

B116 型变换催化剂在净化黄磷尾气部分变换中试中的应用研究

戴春皓, 宁平, 田森林, 杨玲菲, 郑希

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650093)

摘要:采用 B116 型变换催化剂, 对黄磷尾气部分变换制甲醇合成气进行中试实验, 结果表明, 三段催化剂装填方式优于两段装填, 三段装填 24 h 内催化剂床层温度稳定, 20 h 时变换炉出口气体达到制甲醇合成气的要求; 140 h 内催化剂床层上部温度不能维持催化剂活性温度, 且变换率逐渐降低, 100 h 时 H_2/CO 体积比不能满足制甲醇合成气的要求。因此, 将 B116 型催化剂用于黄磷尾气部分变换制甲醇合成气, 存在不能长时间保持稳定的变换率, 不能维持床层温度稳定的问题, 因此为黄磷尾气综合利用实现工业化, 需开发新型耐高浓度 CO 的变换催化剂。

关键词: B116 型变换催化剂; 黄磷尾气; 部分变换; 甲醇; 合成气

中图分类号: X78; TQ426.94

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)09-0074-03

Application of B116 shift catalyst in synthetic gas for methanol by partial shift of purified yellow phosphorus off-gas

DAI Chun-hao, NING Ping, TIAN Sen-lin, YANG Ling-fei, ZHENG Xi

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

Abstract: The pilot test using B116 shift catalyst in synthetic gas for methanol by the partial shift of yellow phosphorus off-gas is conducted. The experimental results indicate that the catalyst made by way of three-section loading is better than that of the two-section loading, by adopting the catalyst of the three-section loading, the temperature of catalyst bed is stable in 24 hours, the outlet gas of shift converter can meet the request for preparation of synthetic gas for methanol at 20 hours, the temperature of the upper catalyst bed can not maintain at the active temperature of catalyst in 140 hours, and the shift rate reduces gradually, the volume ratio of H_2 to CO can not satisfy the request of synthetic gas for methanol. Therefore, the B116 shift catalyst for synthetic gas for methanol by partial shift of yellow phosphorus off-gas can not be prolonged enough to maintain a stable shift rate, and it can not maintain at the temperature of catalyst bed, so the new shift catalyst must be developed for the comprehensive utilization of yellow phosphorus off-gas, and it must bear the high concentration of CO.

Key words: B116 shift catalyst; yellow phosphorus off-gas; partial shift; methanol; synthetic gas

我国是黄磷生产大国, 生产能力达 120 万 t/a, 约占全球总生产能力的 75%^[1-2]。每吨黄磷副产含 CO 体积分数 85%~95% 的尾气 2 500~3 000 m³。近年来, 低温微氧催化氧化等黄磷尾气深度净化技术取得突破, 可将黄磷尾气净化至各种杂质质量浓度低于 0.1 mg/m³, 能满足碳一化工原料气要求^[3-5]。由净化黄磷尾气通过 CO 变换反应制取合成气, 借助成熟的 CO 催化加氢技术生产甲醇^[6-7]。工业上低浓度 CO(体积分数 30%) 变换工艺已成熟, 但高浓度 CO(体积分数 85%~90%) 变换制氢工艺国内尚无先例^[8-10]。本文拟将净化黄磷尾气经部分催化变换直接获得含一定 H_2/CO 体积比的甲醇合成气, 并利用传统水气变换催化剂(B116 型)进

行反应, 考察传统催化剂在高浓度 CO 变换中的性能, 为黄磷尾气的综合利用做基础研究。

1 材料与方法

1.1 催化剂选择

CO 变换过程是强放热反应, 特别是净化黄磷尾气中 CO 浓度高, 要求催化剂具有尽可能好的耐热性能, 故本实验选择活性高、机械强度高、耐热性能好, 能耐少量硫化物, 寿命长、成本低的铁铬系中温变换催化剂(B116 型, 湖北双雄催化剂有限公司)。

