

关于低温变换催化剂还原过程的探究

侯志强

河南省中原大化有限责任公司

DOI: 10.12238/ems.v6i12.10887

[摘要] 本文主要描述了低温变换炉铜系催化剂的整个还原过程,本次还原过程,采用的是高纯度氮气(99.9%)为载体,先是用压缩机对其压缩做功,然后经过一台加热器给氮气进行升温,通过控制氮气经过加热器后的温度来控制低变入口的温度。在低变床层温度稳定在160℃时,开始进行配氢,通过高温氮气中携带的H₂与催化剂中的CuO发生还原反应,将其还原成Cu才能够使催化剂有活性,产生的水蒸气经设备冷凝后排入吨桶,通过吨桶的排水量低变炉进出口的氢耗量来监测整个还原过程,当出水量逐渐减少且低变炉进出口的氢耗量接近0时,代表整个还原过程已经结束。还原过程中产生的水用吨桶承接,以便统计。

[关键词] 催化剂; 还原反应; 氢耗比例

Exploration into the Reduction Process of Low Temperature Shift Catalysts

Hou Zhiqiang

Henan Zhongyuan Dahua Co., Ltd

[Abstract] This article mainly describes the entire reduction process of copper based catalysts in low-temperature converter. In this reduction process, high-purity nitrogen gas (99.9%) is used as the carrier. First, a compressor is used to compress it, and then a heater is used to raise the temperature of the nitrogen gas. The temperature of the low-temperature converter inlet is controlled by controlling the temperature of the nitrogen gas after passing through the heater. When the temperature of the low-temperature converter bed stabilizes at 160℃, hydrogen blending begins. The H₂ carried by high-temperature nitrogen reacts with CuO in the catalyst to reduce it to Cu, which makes the catalyst active. The generated water vapor is condensed by the equipment and discharged into a ton bucket. The entire reduction process is monitored by the hydrogen consumption at the inlet and outlet of the low-temperature converter through the drainage volume of the ton bucket. When the water output gradually decreases and the hydrogen consumption at the inlet and outlet of the low-temperature converter approaches 0, it means that the entire reduction process has ended. The water generated during the restoration process is collected in ton barrels for statistical purposes.

[Keywords] catalyst; Reduction reaction; Hydrogen consumption ratio

前言

河南能源化工集团中原大化公司是上世纪80年代我国从德国伍德公司成套引进的先进合成氨装置技术。该装置采用UHDE-AMV低能耗工艺流程。它以天然气为原料,日产合成氨达到1000吨,年产30万吨。^[1]其CO变换采用高温变换串低温变换的流程,低温变换过程采用铜系催化剂,将从高温变换炉出来的含有2%-4%CO的工艺气经过低温变换炉在180℃-235℃的条件下与水蒸气反应,将CO含量降到0.36%,生成H₂和CO₂。

