14.7	2.4
Z_2	14.9	2.4
Z_3	14.8	2.6

从表1可见,放大试验制备的催化剂活性组分含量与小试催化剂相当。表明活性组分浸渍负载过程重现性好,放大制备浸渍工艺方法可靠。

4.1.2 XRD 分析结果

活性反应后将实验室产品和3批中试产品进行XRD分析,结果见图2。

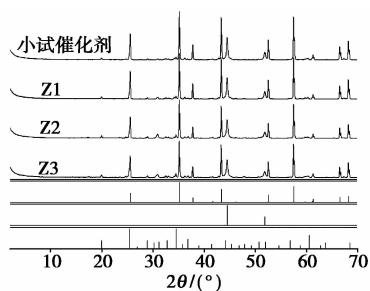


图2 催化剂 XRD 图谱比较

从图2可见,3批放大制备催化剂晶相结构稳定,并且与小试催化剂一致。

4.1.3 压汞表征

催化剂孔结构参数见表2。

表2 催化剂孔结构比较

催化剂编号	孔容积/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	大于300 nm 孔占总孔容积/%
小试催化剂	0.25	81
Z_1	0.25	81
Z_2	0.25	81
Z_3	0.26	80

(上接第82页)

(4) 吸附分离法的功耗显著低于冷凝分离法;由低温余热驱动的吸附分离功耗显著低于由合成气余热驱动的吸附分离功耗。但由合成气余热驱动的吸附分离过程利用合成气自身的余热,热量来源有充分保证,且可使脱附换热强度大大加强。

符号说明

m —吸附剂质量,kg; Q_h —余热用量,kW;
 T_d —脱附温度,℃; Q_r —回热量,kW;
 T_c —冷却水温度,℃; Q_w —水冷器负荷,kW。
 T_h —热合成气温度,℃;

参考文献

- [1] 何景连. 合成氨分离方法的比较及其吸附分离的初步研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.
- [2] 杨景昌, 何景连, 赖国长. 低温余热驱动的合成氨吸收分离及其与冷凝分离的比较[J]. 化肥工业, 2007, 34(4): 24-29.
- [3] 胡子曼, 张莹, 毛雪峰, 等. 低温余热驱动的合成氨吸附分离流程的模拟及比较[J]. 现代化工, 2010, 30(4): 74-78.
- [4] Lourduos S, Schuler T, Raldow W. Determination of the heat capacity of calcium chlorid octa- and tetrammines [J]. Inorganica Chimica Acta, 1981, 54: 31-33.
- [5] 石油化工部化工设计院. 小氮肥厂工艺设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980: 234-237.
- [6] 孙海. 热电厂工艺过程的能量分析和研究[J]. 新疆石油学院学报, 2004, 16(2): 54-56. ■

表 2 结果可见,放大催化剂孔结构与小试催化剂相当,孔容均在 0.25 mL/g 以上,大于 300 nm 的大孔占总孔容积均大于 80%。表明催化剂孔结构通过放大制备保持稳定。

4.1.4 催化剂比表面积表征

催化剂比表面积数据比较见表 3。

表 3 催化剂比表面积比较

催化剂编号	小试催化剂	Z ₁	Z ₂	Z ₃
比表面积/m ² ·g ⁻¹	15.7	16.2	16.6	15.5

由表 3 结果可见,放大催化剂比表面积与小试催化剂数值相当,比表面积均为 16 m²/g 左右。表明催化剂比表面积通过放大制备保持稳定。

4.1.5 催化剂 TPR 表征

催化剂 TPR 谱图见图 3。

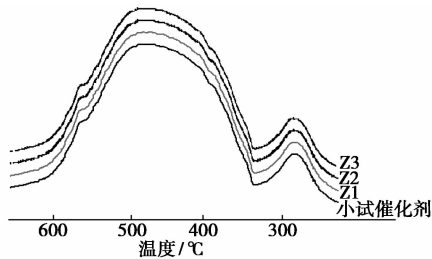


图 3 催化剂 TPR 谱图比较

由图 3 可见,小试催化剂与 3 批放大制备的催化剂谱图几乎相同,且同为 2 个还原峰。还原主峰的起始还原温度为 330°C,峰顶温度为 500°C。

4.2 活性及抗积炭性能考察

催化剂活性考评条件为:水碳摩尔比 2.0,空速 4 000 h⁻¹,压力 3.0 MPa,出口温度 780°C,反应时间 16 h。

表 4 表征结果表明,3 批平行放大试验制备的催化剂各项物化性能保持稳定。另外,放大制备的催化剂物化性能与小试催化剂无明显差别。

表 4 催化剂总碳转化率和积炭量比较

催化剂编号	总碳转化率/%	催化剂积炭量/%
小试催化剂	48.23	0.013
Z ₁	48.14	0.015
Z ₂	48.35	0.012
Z ₃	48.45	0.014

4.3 研制催化剂与工业应用催化剂对比试验

为了比较研制的催化剂与工业应用催化剂的抗积炭性能,将该催化剂与工业应用催化剂在苛刻条件下进行比较。

在入口温度 500 ~ 520°C,出口温度 780 ~

800°C,空速 3 500 h⁻¹,反应压力为 3.0 MPa,水碳摩尔比 2.0,催化剂填装量完全相同的条件下,进行了工业对比试验,反应时间 16 h,反应结果见表 5,并将反应后的催化剂进行热重分析表征,分析结果见图 4 至图 7。