1.2 催化剂装填

1.2.1 三段装填

将变换炉分解为四段, 从上到下依次为一、二、

收稿日期: 2008-05-22

基金项目: 国家发展改革委员会高科技产业化西部专项[2005]1899; 国家自然科学基金(50768006); 昆明理工大学分析测试基金

作者简介: 戴春皓(1982-), 女, 博士生; 宁平(1958-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为大气污染控制工程, 通讯联系人, 2602-tian@163.com。

三、四段,在一、二、四段的花板上,依次装 $\Phi 30\text{ mm}$ 的耐火球一层, $\Phi 15\text{ mm}$ 的耐火球二层,10目钢丝网一层,再分段按一层50 cm、二层80 cm、三层50 cm的规定高度画上催化剂高度标志线,催化剂装填前要过100目筛,筛好后轻轻倒入催化剂,催化剂装好后扒平,正好在催化剂标志线上。

1.2.2 两段装填

按照三段装填的方式进行,但是将变换炉分成80 cm、100 cm两段。

1.3 催化剂升温与还原

变换催化剂常用的升温方法有3种:一种是用燃烧气负压直接升温,该法流程最简单,设备少、操作方便,但还原温度波动较大;另一种是用燃烧气正压直接升温,这需要压缩空气,流程较复杂,但还原温度波动较小;再一种是正压循环升温,此方法最安全可靠,但流程复杂,设备较多,投资大。本实验装置已有循环设备且原料气为净化黄磷尾气,故以净化黄磷尾气燃烧气为升温介质,采用负压和循环升温相结合的升温方法。

1.4 净化黄磷尾气气源

原料气取自云南江磷集团电炉法黄磷生产气柜,平均化学组成如表1所示。

表1 黄磷尾气组成

成分	CO	CO ₂	O ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O
体积分数/%	85~95	1~4	约1	1~8	约0.3	2~5	约5
成分	H ₂ S	PH ₃	HF	AsH ₃			
质量浓度/mg·m ⁻³	800~3000	500~1300	约1200	70~80			

采用低温微氧催化氧化净化工艺^[8]进行深度净化后作为部分变换中试实验气源,净化黄磷尾气30

(上接第73页)

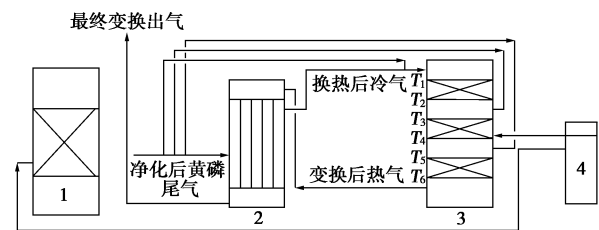
随着基础工业的发展和高科技的需求,液/液萃取在能源和资源利用、生物和医药工程、环境工程和高新材料的开发等方面面临着新的机遇和挑战,并正在和其他一些相关技术互相渗透、加速发展。

CTL离心萃取分离机是一种快速、高效的液/液萃取设备。在工作原理上,与传统的萃取设备如混合澄清槽、萃取塔有着本质区别。CTL离心萃取分离机是利用离心力场,使密度不同又互不相溶的2种液体混合、分相,而澄清槽、萃取塔等传统的萃取设备都是在重力场中进行分相。这个差别通常用分离因数 F_r 来表示,分离因数在数值上就是离心力与重力的比值。CTL离心萃取分离机在运行时, F_r

天平组成(体积分数)为:H₂ 9.88%, O₂ 0.73%, N₂ 0.29%, CO 89.09% (奥氏气体分析法); H₂S、PH₃、AsH₃ 3种主要杂质30天平总质量浓度 < 1 mg/m³ (气相色谱法)。

