

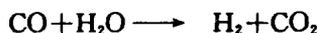
变换反应催化剂活性的热力学分析*

徐为勃

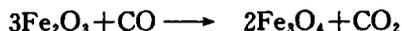
唐立清

(盐城工专化工系,盐城,224003) (盐城化工中专,盐城,224001)

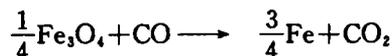
在合成氨生产中,从造气工段制得的半水煤气经脱硫后的主要成分是 H_2 、 CO 、 N_2 、 CO_2 等气体。为了制得合格的合成原料气,需要将 CO 变换为 H_2 。



该变换反应的催化剂是氧化铁系触媒,主体成分是 Fe_2O_3 (赤褐色),但对变换反应真正起催化作用的组分是 Fe_3O_4 (黑褐色)。为此,在开工之前,须预先将氧化铁还原为四氧化三铁,即利用脱硫后的半水煤气中的氢气及一氧化碳与三氧化二铁发生如下反应:

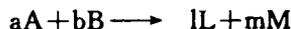


此即催化剂的升温还原过程。但是 CO 和 H_2 还有可能进一步将 Fe_3O_4 还原为 Fe ,其反应如下:



如果出现以上情况,不仅催化剂活性完全丧失,而且金属铁将催化 CO 和 H_2 生成 CH_4 ,或者使 CO 歧化产生 C 或 CO_2 等等,将影响合成氨反应,增加原料和动力消耗,对生产和设备极为不利。在实际生产中,这种危险是否存在呢?现就对此种危险的可能性进行热力学分析。

热力学原理是判别化学反应方向和限度的依据,现应用范特霍夫等温方程依次研究上列反应发生的可能性。设反应为



A 、 B 、 L 、 M 均为气体,则等温方程式表示如下

$$\Delta_r G_m = \sum \gamma_i \mu_i = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p = -RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q_p \quad (1)$$

式中, $\Delta_r G_m$ 是进行一个单元反应的吉布斯自由能增加量, K_p^\ominus 是反应的标准平衡常数,而 Q_p 为系统未达到平衡时的分压商,即

$$Q_p = \frac{P_L^l \cdot P_M^m}{P_A^a \cdot P_B^b} (P^\ominus)^{-\sum \nu_i} \quad (2)$$

P_A 、 P_B ...等分别代表反应系统中各物质的分压。根据吉布斯自由能判断式

$$\Delta_r G_m \leq 0 \begin{cases} < \text{不可逆或过程可能发生} \\ = \text{可逆或系统达到平衡} \end{cases}$$

也就是在恒温恒压下,上述反应可能发生的条件是 $\Delta_r G_m < 0$;反之,若 $\Delta_r G_m > 0$ 则反应不可

* 收稿日期:1994-12-10

能按照方程式指示的正方向进行,而其逆向变化将驱使系统最终也达到平衡状态。对照(1)式即有

$$\text{当 } \Delta_r G_m < 0 \text{ 时即 } \ln K_p^\ominus > \ln \theta_p \quad (4)$$

表示该反应过程将自动发生。

$$\text{当 } \Delta_r G_m > 0 \text{ 时即 } \ln K_p^\ominus < \ln Q_p \quad (5)$$

表示该反应过程不可能自动发生或其逆反应能自动进行,直至平衡。

据此,只须比较 $\ln K_p^\ominus$ (或 $\lg K_p^\ominus$) 与 $\ln Q_p^\ominus$ (或 $\lg Q_p^\ominus$) 即可判断在变换反应的催化剂升温还原过程中 Fe_2O_3 将被 CO 或 H_2 还原到什么程度,是按(1)(2)两反应被还原到 Fe_3O_4 还是按(3)(4)两反应被还原到 Fe 。

已知平衡常数随温度变化的关系为:

$$\ln K_p^\ominus = \frac{-\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \dots + I \quad (6)$$

I 是待定系数,可以从 298K 下的 K_p^\ominus 值求得,又

$$\Delta H_0 = \Delta_r H_m^\ominus, 298 + \Delta a \times 298.2 - \frac{\Delta b}{2} 298.2^2 \quad (7)$$

表 1 列出上式各反应于 298K 时的标准焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 标准吉布斯自由能增量 $\Delta_r G_m^\ominus$ 以及对应的 ΔC_p 值。

