

研究与开发

焦炉气制甲烷的新型催化剂及其应用工艺

贺安平, 杜 勇, 申亚平

(天一科技股份有限公司泸州分公司, 四川 泸州 646300)

摘 要:介绍了一种用于焦炉气回收制甲烷的新型催化剂,模拟工业条件的测试实验数据显示,该新型催化剂具有高活性、良好的耐热性和抗结炭性,适用于焦炉气或煤制气制合成甲烷的工艺。根据该催化剂性能提出2种新型工艺流程:一是以焦炉气为原料,设置两段绝热催化反应加变压吸附系统的工艺,以制取天然气和纯氢产品;二是在焦炉气中添加煤气或富含碳氧化物的工业尾气,设置三段催化反应工艺制取天然气。

关键词:焦炉气;催化剂;甲烷化;天然气

中图分类号:TQ 426

文献标识码:A

文章编号:1671-9905(2011)07-0001-04

天然气是一种便利、清洁、相对廉价的民用燃气和城市公交系统燃料,相对于煤炭、液化气和电能,天然气具有不可替代的市场优势。近年来,随着中国经济的高速发展,国内对天然气的需求持续强劲增长,至2015年,国内天然气产量和市场用量之间的缺口将达30%左右,可见天然气将是一种长期紧缺的能源产品。

中国是一个焦炭产能大国,焦炉气作为焦炭行业的工业排放废气,产量大,除有一部分焦炉气通过制甲醇、制氢等技术进行了回收利用,仍有大量焦炉气被作为废气排放。将焦炉气转化为天然气等产品加以回收利用,既符合节能减排的政策要求,又能产生一定的经济效益,是一种符合低碳绿色经济模式的技术。焦炉气回收制取天然气是一条对比优势明显、具有市场前景的技术路线^[1-2]。

天科股份公司在焦炉气制甲醇、制氢等方面具有领先的技术优势,现已开发了一种焦炉气制甲烷的新型催化剂及相关工艺技术,在本文中将对此项目的部分工作情况做一简要介绍。

1 实验部分

1.1 实验仪器设备

CD4×1TS 多功能催化剂成型机,小型滚筒球磨机,CX101-2EB 型烘箱,SK2-5-12 型马弗炉。在生产线上进行了放大制样,此处不再赘述。

精密 PH 值测试仪,理学 RA 型 X 射线衍射仪,SSA-4000 型比表面测试仪,878G 型高频红外碳硫仪,78-1 型拉力强度试验机。

催化剂活性测试装置,SP-6800A 型和 SP-3420 型气相色谱仪。

1.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备催化剂样品。活性组分为镍,载体为氧化铝,用挤条法制备载体(Φ4~6mm 条状),催化剂中加入了稀土、助剂等提高耐热性和抗结炭性能。制备所用的硝酸镍、氧化铝、稀土、碱土金属化合物、添加剂等均为工业原料。

1.3 活性测试

在活性测试装置上评价了原粒度催化剂的活性、耐热性和抗结炭性能,用气相色谱仪分析原料气和尾气的组成,TDX 填充柱分离,TCD 和 FID 检测器检测。测试流程可参考文献[2]。

2 试验结果

参照焦炉气的组成,配制了如下组成的原料气:CO 6.2%±0.3% (v),CO₂ 2.2%±0.2% (v),CH₄ 27.0%±1%,H₂ 56.0%±1%,余量 N₂。测试了原粒度催化剂的活性、耐热性、抗结炭性等性能,在测试催化剂的抗结炭性能的原料气中还添加了 2.5%±0.2% 的 C₂H₆。

2.1 催化剂的活性

2.1.1 温度的影响

作者简介:贺安平(1972-),主任工程师,长期从事催化剂技术工作
收稿日期:2011-04-07

温度对该型催化剂活性的影响如图 1 所示,数据见表 1。由于甲烷化反应是强放热反应,受热力学平衡的影响,转化率随催化剂层出口温度的上升而下降。

甲烷化反应^[3]:

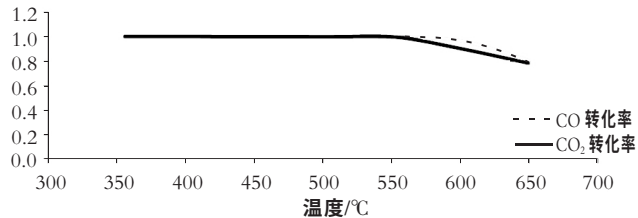
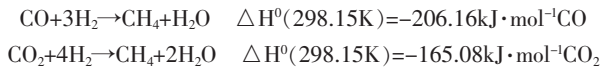