1.5 变换工艺流程

中试装置采用中温变换工艺,设计处理气量40 m³/h,即将净化后的黄磷尾气与水蒸气按比例混合,通入热交换器,加热混合气,再将混合气的一部分通入装有触媒剂的变换反应器,另一部分作为冷激气直接通入变换反应器,进行变换反应,变换器二、三段之间采用间换热热器,将二段变换气的热量传给来自净化系统的黄磷尾气净化气,二段变换气降温后,进入三段反应器再进行变换反应,最后制成H₂、CO和CO₂的混合变换气,经热交换后为成品混合气。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

2 结果与讨论

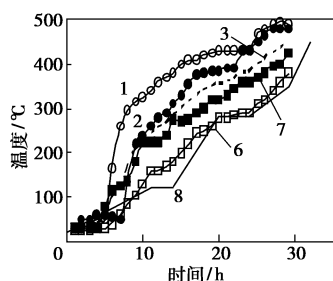
2.1 催化剂升温还原

根据铁铬系变换催化剂的性质,制定如图2虚线所示计划升温曲线。升温过程分为4个阶段,其中280℃前为负压升温,之后为循环升温。比较研究了两段、三段2种填装方法时催化剂的升温过程,

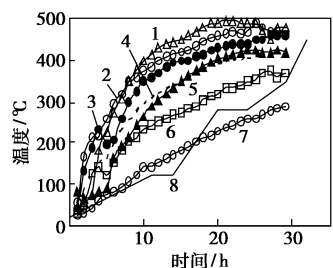
的数值一般为几百甚至上千,因而分相能力强,又为加强混合、促进传质和缩短传质时间创造了条件。

CTL离心萃取分离机具有级停留时间短、级存留液量少等特点,这使其不仅能应用于一般的萃取体系,而且适用于某些特殊体系,如密度相近、在重力场中难以分离的物料体系;原料液中溶质含量很低的物料体系;含热敏感物质的物料体系;沸点高或沸点相近难以用传统方法分离的物料体系以及用其他方法分离成本高的物料体系等。CTL离心萃取分离机可单台使用,也可多机串、并联使用。可根据不同萃取体系及使用条件,通过调整转速、流量及重相堰板直径等参数来改善萃取时两相混合程度及分离效果。■

升温曲线分别如图 2(a)、2(b)所示。2 种情况下床层平均温度均能在 30 h 左右达到计划升温要求,可见以净化黄磷尾气燃烧气为升温介质,负压和循环升温相结合的方法是可行的。两段填装时第一阶段升温速率较慢,但之后升温速率与计划升温曲线的趋势基本保持一致,所有测点温度均高于计划升温温度,各段温差较小,可控性较好;与两段填装相比,三段填装时升温第一阶段以后,各测温点温度以较为均匀的速率上升,可控性较差,且约 200℃ 之后测温点 1 处温度虽然仍在升高,但低于计划升温曲线。从催化剂对升温过程需要在一定阶段恒温以及对各段温度均匀性的要求来看,两段填装方式更有利于达到催化剂还原升温的要求。



(a) 催化剂两段填装



(b) 催化剂三段填装

各热点温度: 1— T_4 ; 2— T_5 ; 3— T_6 ; 4— T_3 ; 5— T_2 ;
6— T_1 ; 7—实际值; 8—理论值

图 2 催化剂还原过程升温曲线

2.2 催化剂性能实验

三段装填催化剂升温还原后进行变换反应,连续变换 8 h 各热点温度及出口气体中 H_2 、 CO 体积分数如表 2 所示。由表 2 可以看出,催化剂三段装填反应过程中第一段(即 T_1 、 T_2)温度很难保持在催化剂的活性反应温度内(250 ~ 550℃),虽然实际操作中采用了提高汽/气比、增加循环气量等方式,仍在反应进行到 6 h 左右时第一段催化剂失效,同时变换率降低,不能满足制甲醇合成气的需要。