一、低变催化剂

1、低变催化剂的重要性

(1) 加快反应效率: 低温变换催化剂可以使化学反应的

活化能降低,使反应在较低的温度下进行,从而提高反应速率和效率。

(2) 节约能源: 由于反应温度降低,所需的能量消耗也相应减少,有助于节约能源和降低生产成本。

(3) 提高产品质量: 催化剂可以促进反应的选择性,通过减少副反应的发生,从而提高产品的纯度和质量。

(4) 环境保护: 使用低温变换催化剂可以减少污染物的排放,降低对环境的影响。

(5) 应用广泛: 低温变换催化剂在合成氨、甲醇合成、石油化工等多个领域都有广泛的应用,对于这些行业的发展起到了关键的推动作用。

2、低变催化剂的原理

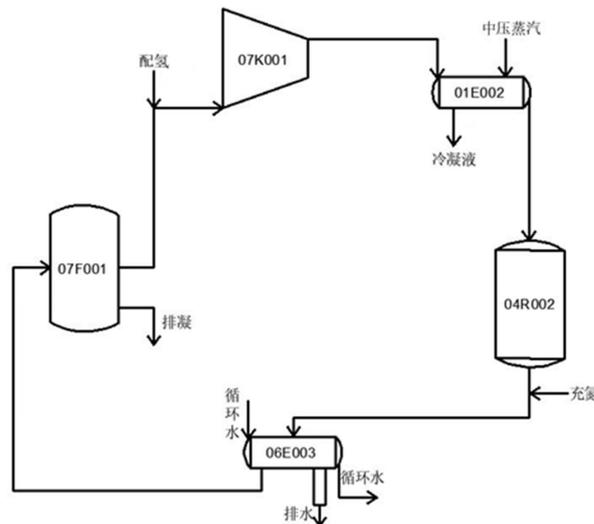
合成氨厂低温变换炉催化剂是 2018 年 2 月更换的, 到 2022 年已经使用了 5 年, 到了其使用的后期, 致使其催化剂的活性下降幅度较大, 主要表现是出口 CO 含量逐渐升高, 在甲烷化炉内反应后导致其床层温度不断上升, 为防止甲烷化炉超温连锁, 维护整个合成氨装置安全平稳运行。本厂一方面采用提高前系统水碳比的方式来提高高变炉的变换率, 从而降低入低变炉工艺气中 CO 的含量, 来减小低变炉的负荷, 另一方面, 逐渐提高低变炉入口工艺气温度, 来提高低变炉的变换率, 从而降低出口 CO 的含量, 然而这种运行状况是不经济的。

因此, 2022 年 12 月利用设备大修的机会, 对整炉催化剂又进行了更换, 装填的是南化院生产的 B207 型催化剂共装填 96.83t, 装填密度为 1.34/m。低变催化剂的活性成份大多来自金属铜微粒^[2], 而催化剂在装填之前通常为氧化状态, 因此, 在开始应用前, 必须先把催化剂中的 CuO 转化成 Cu, 才能够使其具有活性。(Cu+H₂→Cu+H₂O+86.6kJ/mol CuO+CO→Cu+CO₂+127kJ/mol) 由于 Cu 对 N₂、CO₂、H₂ 等气体没有吸附作用, 因此工艺上还原铜系催化剂通常是将 N₂ 作为载体, 用 H₂ 做还原气体, 还原过程中当低温变换炉进出口氢浓度达到平衡, 视为还原结束。注意: 此还原反应为放热反应, 目前, 国内或者国外合成氨装置在实际升温 and 还原过程中导致其使用寿命缩短的实例很多, 大部分是因操作不当而烧坏催化剂。因此, 还原质量的好坏, 将直接影响着催化剂的活性和寿命, 跟工厂的生产效益直接挂钩。在催化加升实际温还原过程中一定要谨慎, 要严格控制好“升温、恒温、配氢”三个环节。

3、低变催化还原流程

催化剂的还原是采用高纯度氮气 (99.9%) 作为载体。来自甲醇的高压氮气, 先后进入 07K001 低压缸、高压缸进行压缩, 经过压缩机压缩后被蒸汽加热器 01E002 加热, 最终被输送到低温变换炉 04R002, 随后, 这些循环氮气被输送到循环水冷却器 06E003, 最终与新来的氮气在压缩机低压缸入口处相聚, 一起进入压缩机 07K001。还原氢气从压缩机 07K001 低压缸加入。催化剂中的物理水和化学水则通过热氮气进行循环冷却, 最终经过冷凝器的分离, 最终被排放至系统外,

并进行精确的测量。



低变还原流程示意图

二、还原过程

1 氮气升温前准备条件

1、氮气分析合格纯度为 99.9%, 不含硫、氯等有毒气体, 油类等物也应尽量脱除; 分析氢气纯度及 CO 含量, 分析有无硫含量。

2、准备好气相色谱或者分析仪器。分析结果应满足低氢含量 0~3.0%、高氢含量 0~25%、CO₂ 0~20% 的分析。

3、确认低变催化剂还原流程已打通, 打开低变氮气进口阀, 低变炉充压并从出口导淋排放, 低温变换炉内置换。^[3] 置换合格后, 将 N₂ 循环系统充压至 5bar 以上。

表一 催化剂升温速度控制表

阶段	时间 (h)		出口温度 (°C)	升温速率 (°C/H)
	阶段	累计		
升温	1	2	室温~60	25~30
	2	3	60~120	10~15
	3	8	120~170	7~8
	4	2	170	0

