

LB型中温变换催化剂本征动力学研究

张力峰¹ 李建伟^{2*} 陈标华²

(1. 北京燕山石油化工股份有限公司化学品事业部, 北京 102500;

2. 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

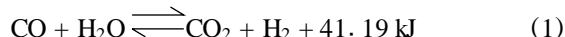
摘要: 在 3 MPa, 598 ~ 728 K 和反应器入口气体组成 (摩尔分数) CO 0.066 ~ 0.139, CO₂ 0.041 ~ 0.1, H₂ 0.262 ~ 0.457, H₂O 0.217 ~ 0.386, N₂ 0.077 ~ 0.271, 余为 CH₄ 条件下, 采用微型等温积分反应器, 对低汽/气摩尔比 LB 型一氧化碳中温变换催化剂的本征反应特性进行了实验研究。以复合型法对实验数据进行非线性参数估值, 建立了能良好吻合实验数据的幂函数型 LB 中温变换催化剂加压本征动力学模型。工业检验结果进一步表明, 该动力学模型的应用是安全和可靠的。

关键词: 动力学; 中温变换催化剂; 一氧化碳变换

中图分类号: TQ032.41

引言

一氧化碳变换反应的主要目的是将含碳原料 (煤、液态烃或气态烃等) 制取的合成气中有害或过量的 CO 转化为易于脱除的 CO₂, 同时获取氢气。这一过程被广泛应用于合成氨、合成甲醇、石油炼制和其它制氢工业^[1-2], 由于变换催化剂对目的反应具有良好的选择性, 一般认为仅考虑下列单一反应就可满足实际的需要^[3]。



近 30 年来, 国内外学者对 CO 变换常压动力学进行了大量研究, 尽管仍存在争议, 但多数学者倾向于采用幂函数型动力学方程^[1-2, 4-6]。而对于加压动力学的研究, 可见的文献报道不仅结果分散, 而且动力学形式也差异较大。因此, 有必要对加压变换动力学做进一步的研究。

此外, 随石油化工和煤气化技术的发展, 开发低汽/气摩尔比、抗 F-T 副反应能力强的变换催化剂的研究, 引起了工业界的广泛重视^[7-9], 而 LB 型变换催化剂就是其中的一种, 该催化剂具有低汽/气比操作、低温活性好、选择性高和寿命长等优点, 但其本征动力学的研究仍未见报道。

本文将在较大的反应条件变化范围内, 对 LB 型变换催化剂的加压本征动力学特性进行系统的实验研究, 利用非线性优化方法处理所得实验数据, 最终建立起适宜于工业应用的幂函数型本征动力学方程, 为催化剂的进一步开发、反应器设计和分析提供基础工具。

1 动力学实验

1.1 实验装置

本征动力学实验采用等温微型积分反应器 (内径 4 mm), 流程如图 1 所示。预先配制好的钢瓶原料气经减压调至 3 MPa 后, 依次进入脱氧管和干燥管, 与汽化炉来的水蒸气混合后, 在电加热保温下进入反应器, 藉催化剂作用发生一氧化碳变换反应。反应后的气体经冷凝器和气、液分离器后, 不凝性气体进入计量和色谱分析系统, 冷凝水则定期放入收集器中, 以备检测。

床层温度由 YCC-1261 型多路电脑温度控制仪自动控制, 恒温时, 床层温度波动在 ± 0.5 以内。反应前、后的气体组成均由双气路 SP-3202A 气相色谱仪 TCD 检测器测定, 并以外标法定量, 色谱分析结果由色谱工作站自动处理。干气流量由皂沫流量计测定。

1.2 实验条件

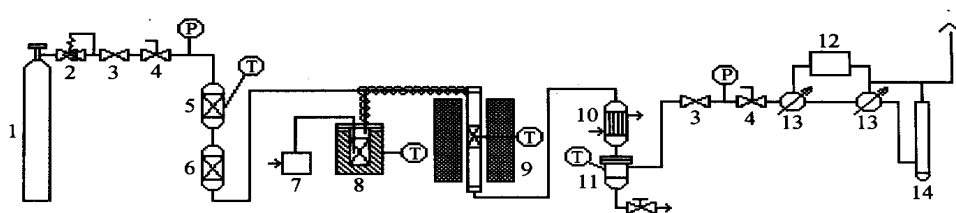
1.2.1 催化剂的升温还原与老化 本文的目的主要是研究 LB 型中温变换催化剂相对活性稳定期内

