

黄磷尾气变换段间换热方式的比较与选择

田森林,戴春皓,宁平

(昆明理工大学环境科学与工程学院,云南昆明 650093)

摘要:CO 变换反应催化剂床层排热多采用变换炉段间换热方式。介绍了生产中常用的 2 种换热方式,通过热力学计算,设计了直接换热与间接换热相结合的黄磷尾气部分变换系统换热方式,并通过中试对该换热方式进行验证,中试结果表明选择间接换热与直接换热相结合的换热方式是可行的,变换系统的温度可保持在 250~500℃,持续 30 天以上。

关键词:黄磷尾气;变换;变换炉;换热

中图分类号:TQ126.317;TQ021.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)03-0076-03

Comparison and choice of heat transfer techniques for shift reaction of yellow phosphorus tail gas

TIAN Sen-lin, DAI Chun-hao, NING Ping

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The CO shift reaction uses heat transfer technique by the sections of shift converter to remove heat. The two heat transfer ways which are often used in production are introduced, based on the thermodynamical computation, the combination process of the direct heat transfer integrated and the indirect heat transfer is designed for the shift reaction of yellow phosphorus tail gas system, the combination process is confirmed through pilot scale experiment, and the result indicates the combination process is feasible, the temperature of the shift system can maintain at 250~500℃, for over 30 days.

Key words: yellow phosphorus tail gas; transfer; shift converter; heat-exchange

我国是黄磷生产大国,生产能力达 120 万 t/a, 约占全球总产能的 75%^[1-2]。生产每吨黄磷副产含 CO 85%~95% (体积分数,下同)的尾气 2 500~3 000 m³。近年来,低温微氧催化氧化技术等黄磷尾气深度净化技术取得突破进展,可将黄磷尾气净化至各种杂质质量浓度低于 0.1 mg/m³,能满足碳一化工生产所需的原料气要求^[3-4]。通过 CO 变换反应,可由净化黄磷尾气制取合成气,借助成熟的 CO 催化加氢技术生产甲醇^[5-7]。工业上低浓度 CO (30%)变换工艺已成熟,但高浓度 CO (85%~90%)变换制氢工艺国内尚无先例^[8-11]。

为进行净化后黄磷尾气变换反应,需对黄磷尾气变换的反应器进行设计,而 CO 变换反应是一个可逆放热反应,其反应速度常数随温度的升高而增大,反应平衡常数随温度的升高而减少,由于这一矛盾因素的影响,当气体组成一定时,反应速度随着温度的升高先逐渐增大,达到最大值后又逐渐下降,最大反应速度相对应的温度称为最适宜温度。在 CO 变换反应中,随着反应的进行,变换率增大,与之相对应的最适宜温度是下降的,在流程设计中,应尽可能

能使反应沿着最适宜温度曲线进行,以提高催化剂利用率和生产强度。为此,必须从催化剂床层中不断移出热量来降低反应温度。同时应对排出的热量进行合理的利用,以降低系统蒸汽消耗量,达到节能降耗的目的。

CO 变换反应催化剂床层排热方式一般采用多段换热方式,即反应过程与换热过程依次交替进行。各段反应都在绝热条件下进行,然后进行段间换热。变换炉分段数越多,反应温度越易接近最适宜温度曲线,但相应的操作费用、设备投资也增大,并不适合工业上使用。工业生产中变换炉一般采用 3 段变换换热方式。

1 变换炉段间换热方式的比较

变换炉段间换热方式有 2 种:间接换热式和直接换热式。间接换热即变换段间换热是在间壁式换热器中进行,所用的冷却介质有冷原料气或蒸汽。用冷原料气时,由于其与热气体的热容、密度相差不大,故热气体的热量容易被移走,温度调节方便。直接换热是在反应气流中直接加入冷流体以达到降温

收稿日期:2007-11-14;修回日期:2008-01-23

基金项目:国家发改委高科技产业化西部专项([2005]1899)资助;国家自然科学基金资助项目(50768006)

作者简介:田森林(1975-),男,副教授,研究方向为大气污染控制工程;戴春皓(1982-),女,博士生,研究方向为大气污染控制工程,通讯联系人,2602-tian@163.com。

的目的,又称为冷激式。采用冷激式降温可简化工艺流程,减少系统阻力,降低能耗,工业上采用的冷激介质主要有冷原料气、水蒸气及冷凝水等。根据工艺需要,变换炉段间换热方式可以是以上几种形式的某一种,也可以是几种形式的组合^[12-13]。

2 黄磷尾气部分变换炉段间换热方式的选择

2.1 黄磷尾气部分变换的特点

一般工业上利用变换反应制取 H_2 , 需要变换率越高越好,这样可以得到更高的经济效益。但是利用净化后黄磷尾气变换制取甲醇合成气是要制取一定浓度比例的 H_2/CO 的混合气体,因此变换率根据制甲醇的需要是确定的值。试验选取湖北双雄催化剂有限公司生产的 B116 型催化剂,催化剂的活性温度为 250~500℃。