两段催化剂经升温还原后可以进行变换反应,连续变换 24 h,反应各热点温度及出口气体中 H_2 、 CO 体积分数如表 3 所示。

表 2 三段装填催化剂变换炉运行数据

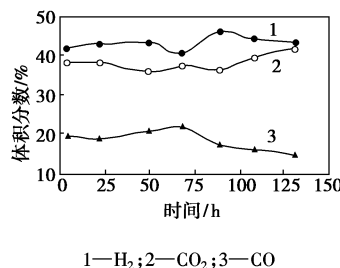
时间/h	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$	$T_4/^\circ\text{C}$	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_6/^\circ\text{C}$	H_2 体积分/数/%	CO 体积分/数/%	H_2/CO 体积分比
1	255	290	342	490	496	344	54.9	27.1	2.0
2	240	270	322	535	532	332	55.1	27.2	2.0
3	241	270	310	519	523	315	49.6	28.9	1.7
4	233	255	312	535	540	317	49.1	29.4	1.7
5	225	260	315	550	545	315	46.3	30.3	1.5
6	220	255	310	550	550	306	43.5	31.1	1.4
7	210	250	310	500	544	307	41.0	33.3	1.2
8	215	245	300	450	510	30005	41.5	33.7	1.2

表 3 两段装填催化剂变换炉运行数据

时间/h	$T_1/^\circ\text{C}$	$T_2/^\circ\text{C}$	$T_3/^\circ\text{C}$	$T_4/^\circ\text{C}$	H_2 体积分/数/%	CO 体积分/数/%	H_2/CO 体积分比
2	250	285	322	535	36.7	23.8	1.54
4	250	300	312	535	36.8	23.5	1.57
6	260	300	310	550	36.9	23.1	1.60
8	255	280	300	450	37.1	22.8	1.63
10	258	280	305	460	37.1	22.5	1.65
12	250	280	310	436	37.4	21.8	1.72
14	257	287	295	405	37.5	21.4	1.75
16	263	298	319	415	37.6	21.1	1.78
18	270	305	321	441	37.2	22.2	1.68
20	276	309	329	457	39.5	21.0	1.88
22	280	285	333	487	41.7	19.8	2.11
24	280	300	335	505	42.0	19.5	2.15

由表 2 可以看出,在催化剂升温还原后开始变换反应的 24 h 内,各热点温度稳定保持在一定范围内,且随着反应的进行,催化剂热点温度总体上略有上升,这是由于变换反应是放热反应,虽然循环气可以转移一部分热量,但是仍然会引起床层温度升高。同时为满足制甲醇合成气的要求,反应进行到 20 h 左右, H_2/CO 体积比达到 2 左右,能满足制甲醇合成气的要求。

工业上对催化剂的要求除变换率外,还包括使用寿命,变换炉连续运行 160 h 变换出口 H_2 、 CO 、 CO_2 体积分数如图 3 所示。



1— H_2 ; 2— CO_2 ; 3— CO

图 3 连续运行时出口合成气组成

(下转第 78 页)

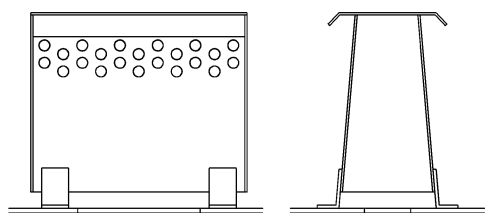


图 1 LLCT 帽罩结构简图

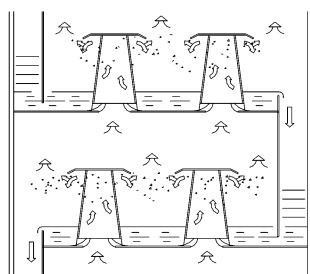


图 2 LLCT 结构和操作工况

该塔板打破了传统塔板(如泡罩、浮阀、筛板塔板等)平面的、阶梯式(间歇式)的传质区域的局限,使气液两相接触传质区域发展成为罩内、罩外、罩顶空间的范围,使板式塔板间的空间全用于传质,在全塔上下形成了立体连续全方位传质,因而具有很好的传热、传质作用。

1.1.2 LLCT 的技术性能

(1)传质效率高。LLCT 仍采用喷射型帽罩结

(上接第 76 页)