收稿日期: 2003-07-11

第一作者: 男, 1962 年生, 高级工程师

* 通讯联系人

E-mail: lijw@mail.buct.edu.cn

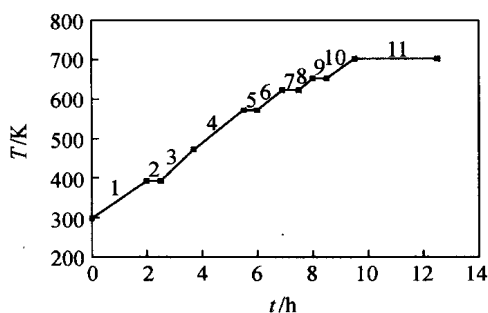


1. 原料气钢瓶; 2. 压力调节器; 3. 稳压阀; 4. 流量调节阀; 5. 脱氧管; 6. 干燥管; 7. 微量液体泵; 8. 汽化炉; 9. 反应器; 10. 冷凝器; 11. 气、液分离器; 12. 气相色谱仪; 13. 三通阀; 14. 皂沫流量计; P. 测压点; T. 测温点

图 1 LB 中温变换催化剂本征动力学实验流程图

Fig. 1 Schematic diagram of intrinsic kinetics for water gas shift reaction over LB catalyst

催化反应的本征动力学特性,在正式测定前,首先进行升温、还原和老化处理,将催化剂的主活性组分由氧化态转化为可起催化作用的还原态,并使其进入活性相对稳定期。经评选确定的升温还原条件和过程示于图 2 中。



还原压力为 0.45 ~ 0.55 MPa。

阶段 1~3 采用高纯 N_2 作为流体介质,流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;

阶段 4~5 采用摩尔分数为 5% 的 H_2 (其余为 N_2 干基) 作为还原介质,干气流量为 $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,汽-气摩尔比为 1.0;其余阶段的升温还原介质同阶段 4~5,但干气流量调至 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,汽-气摩尔比仍为 1.0。

图 2 LB 中温变换催化剂升温还原曲线

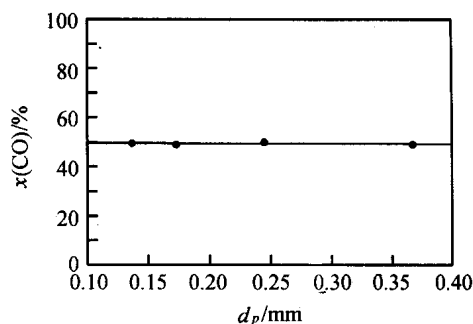
Fig. 2 Reducing procedure for LB catalyst

老化过程是在较高温度和正常变换气流条件下,通过预反应的方式进行。在此期间,定期检测反应器出口气体组成,当出口气体主反应组分 CO 相邻间隔浓度测定值的相对偏差 $< 3\%$ 时,结束老化过程,此时催化剂已处于相对活性稳定期内,即可进行预备实验或动力学数据的测定工作(本文实验催化剂的老化温度约为 703 K,总老化时间为 62 h)。

1.2.2 内、外扩散影响的消除 内扩散检验采用变粒度的方式进行,结果如图 3 所示。外扩散检验采用不同催化剂装量下的变空速实验进行,结果如图 4 所示。

本文动力学实验选用粒度为 0.245 mm 的细粉

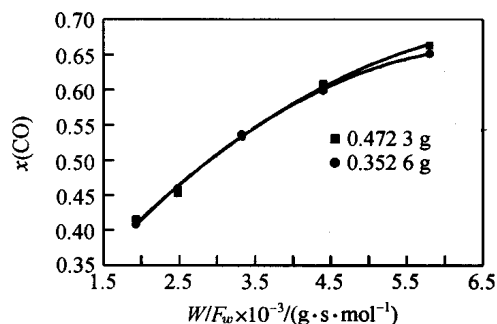
催化剂,实验最小空速控制在 $2.326 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ (相当于 $W/F_w = 4.3 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$) 以上。由图 3 和图 4 可见,在此条件下,可完全消除内外扩散的影响,保证实验在化学动力学控制范围内进行。



检验条件:反应器入口干气摩尔分数 H_2 0.579 1, N_2 0.117 6, CO 0.175 4, CO_2 0.127 9;反应器入口汽-气摩尔比为 0.482 4;测试温度 703 K