2.2 黄磷尾气部分变换热力学计算

2.2.1 间接换热法

该反应间接换热所选用的冷却介质是冷原料气。由于净化后的黄磷尾气的 S、P、As、F 总质量浓度小于 50 mg/m³,净化后的尾气对间壁式换热器的腐蚀较小,同时还可以充分利用反应热将冷原料气加热到催化剂的起始活性温度,以降低能耗。

如间接换热用冷原料气作为换热介质,为保证反应温度在催化剂活性范围内,假设反应热气体进口温度为 500℃,出口温度为 300℃,冷气体进口温度为 80℃,出口温度为 250℃,换热器换热方式设计为逆流换热方式,则根据式(1)计算逆流平均温差,根据式(2)、(3)计算辅助量。则 $\Delta t_m = 234.74 \varphi$ ℃,辅助量 $P = 0.5172$, $R = 0.7111$,根据逆流形式和已计算得到的 P 、 R 值,查得 φ 值为 0.925,则 Δt_m 为 217.13℃。根据式(4)计算总传热量 ϕ ,根据式(5)计算传热面积,传热面积计算值为 $A = 1.41 \text{ m}^2$ 。

$$\Delta t_m = \varphi \frac{\Delta t_{\max} - \Delta t_{\min}}{\ln \frac{\Delta t_{\max}}{\Delta t_{\min}}} \quad (1)$$

$$P = \frac{t_2'' - t_2'}{t_1' - t_2'} \quad (2)$$

$$R = \frac{t_1' - t_2''}{t_2'' - t_2'} \quad (3)$$

$$\phi = q_m \rho c_p (t_1' - t_1'') \quad (4)$$

$$A = \phi / (k \Delta t_m) \quad (5)$$

$$-\Delta H = 4.187(10000 + 0.291T - 2.845 \times 10^{-3}T^2 + 0.9703 \times 10^{-6}T^3) \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

2.2.2 直接换热法

直接采用原料气冷激,一部分净化后的黄磷尾

气不经过换热器直接进入变换炉内,如此,流程和设备设计都较简单,不仅可以减少热交换器面积,还可降低系统压降。虽然这种方式存在降低反应变换率的弊端,但是部分变换不要求变换率越高越好,而是相应地找到合成气所要求比例的一个定值,所以这样的换热方式简便宜行。

如直接换热选择冷激式降温,直接在催化剂床层内通入冷原料气。假设反应催化剂用量为 2 m³,床层表面积为 2 m²,则换热面积为 2 m²;反应器内冷气体进口温度为 80℃,出口温度为 350℃,则 $\Delta t_m = 270$ ℃。根据 CO 变换反应反应热与温度的关系式(6),计算该反应放出的热量,假设反应在 350℃ 时进行,则 $-\Delta H = 38988 \text{ kJ/mol}$,原料气量为 20 m³/h 时,反应热为 $3.48 \times 10^7 \text{ kJ}$,则 $\phi = 3.48 \times 10^7 \text{ W}$,换热面积为 2 m²,因此为移走反应热所需要冷激气体的量根据式(3)计算得 $q_m = 99652 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

2.2.3 换热方式的比较与选取

间接换热与直接换热计算结果如表 1 所示。

表 1 间接换热与直接换热计算对比表

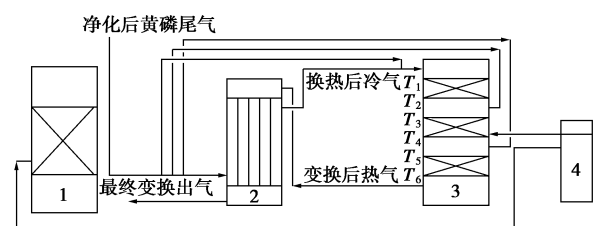
原料气量/ m ³ ·h ⁻¹	变换炉容积/ m ³	换热面积/ m ²	冷激气量/ m ³ ·h ⁻¹
20	3	1.41	99652

由表 1 的计算结果可以看出,若采用间接换热的方式,所需的换热面积较大,如换热器中有结垢等情况出现,必将影响换热效率,导致系统温度过高而影响反应进行;若采取直接换热的方式进行换热,那么所需的冷激气量远远超过系统的设计变换气量,超过催化剂的设计空速,不能完成变换,因此必须采用直接换热和间接换热相结合的方式平衡系统的热量。

3 变换系统中试试验

3.1 工艺流程

变换系统设计工艺流程如图 1 所示。

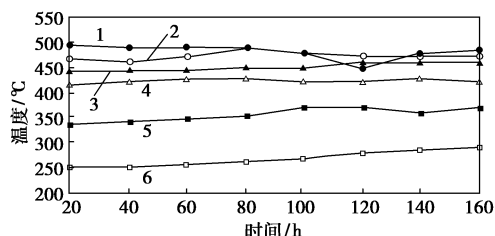


1—冷却塔;2—换热器;3—变换炉;4—燃烧炉

图 1 净化黄磷尾气部分变换中试流程图

3.2 中试试验

按照设计的中试试验流程,选取活性温度范围在 250 ~ 500℃ 的催化剂,在原料气流量为 20 m³/h 时,变换系统正常运行可以达到 30 天以上,变换系统催化剂的各热点温度如图 2 所示。



