

净化黄磷尾气变换制甲醇合成气工艺比较与选择

戴春皓, 田森林, 宁平, 蒋蕾, 莫虹

(昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 为选择黄磷尾气变换制甲醇合成气的可行工艺流程, 分析黄磷尾气部分变换制 H_2 的不同工艺, 即全量变换、部分变换、部分循环变换. 根据黄磷尾气及所制合成气的特点, 通过热量及变换率计算, 选取部分循环进气方式变换制甲醇合成气, 并通过中试试验验证黄磷尾气制合成气采取部分循环进气的方式可行且连续、可控.

关键词: 黄磷尾气; 烟气净化; 合成气

中图分类号: X505 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2007)06-0070-04

Comparison and Selection of Preparation Process of Methanol Synthesis Gas by Partial Conversion of Purified Yellow Phosphorus Off-Gas

DAI Chun-hao TAN Sen-lin NING Ping JIANG Lei MO Hong

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

Abstract Different techniques of preparation of synthesis gas by partial conversion of purified yellow phosphorus off-gas are analyzed in this paper for the purpose of selecting a feasible process for preparation of methanol synthesis gas. The techniques include entire quantity conversion, part conversion and part cyclic conversion. Based on the characteristics of the off-gas and its converted synthesis gas, the circular conversion is selected through careful calculations of heat and conversion rate. It is proved that the circular heating method by using burning gas of purified yellow phosphorus off-gas is feasible for preparation of methanol synthesis gas.

Key words yellow phosphorus off-gas; flue gas purification; synthesis gas

0 引言

我国是黄磷生产大国, 生产能力达 120 万 t/a 约占全球 75%^[1-2]. 每吨黄磷副产 CO 含量 85% ~ 95% 的尾气 2 500 ~ 3 000 Nm³. 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含量低于 0.1 mg/Nm³, 能满足碳—化工原料气要求^[3-9]. 甲醇是产量仅次于乙烯、丙烯和苯的有机化工原料, 合成技术成熟^[10]. 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^[11-13]. 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^[14-15].

净化后黄磷尾气制甲醇合成气要求变换后的 H_2 与 CO 的体积比为 2:1, 因此变换是部分变换, 变换炉应控制一定的变换率, 催化剂使用铁铬系中温变换催化剂^[16] (B116 型, 湖北双雄催化剂有限公司产). 本文将讨论如何选择净化后黄磷尾气变换制合成气的变换工艺问题.

1 三种变换方案比较

1.1 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.

收稿日期: 2007-05-04 基金项目: “863” 高技术计划资助项目 (项目编号: 2004AA649040); 国家自然科学基金 (项目编号: 50768006).

第一作者简介: 戴春皓 (1982-), 女, 在读博士研究生. 主要研究方向: 污染控制工程. E-mail: 2602-tiar@163.com

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 天平均组成为: 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 天平均总量 < 1 mg/Nm³ (气相色谱法)。

1.1 相关计算

1.1.1 变换率计算

CO 变换反应是等体积反应, 反应前后体积相等。在工业中, 为简便起见, 采用分析蒸气冷凝后干体积组分来计算变换率, 变换率用 x 表示:

$$x = \frac{V_{CO} - V_{CO'}}{V_{CO}(100 + V_{CO'})} \times 100^{[16]} \quad (1)$$

式中: x ——CO 变换率, %; V_{CO} ——黄磷尾气(干气)中 CO 含量, %; $V_{CO'}$ ——变换气(干气)中 CO 含量, %。

根据变换后合成气要求, $V_{O_2} : V_{H_2} = 2 : 1$, 利用式(1)经过计算得到, 反应后的 CO 为 19%, H₂ 为 38%, CO₂ 为 42%。

1.1.2 反应热量计算

变换器中气体按绝热反应, 温度上升。

$$\text{变换量} = \left[\frac{(9 \times \text{蒸气比} + 7) \Delta t}{164} - 32 \right] \times 5.9^{[17]}$$