表二 低变炉催化剂 N₂ 升温阶段还原数据记录表

时间 h	T01052	T04007	T04008	T04009	T04010	T04011	排水量 (Kg)
	°C	°C	°C	°C	°C	°C	
2月9日 4: 30		36.3	9.5	11.0	9.8	8.7	
21: 45	149	147.6	139.4	134.5	132.3	127.0	700Kg
2月9日 0: 00-7: 00	159	159.4	154	151	147.1	139.7	489Kg

2 催化剂还原初期

当低变炉的床层温度均匀控制在 160°C 以上时, 开始间断配氢, 前期不急于提温加氢, 因为催化剂初期有较长的诱导期, 只需将氢气管线上的配氢阀稍开一些即可, 调节 H₂ 流量为 50NM³/H, 保持 5 分钟观察第一层温升情况, 若温升超过 2°C 切除氢气。^[4] 此时低变炉入口氢浓度应保持在 0.2%, 若分析低于 0.2%, 可继续加氢至入口氢浓度达 0.2%, 每半个小时分析一次氢耗, 观察 ΔH₂ 差。随着氢耗情况的明显变化, 以及温升速率的稳定, 应该逐步延长配氢时间, 最终将其转换为连续配氢, 以

确保入口氢浓度处于 0.2~0.3% 之间。初期是间断配氢过程是: 配氢——温升——出水——温升稳定——出水减少——再次配氢。

表三 催化剂还原控制表

阶段	时间 (h)		出口温度 (°C)	升温速率 (°C/h)	进气 H ₂ 浓度 (%)
	阶段	累计			
还原	5	20	170~190	1~2	0.5~1
	6	26	190~210	1~2	1~2
	7	10	210~220	3~4	2~8
	8	2	220	0	8~25

3 催化剂还原主阶段

随着时间的推移,氢气的流速会不断增加,直至达到 275 NM³/H,而且这个时候,低变入口的氢浓度仍然维持在 0.5%,入口温度 T04007/8 稳定在 170℃。(T04008 热电偶裸露在床层外,因此 T04008 不代表第一层触媒层的温升,这个阶段一定要注意氢耗和出水量来判断还原情况)热点温度会逐渐下移至 T04009,然后下移直至 T04010。在这个过程中,如果出水量大于规定的出水量 150kg/半小时,此时应减小 H₂ 的配入量,直至达到指标;当氢气流提到 400NM³/H,出水量若小于规定的出水量 150kg/半小时,可逐渐提高进口温度。在此过程中要以出水量为准交替提氢和进口温度,此时应当注意,

表四 低变炉催化剂还原数据记录表

时间	入口	出口	氢耗	F04001	CO ₂	T01052	T04007	T04008	T04009	T04010	T04011	排水量
h	KNM ³ /H	KNM ³ /H	%	KNM ³ /H	%	℃	℃	℃	℃	℃	℃	(Kg)
2.10 8: 30: 00	0.26	0.005	98%	230 乙烯表		174	174.2	183.8	181.1	178.8	173	
21: 55						175	175.7	189.3	197.6	196.9	192.4	400
2.11 0: 24: 00						173	174.2	178.6	199.9	199	195.7	100
22: 54				0.21		180	183.1	181	181.7	203.7	204.4	970
2.12 1: 30: 00	0.92	0.04	96%	0.201		181	185.1	181.4	182.1	184.1	206.9	100
17: 10						220	224.5	222.9	222.4	225.7	219.7	600
22: 00	22.82	22.9	0%		0.83	220	223.7	223.1	222.7	223.2	220.6	
2.13 2: 00	24.3	24.27	0%		0.93	225	232.7	230.7	229.5	230.7	227.5	