图 3 内扩散检验

Fig. 3 Internal diffusion test of LB catalyst particles



检验条件:反应器入口干气摩尔分数 H_2 0.579 1, N_2 0.117 6, CO 0.175 4, CO_2 0.127 9;反应器入口汽-气摩尔比为 0.55;测试温度 703 K

图 4 外扩散检验

Fig. 4 External diffusion test of LB catalyst particles

1.2.3 动力学实验条件 根据工业 LB 中温变换

催化剂使用条件和本征动力学的实验要求,以及本文实验装置的性能所确定的本征动力学实验条件如表 1 所示。

表 1 LB 型变换催化剂本征动力学测试条件

Table 1 Experimental conditions of LB catalyst kinetic test

气体组成	摩尔分数	温度/ K	压力/ MPa
CO	0.066 ~ 0.139	598 ~ 728	3
CO ₂	0.041 ~ 0.1		
H ₂	0.262 ~ 0.457		
H ₂ O	0.217 ~ 0.386		
N ₂	0.077 ~ 0.271		
余为 CH ₄			

表 2 LB 中温变换催化剂本征动力学实验数据

Fig. 2 Experimental kinetic data of water-gas shift over LB catalyst

	T/ K	$F_w/ (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1})$	$y_i(\text{CO})$	$y_i(\text{H}_2\text{O})$	$y_i(\text{CO}_2)$	$y_i(\text{H}_2)$	$y_o(\text{CO})$	n	$x(\text{CO})$
1	705.0	0.7675	0.1391	0.2171	0.0948	0.4576	0.0809	0.2773	0.4184
2	599.0	0.6203	0.1300	0.2687	0.0886	0.4275	0.1117	0.3674	0.1408
3	664.2	0.6239	0.1207	0.3205	0.0823	0.3972	0.0627	0.4717	0.4805
4	674.3	0.7103	0.1193	0.3285	0.0813	0.3925	0.0625	0.4892	0.4761
5	599.0	0.6469	0.0643	0.3607	0.0889	0.3547	0.0542	0.5642	0.1571
6	648.4	0.6905	0.0618	0.3862	0.0854	0.3406	0.0397	0.6292	0.3576
7	697.7	0.6048	0.0673	0.3307	0.0931	0.3714	0.0282	0.4941	0.5810
8	728.1	0.5897	0.0722	0.2827	0.0998	0.3980	0.0361	0.3941	0.5000
9	674.1	0.6884	0.0661	0.3431	0.0914	0.3645	0.0341	0.5223	0.4841
10	693.9	0.6872	0.0664	0.3395	0.0919	0.3665	0.0310	0.5140	0.5331
11	652.2	0.7104	0.0848	0.2958	0.0744	0.2622	0.0532	0.4201	0.3726
12	612.9	0.6684	0.1064	0.2593	0.0406	0.3588	0.0791	0.3501	0.2579

备注:此处的下标 i 和 o 分别表示反应器入口和出口。

2 数据处理

2.1 本征动力学模型的建立与参数估计

为便于工程设计的应用,本征动力学方程采用幂函数

$$R(\text{CO}) = k_o e^{-\frac{E}{RT}} y^a(\text{CO}) y^b(\text{CO}_2) y^c(\text{H}_2) \cdot y^d(\text{H}_2\text{O}) (1 -) \quad (2)$$

其中

$$= \frac{y(\text{H}_2) y(\text{CO}_2)}{k_p y(\text{CO}) y(\text{H}_2\text{O})} \quad (3)$$

平衡常数选用文献[10]给出的形式

$$\lg k_p = \frac{2189.45}{T} - 0.158666 \lg T + 0.78488 \times$$

1.3 动力学实验

根据所确定的本征动力学实验条件,按正交设计法安排各个实验点。对每一个实验点,当反应体系满足其设定要求后,为确保实验条件的稳定性,反应系统在该条件下进一步稳定 1.5 ~ 2 h,然后再进行动力学数据的测定工作。

同样地,为确保动力学实验是在催化剂的相对活性稳定期内进行的,在动力学数据测定期间,定期在同一条件下反复检测催化剂的活性,反应器出口处主要反应组分 CO 浓度的相对偏差不得大于 5 %。

最终获取的 LB 中温变换催化剂的本征动力学数据列于表 2 中。

$$10^{-3} T - 2.1221 \times 10^{-7} T^2 + 2.6055 \times 10^{-11} T^3 - 2.16795 \quad (4)$$