式中: Δt ——温度变化量, °C

1.2 方案 1

黄磷尾气全部通过变换炉, 流程示于图 1, 物料衡算结果列于表 2

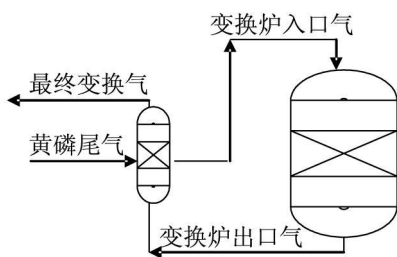


图1 黄磷尾气全部通过变换炉流程示意图

Fig.1 Sketch of the entire yellow phosphorus off-gas shift

表 1 黄磷尾气组成

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

表 2 黄磷尾气全通过变换炉物料衡算结果

Tab 2 Material accounting result of the entire yellow phosphorus off-gas shift

组分 / %	黄磷尾气	变换炉入口气	变换炉出口气	最终变换气
CO	89.09	89.09	19	19
CO ₂	0	0	42	42
O ₂	0.73	0.73	0.5	0.5
H ₂	9.88	9.88	38	38
CH ₄	0.01	0.01	0	0
N ₂	0.29	0.29	0.5	0.5
Σ	100	100	100	100
流量 / (Nm ³ ·h ⁻¹)	25	25	41.5	41.5

为保证最终变换气符合制甲醇的混和气需要, 最终变换气的组成为理论上制甲醇的合成气需要的气体组成, 由计算而来。净化黄磷尾气全部通过变换炉, 变换率为 66.11%。变换器中温度升高 340 °C。理论上, 温度升高 100 °C 以上, 就应将催化剂床层分层, 最高一般将催化剂床层分 3 层, 而温度升高 340 °C, 即不能满足催化剂的温度需要。

1.2 方案 2

一部分黄磷尾气旁路通过, 一部分黄磷尾气通过变换炉, 反应后变换气与黄磷尾气混合, 流程示于图 2 物料热衡算结果见表 3

为使最终变换气符合制甲醇的需要, 参加变换反应的净化黄磷尾气经过计算如表 3 所示。

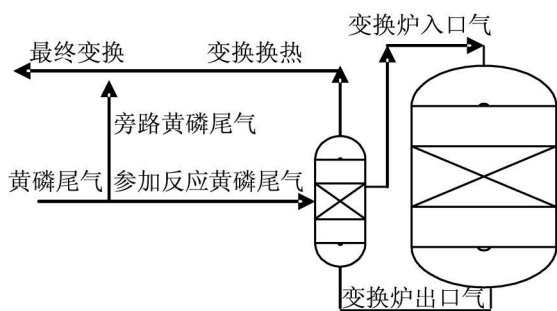


图2 部分黄磷尾气通过变换炉流程示意图

Fig.2 Sketch of the part yellow phosphorus off-gas shift

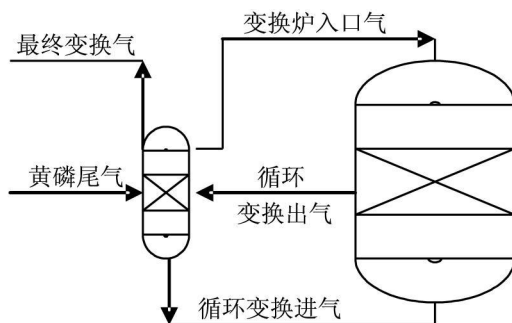


图3 半循环通过变换炉流程示意图

Fig.3 Sketch of the part cyclic yellow phosphorus off-gas shift

表 3 部分净化黄磷尾气通过变换炉物料衡算结果

Tab 3 Material accounting of the part yellow phosphorus off-gas shift

组分 %	净化后尾气	反应气	变换炉入口气	变换炉出口气	变换换热气	旁路净化尾气	最终变换气
CO	89.09	89.09	89.09	8.9	8.9	89.09	19
CO ₂	0	0	0	48.05	48.05	0	42
O ₂	0.73	0.73	0.73	0.47	0.47	0.73	0.5
H ₂	9.88	9.88	9.88	42	42	9.88	38
CH ₄	0.01	0.01	0.01	0	0	0	0
N ₂	0.29	0.29	0.29	0.53	0.53	0.29	0.5
Σ	100	100	100	100	100	100	100
流量 / (Nm ³ ·h ⁻¹)	25	20	20	34.72	34.72	5	39.72