表 5 研制催化剂与工业应用催化剂转化率对比表

样品	水碳摩尔比	出口温度/°C	转化率/%
研制催化剂	2.0	780	48.45
工业催化剂	2.0	780	48.26

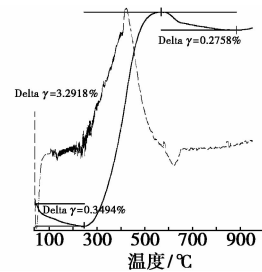


图 4 研制上段催化剂热重分析图

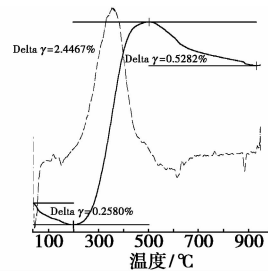


图 5 工业上段催化剂热重分析图

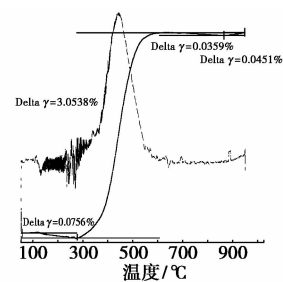


图 6 研制下段催化剂热重分析图

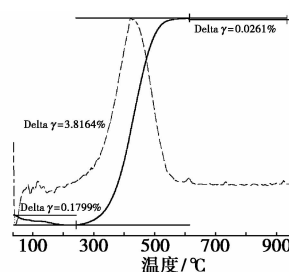


图 7 工业下段催化剂热重分析图

说,其是指一定的地域空间范围内由若干个相互作用、相互依赖的硼化工工业领域的事物所组成的具有特定功能的有机整体,其与人们对“系统”的一般性认识是一致的,因此这个概念是符合科学研究的规范化要求的。

1.2 应急系统的影响因素

硼化工环境应急系统的发展过程是一个动态的物质、能量流动过程。系统通过物质、能量的耗散与影响系统的若干要素或条件机制来形成和维持与平衡结构完全不同的时空有序结构,硼化工环境应急系统的结构就是借助于这样一个导向来分析的。影响硼化工环境应急系统的因素众多,不同的应急研究者依据不同的研究目的,选择了不同的出发点,从而对上述影响因素各有侧重。为研究方便,笔者将其影响因素归纳为社会因素、技术因素及环境因素等 3 个方面,见图 1。

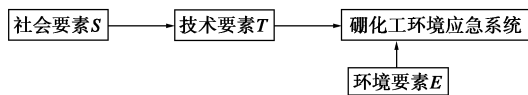


图 1 影响硼化工环境应急系统运行的三要素及其关系

社会要素是指随着经济的发展和社会的进步,公众追求生活质量的提高和生态环境的改善已经逐渐成为一种自发和自觉的行动;从社会层面上讲,政府作为代表公众利益的组织,有责任、有义务、也有动力去倡导和实施节约资源、减少污染等有益于环境的经济行为^[3]。对于技术要素,依据技术哲学的说法,技术要素包括主体与客体相关联,实质涉及实体要素、智能要素及工艺要素。其中实体要素指工具、机器及设备物质实体,亦即客体层面,智能要素指知识、经验及技能等主体层面。另外,工艺要素指表征实体要素与智能要素结合方式和运作状态的结构层面^[4]。环境要素又称环境基质,是应急管理系统研究中构成过硼化工环境应急系统整体环境的

(上接第 85 页)

从表 5 中可以看出研制催化剂的转化率和工业应用催化剂的转化率基本相同,说明研制催化剂的活性达到工业应用催化剂的水平。

从图 4 中可以看出研制的上段催化剂积炭量 0.2758%,远远低于工业应用上段催化剂积炭量 0.5282%(图 5),下段积炭量基本相同(图 6、图 7),说明研制催化剂的抗积炭性能超过工业应用催

各个独立的、性质不同的而又服从整体演化规律的基本物质组分,分为自然环境要素和非自然环境要素。

社会要素是必要的输入;技术要素是技术链条关键点及社会要素转化并影响促动硼化工环境应急系统运行的平台;环境要素则起到激励或约束作用,作用于技术要素。三要素共同作用的结果是硼化工环境应急系统必须融入社会要素、技术要素及环境要素的统一有机体中,并在这个基础上实现畅通运行。其中应该强调的是三要素缺一不可,且存在最佳匹配状态。应急管理研究者的目标就在于实现这一最佳匹配。基于上述分析,三者之间具有一个匹配关系(图 2)。硼化工环境应急系统运行协调分析就是在三者匹配基础上进行宏观控制。

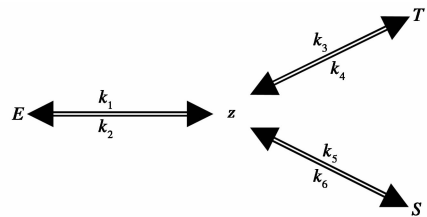


图 2 三要素与系统运行协调间的关系

其概念模型可以设定为

$$z = \varphi(S, T, E) \quad (1)$$

$$z/S = \text{Max} \quad (2)$$

其中, z 为理想的系统运行协调度,以式(2)为前提。 S 为最佳社会要素, T 为最佳技术要素, E 为最佳环境要素。

2 应急系统的耗散结构形成机制

从耗散结构理论^[5]出发,对于式(1)与式(2),首先假设硼化工环境应急系统协调度 z 为该系统的状态变量,构成该系统的要素为状态参量,显然该系统必须与外界进行不断的物质、能量和信息交换,才能达到系统协调的可能性。因此该系统是一个

化剂。

5 结论

实验结果表明,放大制备的创新性天然气一段转化催化剂与小试制备的催化剂性能一致,与工业催化剂相比,该催化剂具有良好的活性、稳定性和抗积炭性能,该催化剂有很好的工业应用前景。目前使用该催化剂的工业单管试验正在进行中。■