由于动力学实验在消除了内、外扩散影响和高空速、高管径/粒径比条件下进行,实验所用的微型积分反应器可按照理想置换反应器处理。根据反应速率的定义和变换物系的基本物料衡算关系,对主反应组分 CO 进行微分衡算可得

$$\frac{dy(\text{CO})}{dW} = - \frac{R(\text{CO})}{F_w} = - \frac{1}{F_w} k_o e^{-\frac{E}{RT}} y^a(\text{CO}) \cdot y^b(\text{CO}_2) y^c(\text{H}_2) y^d(\text{H}_2\text{O}) (1 -) \quad (5)$$

方程(5)和反应器入口条件就组成了一阶常微分方程组的初值问题,只要给定动力学模型参数的初值,就可由相应的数值方法求得反应器出口的物

料组成。然后,利用反应器出口组分浓度实验值与计算值之间的偏差信息,以适当的方法对模型参数进行优化,就可获得动力学参数的估计值。本文选用变步长 Merson 法积分式(5),参数优化过程采用复合型法进行,估值所用的目标函数

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^M (y(\text{O}, \text{CO}) - y(\text{C}, \text{CO}))^2 \quad (6)$$

获得模型参数为: $k_o = 7.712 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $E = 70356 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $a = 0.8651$, $b = -0.5$, $c = -0.0925$, $d = 0.075$ 。因而, LB 型 CO 中温变换催化剂在 3 MPa 压力下的本征动力学方程可表示为

$$R(\text{CO}) = 7.712 \times 10^4 \exp\left(-\frac{70356}{RT}\right) y^{0.8651}(\text{CO}) \cdot y^{0.075}(\text{H}_2\text{O}) y^{-0.5}(\text{CO}_2) y^{-0.0925}(\text{H}_2) (1 -) \quad (7)$$

2.2 动力学模型的适定性检验

利用 F 统计、复相关指数,以及反应器出口处 CO 浓度模型预测值与实验值相对偏差相结合的方式,对估值模型(7)的适定性进行严格的检验。结果分别示于图 5 和图 6 中。

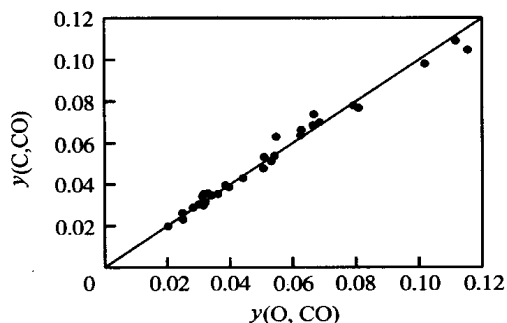


图 5 反应器出口 CO 摩尔分数的模型预测值与实验值之间的比较

Fig. 5 Comparison between predicted and experimental values of mole fractions of CO at the reactor outlet

由图 5、6 可见,模型(7)预测的反应器出口处反应物 CO 摩尔分数较好地吻合了实测值,相对偏差大部分在 5% 以内,且对应的模型参数均符合相应的物理-化学准则和满足秩和检验的要求,这说明模型(7)在统计学意义上能正确反映实验结果。且其复相关指数 $R^2 = 0.9949 > 0.9$; F 统计量 $F(26, 6) = 690.5 \gg 10 F_{0.05}(26, 6) = 24.7$ 。因此,模型(7)无论从局部还是从整体上来看都是高度显著和可信的。

此外,动力学实验是在比较低的汽-气摩尔比条件下进行的(汽-气摩尔比为 0.28 ~ 0.6),且大部分集中在 0.42 ~ 0.5 范围内;同时,实验过程中未检测到其它副产物的生成(如 CH_4 及其它多碳物质等)。

这说明 LB 型催化剂对一氧化碳变换反应具有比较高的选择性,且适宜于在低汽-气摩尔比条件下操作,这对于降低变换工段的蒸汽消耗和提高企业效益是大有好处的。

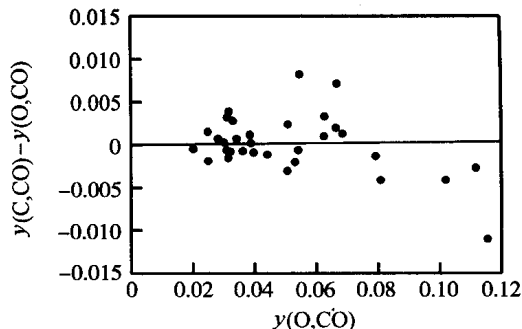


图 6 反应器出口 CO 摩尔分数的模型预测值与实验值之间的残差分布

Fig. 6 Residual distribution between predicted and experimental values of mole fractions of CO at the reactor outlet