经过计算,部分变换的变换率为 82.64%。变换器中温度升高 386℃。理论上,仍不能满足催化剂的活性温度需要。

1.3 方案 3

一半黄磷尾气变换后(称循环气)与未变换黄磷尾气混合,在同时进入变换炉变换,流程示于图 3 热量衡算结果见表 4

表 4 半循环通过变换炉物料衡算结果

Tab 4 Material accounting of the part cyclic yellow phosphorus off-gas shift

组分 %	净化后尾气	循环变换进气	循环变换出气	变换炉入口气	最终变换气
CO	89.09	89.09	60	74	19
CO ₂	0	0	19	9.85	42
O ₂	0.73	0.73	0.65	0.68	0.5
H ₂	9.88	9.88	20	15.13	38
CH ₄	0.01	0.01	0	0	0
N ₂	0.29	0.29	0.35	0.32	0.5
Σ	100	100	100	100	100
流量 / (Nm ³ ·h ⁻¹)	25	12.5	13.47	25.97	42.18

经过计算,半循环变换的变换率分别为 20.37%, 62.46%。变换器中温度平均升高 232℃。理论上能满足催化剂的活性温度需要。

2 3种方案的比较

对于方案 1、2 直接采用高变换率会造成全程变换过程因放热过多,温度控制困难,催化剂在高温下

失去活性; 采用配气方式时由于黄磷尾气中 CO 含量波动较大, 通过配气副线和配气单元调整 H_2/CO 比工艺复杂, 成本高, 调整难度大, 实际工业应用难以实现; 同时这种方法操作单元多, 工艺流程长, 操作费用高, 控制困难。

采用方案 3 的方法, 利用循环气移走部分热量, 使放出的热量不致过分集中, 减少烧结催化剂的可能性。通过计算得到, 半循环的两次变换率并不相等, 应通过试验, 找到一个合适的循环气量。

3 净化黄磷尾气中试运行

3.1 工艺流程

经过计算分析, 黄磷尾气部分变换制甲醇合成气, 中试装置采用中温变换工艺, 设计处理气量 $40\text{ m}^3/\text{h}$ 流程图如图 4

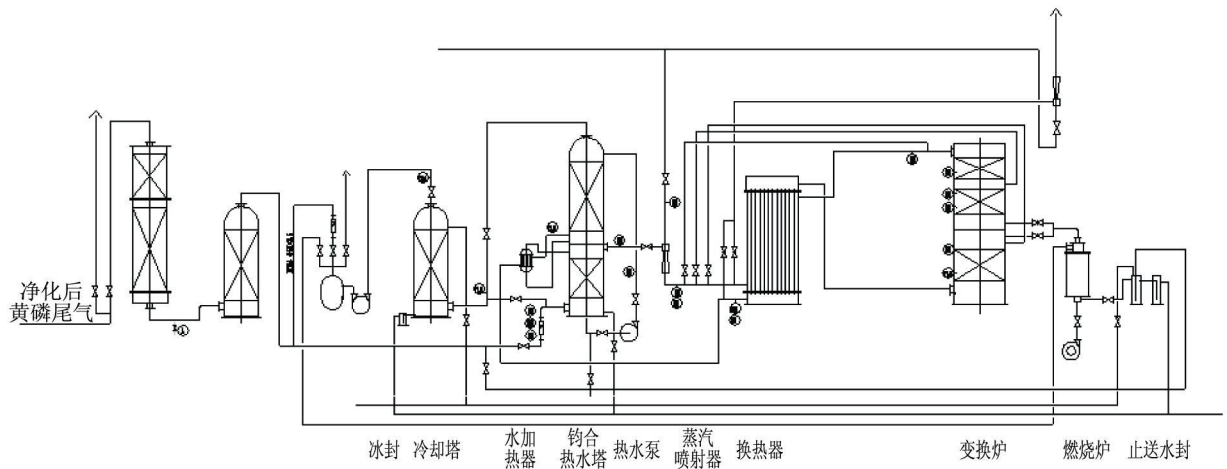


图4 净化黄磷尾气部分变换中试流程图

Fig.4 Pilot-scale flow chart for the partial conversion of purified yellow phosphorus off-gas

3.2 连续运行试验结果

为试验部分循环变换的可行性, 在原料气量 $30\text{ Nm}^3/\text{h}$, 循环气量 $20\text{ Nm}^3/\text{h}$ 催化剂床层平均温度 $350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下中试变换装置连续运行 130h, 合成气中 CO , CO_2 , H_2 的体积分数如图 5 所示。