由图 3 可知,当反应进行到 100 h 左右时,催化剂活性逐渐降低, H_2/CO 体积比降到 1.2 左右,基本上不能满足制甲醇合成气的需要,此时,催化剂的床层温度 T_1 、 T_2 降到活性温度以下。此时,采用增大汽/气比,增大循环气量的方式仍不能将床层中一段温度提高到活性温度范围内,因此,为继续实验,只能停炉重新升温。主要原因是:①黄磷尾气 CO 含量很高,传统催化剂不能适应高浓度 CO 变换产生的局部高热量,使催化剂失活;②相对于传统水气变换反应,黄磷尾气部分变换制甲醇合成气变换率较低,总体产生的反应热不能达到维持催化剂活性温度的要求。基于以上 2 种矛盾,选择高变或低变催化剂都难以满足黄磷尾气部分变换的要求。

3 结论

B116 型催化剂用于黄磷尾气部分变换制甲醇合成气短时间能满足制甲醇合成气的需要,但是为综合利用黄磷尾气实现工业化应用,必须开发出耐高浓度 CO、变换率稳定的新型催化剂。

构,由于操作中快速上升的气体(相)能将液体破碎成很细小的液滴(粒径 0.5 ~ 5.0 mm 的液滴约占 95%)分散在气相中且不断翻腾,确保了它具有很大的气液接触面积与颇大的传质系数,且由于气液混合物在板间空间停留时间(即气液接触传质时间)长,即大大提升了气液两相接触传质时间,从而大大提高了传质效率,与 New-VST 相比,传质效率可提高 5% ~ 10% 以上。

(2)处理能力大。由于采用梯矩形帽罩结构,即在塔板上采用矩形开孔,与 New-VST 圆形板开孔相比可以提高开孔率,以 $\Phi 1\ 500 \sim 3\ 000$ mm 的塔而言,一般可提高约 30% 的开孔率。加上其他一些结构因素(比如帽罩顶盖构造的改进),可以提高气流速度,从而使其生产处理能力与 New-VST 相比可提高 50% ~ 70%。

(3)气体流动阻力小。由于 LLCT 的帽罩在其上部开了天窗(New-VST 帽罩则没有天窗),加上塔板板孔口边缘进行圆弧形导角处理等结构的改变,使气体流动的阻力下降,与 New-VST 相比可以降低 20% ~ 40%。

(4)其他技术性能。LLCT 在生产中由于气液混合物具有很高的流动速度,故对气流通道具有很强的冲刷作用,即具有特别强的抗堵塞能力,因而很适用于处理含固体悬浮粒的物系与易产生自聚的物料。

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, 任丙南. 黄磷尾气的综合利用及净化途径探讨[J]. 云南环境科学, 2003, 22(增刊): 149-151.
- [4] 陈善继. 中国黄磷生产现状与消费途径[J]. 化工进展, 2002, 21(10): 776-778.
- [5] 曾之平. 黄磷生产尾气净化现状与改进建议[J]. 无机盐工业, 1992(5): 28-31.
- [6] 陈中明, 武立新, 魏玺群, 等. 变温和变压吸附法从黄磷尾气净化回收一氧化碳[J]. 天然气化工, 2001, 26(4): 24-26.
- [7] Ning P, Wang X. Purifying yellow phosphorus tail gas by catalytic oxidation[M]. Kurashiki: Proceedings of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environmental, 2002.
- [8] 宁平, 王学谦, 吴满昌, 等. 黄磷尾气碱洗: 催化氧化净化[J]. 化学工程, 2004, 32(5): 61-65.
- [9] 昆明理工大学. 黄磷尾气催化氧化净化的方法: 中国, ZL02113667.X[P]. 2004-11-17.
- [10] 李琼玖, 申同贺, 孟仲林, 等. 中国发展煤炭清洁转化制甲醇是替代石油能源的最佳选择[J]. 中外能源, 2006, 11(4): 1-8. ■