图 1 温度对 CO 和 CO₂ 转化率的影响

2.1.2 水碳比的影响

水是甲烷化反应的生成物,故水碳比增大,水含量增加则会导致平衡逆向移动,转化率下降,碳氧化物(CO,CO₂)残余量增加。但水能促进消炭反应,水碳比增大可强化抗结炭效果。

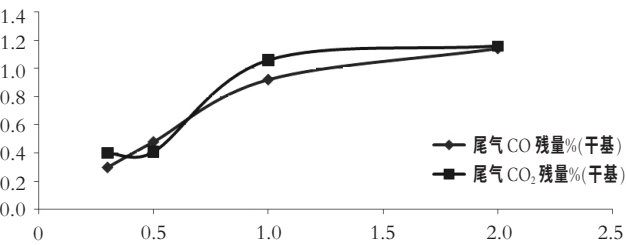


图 2 水碳比对转化效果的影响

表 1 温度、空速、水碳比等对催化剂的活性影响

编号	进口温度 /℃	出口温度 /℃	空速 /h ⁻¹	水碳比 /	压力 /MPa	尾气 CO 含量 % v 干基	尾气 CO ₂ 含量 % v 干基	CO 转化率 % m ol	CO ₂ 转化率 % m ol	CO 平衡温距 /℃
1	267	356	5000	0	2	0.00001	0.0001	99.99	99.99	-59
2	263	391	5000	0	2	0.00054	0.0001	99.99	99.99	-97
3	256	448	5000	0	2	0.00058	0.0001	99.9	99.9	-9
4	283	503	5000	0	2	0.0078	0.0116	99.9	99.6	-9
5	302	552	5000	0	2	0.0194	0.0139	99.7	99.5	4
6	388	600	5000	0	2	0.28	0.27	96.7	90.1	-3
7	324	649	5000	0	2	1.54	0.60	80.5	78.4	-31
8	253	649	7000	0	2	1.55	0.60	80.0	78.0	-29
9	252	651	10000	0	2	1.74	0.64	77.7	78.1	-27
10	256	644	15000	0	2	0.72	0.34	91.2	88.8	8
11	340	653	5000	0.1	2	1.28	0.56	84.5	76.6	-11
12	273	564	5000	0.3	2	0.3	0.4	96.5	86.2	-15
13	251	581	5000	0.5	2	0.48	0.41	94.3	85.8	-6
14	280	574	5000	1.0	2	0.92	1.06	88.5	60.2	-20
15	274	563	5000	2.0	2	1.14	1.16	85.6	55.9	-7
16*	504	650	5000	0	2	1.36	0.78	84.0	72.4	-16
17*	641	700	5000	0	2	2.81	1.31	64.5	50.1	-15
18*	708	750	5000	0	2	4.29	1.26	43.0	50.0	-1

* 说明:编号 1~15 为催化剂装量 100mL 时所测数据,16~18 为催化剂装量为 20mL 时所测数据

2.1.3 不同温度、空速、水碳比等条件下催化剂的平衡温距

平衡温距/℃: Δ=出口温度-出口尾气组成所对应的平衡温度。具体数据见表 1。

2.2 催化剂的抗结碳性

采用模拟焦炉气组成的原料气,测试了催化剂抗积炭性能。进口 250~280℃,出口温度 550℃,在压力 2MPa(表)、空速 5000h⁻¹ 下,用该型催化剂经过近 72h 的连续运转,然后取出催化剂,分析催化剂中的含碳量,结果如表 2 所示。

表 2 催化剂样品的碳分析结果

	含碳量 C % (w t)	备注
未测试的空白样	0.1728	使用 878G 型高频红外碳硫仪分析
结炭试验 测试样(上部)	0.1169	
测试样(下部)	0.0694	

测试期间催化剂活性稳定,测试后卸出样品的碳分析结果表明,催化剂层无明显结炭发生,相对于测试前的空白样其含碳量还会下降,下部样品(出口段)比上部的含碳量更低;说明经过甲烷化反应后生成较多的水汽,能进一步促进消炭