H_2 含量范围在 $40.56\% \sim 46.48\%$ 之间, 平均 43.38% ; CO 含量范围在 $14.48\% \sim 22.04\%$ 之间, 平均 18.33% ; CO_2 含量范围在 $35.76\% \sim 41.97\%$ 之间, 平均 38.26% ; H_2/CO 比范围为 $1.87\sim 3.40$ 平均 2.62

4 结论

采用部分循环进气方式, 可以使得含高 CO 的净化黄磷尾气经部分变换后可以得到浓度、含量稳定的甲醇合成气, 得到了可靠的含 CO 高浓度黄磷尾气部分变换工艺。

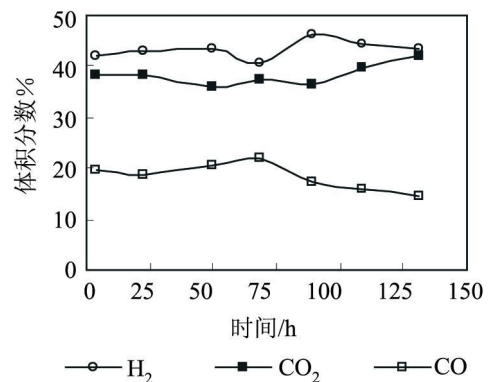


图5 连续运行时出口合成气组成
Fig.5 Composition of outlet synthesis gas under the consecutive running conditions

(下转第 94 页)

解项目归集费用. 具体包括: 会计科目设置、正确归集和分配各种费用、培养费用核算程序和公式、培养费用核算的账务处理设计及核算软件基本要求、按学生培养周期归集考核培养费用的管理系统设计思路等五个方面.

3 结论

挣得值在高校预算管理中的运用, 能够建立教学业务预算费用、课时津贴预算费用与教学工作量“学时”或“课时”的可量化关系, 以及资助学生预算费用与资助学生数的可量化关系, 通过预算和费用来衡量教学的进度和资助学生的进度, 达到控制预算执行的目的, 为实现学校全面预算管理、推行教育经费运用的绩效考核打好坚实的基础.

参考文献:

- [1] 孙慧, 毕星. 项目成本管理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 171-177
- [2] 赵中建, 范先佐. 教育财务与成本管理 [M]. 华东师范大学出版社, 2004: 68-69
- [3] 丁乐群, 张博. 基于挣得值法改进的“三控制”分析方法研究 [J]. 煤炭经济研究, 2006(11): 56
- [4] 张立, 姬升良, 侯卫, 唐俊勇. 挣值法在项目进度控制中的应用研究 [J]. 沈阳大学学报, 2006, 18(1): 30
- [5] 鲍学英, 赵延龙. 挣得值分析法在工程管理中的应用研究 [J]. 兰州交通大学学报, 2004, 23(4): 26

(上接第 73 页)

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, 790
- [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, 39.
- [7] Ning P, Wang X. Purifying Yellow Phosphorus Tail Gas by Catalytic Oxidation [M]. Kurashiki Japan Proceedings of JSPS - MOE Core University Program on Urban Environmental Oct 2-5 2002: 68
- [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] 宁平, 潘克昌, 谢有畅, 等. 黄磷尾气催化氧化净化的方法 [P]. 中国: ZL02113667. X, 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
- [11] 房鼎业, 应卫勇, 骆光亮. 甲醇系列产品及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1993: 9-18
- [12] 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
- [13] 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
- [14] 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.
- [15] 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
- [16] 黄德明. 合成氨生产工艺学 [M]. 中国石化出版社, 1989: 273-301.
- [17] 姜圣阶. 合成氨工学 [M]. 石油化学工业出版社, 1978: 249-305.
- [18] 张建宇. 一氧化碳变换催化剂的特性与选用 [J]. 化工催化剂及甲醇技术, 2001, (5): 1-6
- [19] 蔡启瑞. 碳一化学中的催化作用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [20] 一氧化碳变换工艺及反应器 [J]. 气体净化, 2005, 5(3): 30-33
- [21] 杨永宏, 李柳琼, 顾大钧, 等. 磷石膏属性调查及控制研究 [J]. 昆明理工大学学报: 理工版, 2006, 31(6): 76-78