各热点温度:1— T_4 ;2— T_5 ;3— T_6 ;4— T_3 ;5— T_2 ;6— T_1

图 2 变换系统 180 h 时变换炉的各热点温度

由图 2 可以看出,催化剂床层各热点的温度可以长时间保持在催化剂的活性温度范围内,而且如有某一点温度下降,可通过减少冷激煤气的方式来调节温度,使其始终保持在一定的温度范围。

4 结论

由图 2 可以看出,部分变换系统通过直接换热与间接换热相结合的换热方式使得段间换热均衡,各段均可以达到催化剂活性温度。这种段间换热方式的设计是可行的。

符号说明

Δt_m —逆流平均温差(°C)

Δt_{\max} —最大温差(°C)

Δt_{\min} —最小温差(°C)

ϕ —传热因子

P —辅助量

R —辅助量

t''_2 —冷流体初始温度(°C)

t'_2 —冷流体换热后温度(°C)

t'_1 —热流体初始温度(°C)

t''_2 —热流体换热后温度(°C)

ϕ —总传热量(kJ)

q_m —气体流量(L/h)

ρ —气体密度(g/L)

c_p —气体比热[J/(kg·K)]

A —传热面积(m²)

$-\Delta H$ —反应热(kJ/mol)

参考文献

- [1] 严平.从世界磷化工贸易来看国内黄磷行业面临的挑战[J].磷酸盐工业,2005(4):1-14.
- [2] 陈善继.中国黄磷生产现状与可持续发展战略[J].无机盐工业,2005,37(11):1-3.
- [3] 宁平,王学谦,陈梁.黄磷尾气净化制甲醇[J].磷酸盐工业,2006(3):3-8.
- [4] 王家伦.黄磷尾气制甲醇项目调研报告[J].无机盐技术,2004(4):41-42.
- [5] 金锡祥,刘金成.一氧化碳变换技术及进展[J].小氮肥,1998,98(8):1-8,21.
- [6] 程远忠.一氧化碳变换工艺的选择与应用[J].化工设计通讯,1997,23(2):11-16.
- [7] 段秀琴.变换炉段间换热方式的选择[J].科技情报开发与经济,2001,2(2):54-55.
- [8] 黄艳芹.一氧化碳变换炉段间换热方式探讨[J].平原大学学报,2001,18(2):77-80.
- [9] 张建宇.一氧化碳变换工艺分析[J].化肥工业,2000,27(5):29-32.
- [10] 王琪.变换炉结构及使用[J].中氮肥,2001(6):9-10.
- [11] 程桂花.合成氨[M].北京:化学工业出版社,1998:36-48.
- [12] 许世森.煤气净化技术[M].北京:化学工业出版社,2006:55-74.
- [13] 卢长春.提高变换系统的可靠性[J].化肥工业,1998,36(2):33-35. ■

2008 年全国精馏技术交流与展示大会

精馏是石油化工、有机化工、精细化工、制药、化纤等行业生产过程中最重要的单元之一,是产品分离、提纯的重要手段,在生产中对产品的质量、生产效率、能耗等具有举足轻重的影响。为提升现有生产技术,促进化工行业节能降耗、扩能生产及科技进步,中国化工信息中心和中国石油和化工勘察设计协会化学工程设计专业委员会决定于 2008 年 6 月联合举办“2008 年全国精馏技术交流与展示大会”。会议期间将邀请权威专家介绍国内外精馏技术发展现状、发展方向、精馏过程强化手段、国产化大型精馏技术面临的机遇与挑战、精馏塔的扩能改造成功案例等,并邀请设计院及在该领域领先的跨国公司做相关的报告,同时将展示一批极具推广价值的新技术、新设备。本次会议将采取专题报告+小型展览+征文+专利汇编相结合的形式,以促进

与会代表之间进行充分的交流及洽谈。其中征文通过终审后将在 2008 年《现代化工》增刊(中文核心期刊)上正式发表。欢迎国内外精馏技术的研发机构、有关设计院、精馏设备制造企业和精馏技术和设备应用企业等单位的代表踊跃投稿并参会。详见《现代化工》网站。

会议目前正在招商中,有意参与会议合作的单位请尽快联系!

联系方式:中国化工信息中心《现代化工》编辑部

联系地址:北京安外小关街 53 号化信大厦 B 座(100029)

联系人:杨瑞影

电话:010-64444095,64444090

投稿邮箱:yangry@cheminfo.gov.cn

网址:http://www.xdhg.com.cn