表 1 298K 时反应的热力学数据

①	反 应 式	$\Delta_r H_m^\ominus$ (KJ)	$\Delta_r G_m^\ominus$ (KJ)	ΔC_p	
				Δa	$\Delta b \times 10^3$
①	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-17.03	-34.0	10.01	-11.1
②	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	-58.19	-62.53	13.71	-13.04
③	$\frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \longrightarrow \frac{3}{4}\text{Fe} + \text{CO}_2$	-2.765	-3.58	-2.93	1.03
④	$\frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \frac{3}{4}\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	38.395	24.96	-6.63	2.97
⑤	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	-41.16	-28.52	-3.7	-1.94

为了提高 CO 的转化率,生产工艺上多采用三段变换,进变换炉的温度控制在 $380^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$,一段催化剂床控制在 $(460 \pm 10)^\circ\text{C}$ (指最高点——热点,下同),二段控制在 $(480 \pm 10)^\circ\text{C}$,三段控制在 $(440 \pm 10)^\circ\text{C}$,各生产厂的控制温度随催化剂型号的不同而略有升降,不过当变换炉的温度超过 500°C ,催化剂将失去活性。

利用表 1 的热力学数据,根据公式(7)求出(1)~(5)反应的 ΔH_0 ,根据公式(6)求出每个反应在不同温度时的 $\ln K_p^\ominus$ 值并在 $\ln K_p^\ominus - T$ 图上表示出来(图 1)。

生产中,从造气工段制得的半水煤气经脱硫后,成分大约如下

H_2	CO	CO_2	N_2 及其它
40~45%	30~22%	8~14%	22~19%

此半水煤气按一定比例与水蒸气混合,然后进行变换反应。设进炉时,半水煤气与蒸气的比例为 $1:1.1 \sim 1.5$,保证 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 在 $4 \sim 5$ 左右,而变换后的变换气成分一般含 CO 约 3%,按反应式计算其它成分为:

H₂ CO CO₂ H₂O N₂ 及其它
 27~26% ~3% 14~13% 49~52% 7~6%

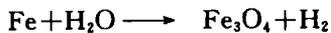
由此算得上述各反应在进入和刚离开变换炉时(即变换反应前后)的 Q 值与 lnQ_P 值如表 2:

表 2

反应的压商		进炉时		离炉时	
		Q _P	lnQ _P	Q _P	lnQ _P
(1)及(4)	P _{H₂O} /P _{H₂}	3.75~3.33	1.32~0.85	1.81~2.00	0.59~0.69
(2)及(3)	P _{CO₂} /P _{CO}	0.27~0.64	-1.31~-0.45	4.67~4.33	1.54~1.47
(5)	P _{CO₂} · P _{H₂} /P _{CO} · P _{H₂O}	0.09~0.24	-2.41~-1.43	3.08~2.44	1.13~0.89

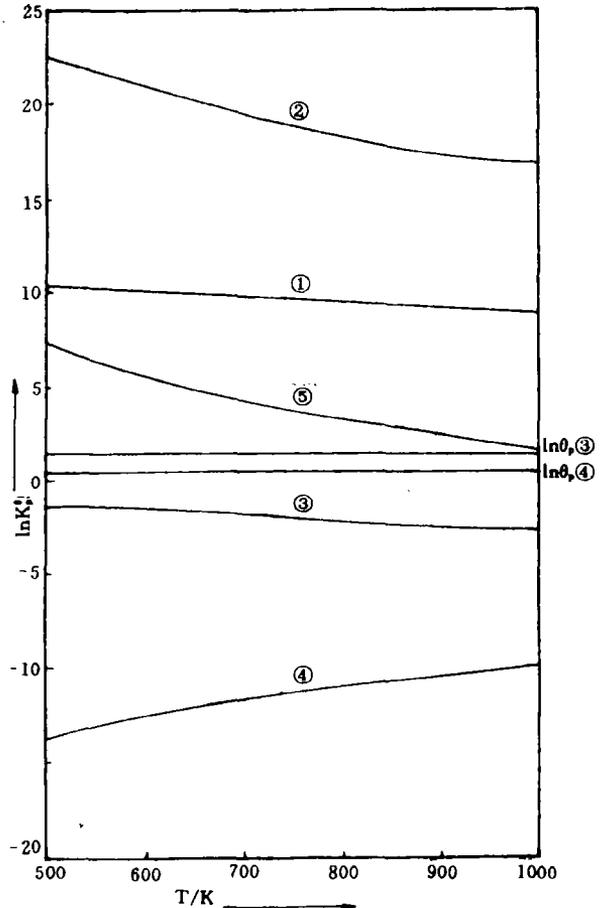
从以上计算及图 1 知,对反应(5)即 CO 的变换反应在变换炉反应的温度范围内,从入变换炉到出变换炉,反应的 lnQ_P 均小于 lnK_P⁰,也就是 ΔrG_m<0,说明变换炉内的变换反应是向自发的方向进行的。