反应,抗结炭试验的结果显示催化剂具有良好的抗结炭性能。

3 技术讨论

(1)该型催化剂采用了独有的制备工艺,催化剂具有孔容高、堆比重较轻($0.6\sim0.75\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)的特点,不仅可以减少反应炉中催化剂的装填重量,还可以显著改善内扩散效应,从而有利于提高中高温下甲烷化反应的宏观反应速度。从表 1 中催化剂的活性测试数据可以知道,该催化剂在 $500\sim700^{\circ}\text{C}$ 高温下运行时平衡温距较小,物料空速的大幅变化对该催化剂的反应性能影响较小,说明该型催化剂可以适应中小规模工业装置的工况波动。

(2)由于在该催化剂中添加了稀土、碱土金属尖晶石等抗结炭组分,增强了催化剂的固体碱性,减少易致结炭的酸性中心,增强对水的吸附能力,在催化剂表面易形成局部的高水汽浓度的微观反应环境,从而有利于消炭反应。稀土、碱土金属尖晶石等组分也有利于减缓活性组分镍晶粒的热迁移和载体的烧结,提高了催化剂耐热性。

(3)该型催化剂的活性较高,平衡温距较小,由表 1 可知,在出口温度 450°C 以下,可使焦炉气在反应后尾气中的残余碳氧化物含量 $<10\times10^{-6}$ 。根据该型催化剂的性能,我们针对焦炉气甲烷化回收技术提出了 2 种新的工艺流程配置:一是以焦炉气为原料,设置两段绝热催化反应加变压吸附的工艺,以制取天然气和纯氢产品。净化后的焦炉气依次通过两段甲烷化反应器,再通过变压吸附系统,先将 CH_4 和 $\text{H}_2\text{—N}_2$ 分离,得到含 $\text{CH}_4>90\%$ 的天然气,再将 H_2 和 N_2 分离,得到纯度 $>99.9\%$ 的氢气。水蒸汽有利于促进消炭反应,为提高催化剂的抗结炭效果,可以添加适量水蒸汽,或者让原料气以通过热水槽的形式带入适量水汽。

二是在焦炉气中添加煤气或富含碳氧化物的工业尾气,设置三段绝热催化反应工艺制取天然气。由于焦炉气中氢含量一般是过剩的,如果不打算制备纯氢,就可以通过添加富碳氧化物的煤气、煤制气或其它尾气,来平衡掉过剩的氢气,从而产出较多的天然气;此时反应负荷较大,需要设置三段绝热反应器。可以在一段之前添加煤

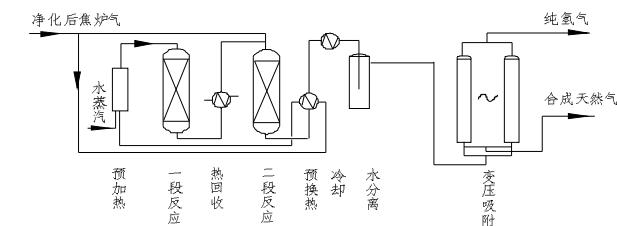


图 3 两段绝热催化反应加变压吸附工艺

表 3 两段绝热催化反应加变压吸附工艺参数表

	CO 含量 % v	CO ₂ 含量 % v	CH ₄ 含量 % v	H ₂ 含量 % v	H ₂ O 含量 % v	出口 温度 /°C	备注
原料气	6.2	2.2	27	56	~0	25	含 N ₂ 8.6%
预加热	6.2	2.2	27	56	~0	250	未计添加水汽
一段反应	1.5	0.6	38.9	39.5	9.7	650	按绝热反应计
热回收	1.5	0.6	38.9	39.5	9.7	250	
二段反应	0.0001	0.001	42.5	34.4	12.8	370	
水分离后	0.0001	0.001	48.8	39.4	0.17	25	
变压吸附			>90	99.9		25	

气,也可以在二段之前添加煤气,添加水蒸汽可以增加催化剂抗结炭效果。以添加褐煤煤气为例,经过水分离后的混合气约含 60%甲烷、30%~35%氮气,可进一步脱氮后作为民用天然气。