三、结论

1. 催化剂注意事项

(1) 压缩机循环 N₂ 以 20000~70000NM³/H (空速 300~1000H-1) 的流量通过床层。因最初床温 0℃ 左右,而压缩机出口 N₂ 温度高,因此为了避免床层温度上涨过快,蒸汽加热器先不通蒸汽,等到床温与压缩机出口 N₂ 温度基本一致时,再慢开 N₂ 加热器上过热中压蒸汽阀缓慢升温。^[6]始终保持 N₂ 加热器出口与低温变换炉进口有 20℃ 的温差。整个催化升温速率应控制在 20℃ / H 进行,其间,当床层温度上升至 80℃ 和 120℃ 时各恒温 4 h,目的是为了有效地排出除去催化剂内部的物理水分。

(2) 在整个还原阶段控制出水量 150~200kg/h 为宜,即 06E003 处排两次水 (每排一次水为 98kg)

(3) 还原过程中,若床层热点温度异常上升,应立即切除氢源,并联系化验室对 N₂ 进行纯度分析,如 N₂ 无问题则循环降温,若有问题则停止循环,封闭炉子,卸压后,使用合格的 N₂ 来置换冷却。

(4) 床层温升上升较快时采取措施:降 01E002 出口温度、提循环量、开 07K001 压缩机缸体放空、减少配氢。

2. 串低变催化剂注意事项

在催化剂已完成还原本装置开车过程中,当二段炉开始慢加空气后,低变炉开始充压,此时系统压力为 25bar, [7] 充压过程中发现低变炉催化剂上层床层温度开始快速上涨,已由 188℃ 上涨至 225℃,为防止在串入过程中低变炉发生热波现象造成催化剂超温损坏,经讨论决定,低变炉快速串入系统,将热量带出。

(1) 前系统加空气完成,高变炉床层温度稳定后,出口分析一氧化碳小于 3.85%,低变炉才可充压。

为避免床层不超过 220℃,要按照提氢不提温、提温不提氢的原则操作(严禁超过 2.0%,1% 的 H₂ 造成床层温升 28℃)。^[5]当床层各点温度基本稳定,仅下部温度居高不下,出口氢浓度增加,氢耗下降,视为还原基本结束。

4 催化剂还原考察阶段

当氢耗下降至 0.2% 时,缓慢提高入口温度至 210℃ (每次提高 3℃ 左右),升温过程中氢耗量可能增加,当温升不明显时,逐渐提氢浓度至 15~20%,若没有温升,再提高还原压力至 20bar,若床层还没有温升,恒温 2 h 后,整个催化剂还原过程可视为完毕,即可切除氢源。降低入口温度至正常 190℃。

(2) 串工艺气时,注意“热波”现象,可能会发生 40~60℃ 的温升,甚至更高。所以串工艺气前,床层温度尽量低,入口可降到 180℃。[8] 将低变内氢气彻底置换,配氢还原越彻底,热波现象越小,所以配氢还原一定要彻底。

(3) 串低变时不进行碱液系统部分工艺气蒸浓,系统压力不宜控制过高,应尽可能在 20Bar 以下,防止出现热波现象。

【参考文献】

- [1] 孙中华, 陈波. 延长合成氨低温变换催化剂使用寿命总结[J]. 四川化工, 2019, 22 (03): 30-33.
 - [2] 张如意. 低变催化剂的还原过程[J]. 化工设计通讯, 2018, 44 (09): 52.
 - [3] 杨清, 刘清华. 影响合成氨低温变换催化剂使用寿命的原因分析及对策[J]. 大氮肥, 2018, 41 (03): 214-216.
 - [4] 樊利勋. CO-MO 系耐硫低温变换催化剂的硫化技术的应用[J]. 化工设计通讯, 2017, 43 (09): 7.
 - [5] 徐海燕, 杨延涛, 陈高峰等. 不同载体铜基催化剂生物质热解气低温变换反应性能研究[J]. 河南科学, 2016, 34 (11): 1875-1878.
 - [6] 李晓明. 铜系 CO 低温变换催化剂还原过程及经验总结[J]. 化肥设计, 2015, 53 (05): 45-48.
 - [7] 郭瑞. 高效铁系变换催化剂的研制[D]. 山东理工大学, 2015.
 - [8] 朱轩豫 (Chu Hsuan Yu). 生物质合成气高温变换制氢实验研究[D]. 清华大学, 2014.
- 作者简介: 侯志强, 1993 年, 中原大化有限责任公司合成氨分厂主控主操。