2.3 动力学模型的工业应用检验

由于动力学模型的获得是基于对催化过程的认识和对实验数据的搜索、选优得来的,所建立的模型能否满足反应器设计和工业应用的要求,仍需进一步的验证^[11]。本文采用模型预测结果与工业中试数据直接对比的方式,对估值模型(7)的实用性做进一步的判识。

2.3.1 变换反应器性能模拟方法 以煤或烃类为原料的制气过程,由于一氧化碳含量不是很高,且 3 MPa 加压变换操作空速较高 ($2500 \sim 2800 \text{ h}^{-1}$),因此,这里的变换反应器性能分析采用一维拟均相数学模型进行,积分过程采用变步长 Merson 法。单颗粒催化剂效率因子的计算基于等比外表面等效当量球的方式进行,寻优过程采用正交配置的方法进行。

2.3.2 变换反应器性能模拟条件 (1) 反应器结构参数:反应器内径 3.3 m,催化剂装填高度 2.23 m; (2) 反应器入口条件:流量 $9739 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$,温度 661.1 K,压力 3 MPa,气体组成 $\text{CO} 0.0767$, $\text{H}_2\text{O} 0.3096$, $\text{CO}_2 0.0576$, $\text{H}_2 0.3402$, $\text{N}_2 0.2019$, $\text{CH}_4 0.0115$; (3) 反应器出口生产数据:流量 $9739 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$,温度 718.2 K,压力 2.98 MPa,气体组成 $\text{CO} 0.0267$, $\text{H}_2\text{O} 0.2595$, $\text{CO}_2 0.1076$, $\text{H}_2 0.3902$, $\text{N}_2 0.2019$, $\text{CH}_4 0.0115$ 。

2.3.3 模拟结果与讨论 模拟结果如表 3 所示。

表 3 变换反应器性能分析结果

Table 3 Modeling results of the water-gas shift reactor

z/m	T/K	$y(\text{CO})$	$y(\text{H}_2\text{O})$	$y(\text{CO}_2)$	$y(\text{H}_2)$
0.00	661.2	0.0767	0.3096	0.0576	0.3402
0.22	669.9	0.0695	0.3030	0.0652	0.3485
0.45	678.4	0.0623	0.2958	0.0723	0.3556
0.67	686.6	0.0554	0.2889	0.0792	0.3626
0.89	694.2	0.0489	0.2824	0.0857	0.3690
1.12	700.9	0.0431	0.2766	0.0915	0.3748
1.34	706.6	0.0382	0.2716	0.0965	0.3798
1.56	711.3	0.0341	0.2676	0.1005	0.3838
1.78	715.0	0.0310	0.2644	0.1037	0.3870
2.01	717.7	0.0286	0.2621	0.1060	0.3893
2.23	720.7	0.0275	0.2604	0.1077	0.3910

由此可见,模拟结果与中试结果完全吻合,其中反应器出口气体温度的相对偏差为 $(447.5 \sim 445) \text{ K} / 445 \text{ K} \times 100\% = 0.7\%$, CO 偏差为 $(0.0275 - 0.0267) / 0.0267 \times 100\% = 3.0\%$ 。这些结果说明,所建立的 LB 加压变换本征动力学方程是适宜的,将其作为 LB 变换反应器性能模拟的基础动力学模型是安全和可靠的。

3 结论

(1) 在 3 MPa 压力下, LB 型中温变换催化剂的本征动力学方程

$$R_{\text{CO}} = 7.712 \times 10^4 \exp \left(- \frac{70356}{RT} \right) y^{0.8651} (\text{CO}) y^{0.075} (\text{H}_2\text{O}) y^{-0.5} (\text{CO}_2) y^{-0.0925} (\text{H}_2) (1 -)$$