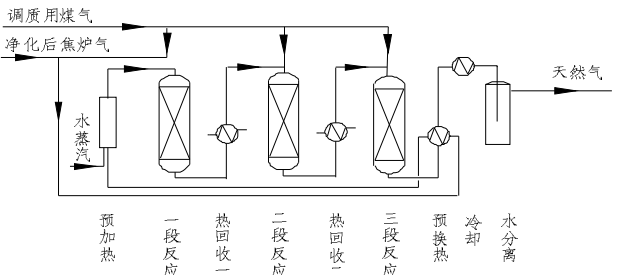


图 4 三段绝热催化反应工艺

表 4 焦炉气添加褐煤煤气的三段绝热催化反应工艺参数表

	CO 含量 % v	CO ₂ 含量 % v	CH ₄ 含量 % v	H ₂ 含量 % v	H ₂ O 含量 % v	出口 温度 /°C	备注
焦炉气	6.2	2.2	27	56	~0	25	含 N ₂ 8.6%
褐煤煤气	25	7	3.3	18	~0	25	含 N ₂ 46.7%
加煤气点	10.9	3.4	21.1	46.5	~0	25	一段前添加
预加热	10.9	3.4	21.1	46.5	~0	250	未计添加水汽
一段反应	5.8	2.8	33	28	10	700	按绝热反应计
热回收一	5.8	2.8	33	28	10	250	
二段反应	0.8	3.1	43	14	17	560	
热回收二	0.8	3.1	43	14	17	250	
三段反应	0.02	1.2	48	4.5	23	385	
水分离后	0.02	1.4	58	5.4	0.17	25	含 N ₂ 约 35%

说明:(1)由于煤气中含 N₂ 量高达 45%~51%,添加煤气后使得合成天然气中 N₂ 含量较高;
(2)在一段反应前添加褐煤煤气,褐煤煤气添加量/焦炉气量=1:3(mol)

4 结论

(1)研制的新型甲烷化催化剂具有高活性、良好的耐热性和抗结炭性,能满足焦炉气甲烷化工艺的要求。该催化剂在 500~700℃高温下运行时平衡温距小,在出口反应温度控制在 450℃以下时,可以使得焦炉气反应后残余碳氧化物(CO+CO₂)量 $<10\times 10^{-6}$,总转化率>99%。

(2)结合该催化剂的性能特点,提出了 2 种新的焦炉气制甲烷的工艺配置路线:一是设置两段

绝热催化反应加变压吸附系统的工艺,以制取天然气和纯氢产品。二是在焦炉气中添加煤气、煤制气或富含碳氧化物的工业尾气,解决氢气过剩问题,设置三段催化反应工艺制取合成天然气。

参考文献:

- [1] 陶鹏万,王晓东.用焦炉气生产压缩天然气[J].工厂动力,2008,(1):22.
- [2] 贺安平,等.一种轻质高效的焦炉气甲烷化催化剂的性能研究[J].中氮肥,2010,(4):61.
- [3] 向德辉,刘惠云.化肥催化剂实用手册[M].北京:化学工业出版社,1992.239.

New Catalyst of Methanation for COG and its Application Technology

HE An-ping, DU Yong, SHEN Ya-ping

(TIANYI Science & Technology Co., Ltd., Luzhou Branch Company, Luzhou 646300, China)

Abstract: A new catalyst for methanation of Coke-Oven gas had been developed, the test data from simulating the industrial conditions showed that: this catalyst could perform well with high activity, fine resistance against high temperature and coking, so it was proper to the methanation procedure of COG or coal gas. Two new technical ways were described according to the application of this catalyst: (1) Two steps of heat-insulating methanation reaction and PSA separation system were applied to produce natural gas and pure hydrogen from COG; (2) The COG with coal gas or rich CO/CO₂ gas as adding resource passed through three steps of heat-insulating methanation reaction, and then to the product of synthesis natural gas.

Key words: coke-oven gas; catalyst; methanation; natural gas

(上接第 7 页)

Research on Effect of TAED on Pearl Bleaching

LUO Jian-qiu¹, YANG Lei, CHEN jin³, LAO Zan⁴

(1. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 2. College of Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 3. Jiahui Pearl Co., of Zhanjiang, Zhanjiang 524088, China; 4. Oceanographic Research Center, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: In order to speed up the process of pearl bleaching, a method that used Tetra Acetyl Ethylene Diamine (TAED) as the bleaching activator during the pearl bleaching was explored. The results of the study showed that TAED had a great effect on catalyzing pearl bleaching. It was due to the reaction between TAED and H₂O₂ to generate the diacetyl ethylene diamine (DAED) and acetic root anion which had more strong blanching ability than H₂O₂. Besides, different concentrations of TAED had observation effects on surface condition of pearl.

Key words: pearl; TAED; bleaching; SEM