催化剂活性也可以从以上计算及图 1 进行热力学分析。对反应(1)、(2)即 Fe₂O₃ 的还原反应,lnK_P 都小于 lnK_P⁰,说明用脱硫后的半水煤气完全可以将 Fe₂O₃ 还原为具有活性的 Fe₃O₄,使催化剂得到活性。而反应(3)(4)是活性组分 Fe₃O₄ 被还原为 Fe 而失活的反应,用热力学方法进行分析,反应(3)的 lnQ_P 小于该反应的 lnK_P⁰,即 ΔrG_m<0,说明 CO 可以将 Fe₃O₄ 还原为 Fe,但是反应(4)的 lnQ_P > lnK_P⁰ 即 ΔrG_m>0 说明 H₂ 不可能将 Fe₃O₄ 还原为 Fe,而且其逆反应还可将反应(3)生成的 Fe 氧化为 Fe₃O₄



(4)的逆反应。

总的结果是 CO + H₂O → CO₂ + H₂ 即变换工段的变换反应。这里可以看出反应(4)的逆反应是自发进行的,变换炉内的 H₂O/CO 为 4~5。H₂O 可以随时把生成的 Fe 氧化为 Fe₃O₄,保证变换炉内的催化剂不失去活性。



(下转第 6 页) 图 1 CO 变换反应及 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 还原的 lnK_P⁰-T 图

3.4 CLT—酸的提纯 在提纯 CLT—酸时,本新工艺采用铁盐水解生成絮状 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 沉淀吸附杂质,较好地改善了产品的外观质量,这种脱色方法比用活性炭脱色,具有成本低、效果好的优点。

3.5 溴回收新方法 在溴的回收中,国内外均采用空气吹出法或蒸汽蒸馏法,这两种方法都需要较复杂的设备,空气污染严重,加上能耗高,所以回收成本很高,严重制约了以邻氯甲苯合成 CLT—酸工艺的工业化。本新工艺利用溴与亲溴物质生成复合物的方法回收溴,只需要简单的设备,生产成本较低,减少了环境污染,回收溴的质量达到一级品的指标。

3.6 催化剂碘的回收 在溴化反应中采用 I_2-Fe 复合催化,反应后在洗涤液中回收碘,回收率达 94%,这样可适当增加碘的加入量,提高反应速度。

4 结论

4.1 本新工艺革除了溴化反应的提纯过程,但对产品质量没有影响,能节省设备,降低成本,提高产率。

4.2 采用新工艺回收溴,总回收率达到 95%,大大降低了成本,攻克了制约传统工艺实现工业化生产的难关。该回收溴的新方法可推广到其它有机合成的溴化反应中去,起到降低成本的作用。

4.3 对催化剂碘进行回收,减少了三废排放,降低了成本。

4.4 胺化反应的提纯采用酸浸和碱析,便于操作。

4.5 碘化反应改用降压和吹入干热空气的方法,缩短了反应时间。

4.6 用铁盐水解吸附产品 CLT—酸中的杂质,改进了产品外观。

参考文献

- 1 孙春光等. 甲苯磺化路线合成 CLT 酸的工艺改进. 染料工业. 1990(27), 3
- 2 近藤 叔. 6-クロル-3-トルイジン-4-スルホン酸の制造方法. 日本: 特许公报. 昭 54-151945. 1979
- 3 刘福生等. CLT 酸合成研究. 染料工业. 1987(10), 3

(上接第 39 页)

参考文献

- 1 姜圣阶. 合成氨工艺学. 石油化工出版社. 1978
- 2 傅鹰. 化学热力学导论. 科学出版社. 1964
- 3 傅献彩等. 物理化学(第 4 版). 高等教育出版社. 1990
- 4 鲁南化肥厂, 山东化工设计院. 原料气的净化工艺及操作. 化学工业出版社. 1980
- 5 顾庆超等. 化学用表. 江苏科技出版社. 1979.