统计检验结果和工业数据检验均表明,所建立的动力学模型是高度显著的,是可信的。

(2) LB 中温变换催化剂在低汽-气摩尔比下具有比较高的活性,这有利于降低变换工段的蒸汽消耗。因而,建议推广使用该新型低汽-气摩尔比变换催化剂。

符 号 说 明

a, b, c 和 d ——分别为 CO, CO₂, H₂ 和 H₂O 的反应级数

E ——活化能 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

F_w ——气体流量, $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$

k_o ——频率系数, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

k_p ——平衡常数, 无量纲

m ——实验次数

n ——汽-气摩尔比, 无量纲

$R(\text{CO})$ ——CO 反应速率, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

R ——通用气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T ——反应温度, K

t ——时间, h

$X(\text{CO})$ ——CO 变换率

y_i ——组分 i 的摩尔分数, i 为 CO, CO₂, H₂ 和 H₂O

z ——反应器轴向位置坐标, m

W ——催化剂质量, g

——虚拟平衡常数与平衡常数之比, 无量纲

下角标

i ——表示反应器入口, 测定值

o ——表示反应器出口, 测定值

c ——表示反应器出口, 计算值

参 考 文 献

- [1] 崔波, 张青瑞, 曹长青, 等. B117 催化剂上一氧化碳中温变换的本征动力学[J]. 高校化学工程学报, 1997, 11(1): 55 - 61
- [2] 曾乐, 刘庆. B108 型中温变换催化剂本征动力学研究[J]. 化肥与催化, 1988(1): 1 - 6
- [3] 陈五平. 无机化工工艺学(一)合成氨[M]. 北京: 化学工业出版社, 1981, 19, 142 - 149.
- [4] Keiski R L, Salmi T, Pohjola V J. Development and verification of a simulation model for a nonisothermal water-gas shift reactor[J]. Chem Eng J, 1992, 48: 17 - 29
- [5] Salmi T, Lindfors L E, Bostrom S. Modelling of the high temperature water gas shift reaction with stationary and transient experiments[J]. Chem Eng Sci, 1986, 41(4): 929 - 936
- [6] Bohlbro H. An investigation on the kinetics of the conversion of carbon monoxide with water vapor over iron oxide based catalysts [M]. 2nd edition. Copenhagen: Gjellerup, 1969
- [7] 赵志利, 何观伟, 霍尚义. 高温变换催化剂的发展方向[J]. 工业催化, 1998(2): 30 - 34
- [8] Ahmed S, Gupta K P. A supported catalyst for shift reaction[J]. Res Ind, 1989, 34(4): 277 - 280
- [9] Andreev A, Lyubenov S, Idakiev V, et al. An improved medium-temperature catalyst for the water gas shift reaction[J]. Izv Khim, 1987, 20(3): 440 - 443
- [10] 张成芳. 合成氨工艺与节能[M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1988, 79
- [11] 蒋小川, 李建伟, 李成岳. C302 铜基催化剂上甲醇合成的动力学研究[J]. 催化学报, 2000, 21(6): 556 - 560

(下转第 14 页)

Separation and recovery of naphthenic acids from crude oil with high TAN

Qi Liang^{1,2} Ren Xiao-guang² Song Yong-ji² Ren Shao-mei²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: A new technique for extraction of NA from crude oil with high TAN was proposed. Petroleum acids in crude oil with high total acid number were extracted by a complex solvent. Optimum constituents of the complex solvent are A 5 %, B 8 %, C 40 % and D 0.5 % ~ 1 % by weight, and optimum ratio of solvent to oil is 0.15. The results indicate that more than 80 % of the petroleum acids is removed, the purity of NA is high enough to be used in industry and the process has no environmental pollution because all of the solvent are recovered and reused in the unit.

Key words: crude oil; naphthenic acid; petroleum acid; extraction

(责任编辑 云志学)

(上接第 10 页)

Intrinsic kinetics of LB catalyst for water-gas shift reaction

Zhang Li-feng¹ Li Jian-wei² Chen Biao-hua²

(1. Yanshan Petrochemical Corporation, Beijing 102500; 2. The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The intrinsic kinetic experiments of water-gas shift reaction over a domestic catalyst of LB type were carried out in an integral micro-reactor under following conditions: 3 MPa, 598 ~ 728 K, and feed gas composition (mole fraction) CO 0.066 ~ 0.139, CO₂ 0.041 ~ 0.1, H₂ 0.262 ~ 0.457, H₂O 0.217 ~ 0.386 and N₂ 0.077 ~ 0.271. A kinetic model of power-law type was developed, and the kinetic model parameters were estimated by means of complex method. The results of statistical and industrial application tests show that this model is high acceptable and reliable.

Key words: kinetics; high temperature shift catalyst; carbon monoxide shift reaction

(责任编辑 云志学)