

变换催化剂氢气升温硫化总结

潘光耀 王万红

(山西兰花科技创业股份有限公司田悦化肥分公司)

摘 要: 本文主要介绍用氢气对变换催化剂进行硫化的全过程,对硫化过程的注意事项、关键步骤、控制措施等进行了具体描述,以实现硫化完全,保证催化剂高活性,长周期运行。

关键词: 变换催化剂;氢气浓度;硫化升温;升温速率;床层温度

1 概述

钴钼系耐硫变换催化剂必须硫化后才有催化剂活性,硫化的好坏直接影响催化剂的活性,甚至使用寿命。可使用的硫化剂有 H_2S 、 CS_2 等,硫化过程的主要反应式如下:



反应(3)产生热量最多,由于使用 CS_2 来硫化催化剂,应控制加料速度,防止超温。温度达 200°C 时, CS_2 的氢解才具有较完全的反应转化率。

硫化时,硫化过程中可能发生下述反应:



为使产生的热量尽可能小些,在硫化过程中应尽可能地抑制这两个反应,特别是反应(5),通常催化剂转化成硫化态后,对反应(5)是不利的,由于使用干气硫化,该反应影响很小;但催化剂为氧化态时,并在较高和温度下(高于 280°C 即可以发生),即硫化的初期对反应(5)是有利的。所以当有不正常的快速温升时,应及时减小配入煤气(或氢气)流量、加大循环流量以控制温度稳定。

催化剂硫化采取氮气升温,配 CS_2 强制循环硫化方式,分四个阶段:置换升温、配氢硫化初期、硫化

主期和降温排硫期。

2 升温硫化准备工作

采用氮气配氢气循环硫化方式,每方触媒的氢气使用量为 200m^3 ,请提前准备好氢气。

(1)变换催化剂装填完毕,各人孔、装卸料口按要求封闭;变换各检修项目完毕,不影响触媒升温硫化。

(2) CS_2 储槽密封改造结束, CS_2 流量计安装到位(量程 $10\sim 250\text{L/h}$,法兰连接),足量 CS_2 装入罐内备用(放空硫化每 m^3 催化剂用 CS_2 为 120Kg ,循环硫化每 m^3 催化剂用 CS_2 为 80Kg ;向 CS_2 槽内加水进行液封,然后向二硫化碳储槽内充氮气压力升至 0.2MPa 备用)。

(3)联系电气,检查两台电加热器线路,确认正常可用,电加热器空气阀打开。检查电加热器控制柜,确认正常可用,并投用控制柜冷却水。电加热器送电,试运行正常。

(4)取样点完好、仪表及控制系统试用合格。

(5)变换系统(包括硫化管线)置换合格,保压 $30\sim 50\text{KPa}$ 。

(6)确认硫化系统管线畅通无阻。

(7)水、电、 N_2 、 H_2 等保证供应,连接到位。

(8)操作人员熟悉工艺与升温硫化方案,人员分工安排到位。

(9)循环水系统开启正常,煤气冷却器投用正常。

(10)分析仪器、药品完好,分析人员安排到位。

(11)画好升温曲线图,并准备好直尺、彩笔、记录本、记录纸。

(12)现场做好警戒,要有明显警示标志,无关人员禁止入内。需备用约 3m^3 防火沙土,干粉灭火器若干。

(13)升温管线阀门调整开关状态。

(14)主工艺管线阀门调整开关状态。

3 升温过程(常温 $\sim 250^\circ\text{C}$)

具体升温步骤如下:

(1)系统置换合格,按操作规程进行配氮气升温(注意严格控制升温速率 $\leq 50^\circ\text{C/h}$ 。

(2)升温过程中,当触媒床层达 $90^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 时触媒脱水,应注意各倒淋排水。

(3)触媒床层升温一定要平稳,稳定空速,控制好升温速度。

(4)变换炉入口温度达到 $130\sim 150^\circ\text{C}$,恒温 4h ,控制稳定空速 $300\sim 500\text{h}^{-1}$,然后继续升温。

(5)逐步提高变换炉入口至 $180\sim 200^\circ\text{C}$,恒温,此时可配入氢气。

(6)当 H_2 含量大于 15% ,将变换炉入口温度提至 $200\sim 220^\circ\text{C}$,变换炉催化剂床层各点达到 150°C 左右,可以加入 CS_2 进行硫化。

4 硫化过程

4.1 硫化初期($210\sim 300^\circ\text{C}$)

4.1.1 触媒的硫化

通过调节放空量,加热器出口温度, CS_2 补入量等方法来控制床层温度的升温速率 $10\sim 30^\circ\text{C/h}$ 。当触媒升温至 220°C 时,逐渐加大 CS_2 ,观察床层温升变化情况,控制 CS_2 补入量,同时逐步提高触媒床层温度。床层温度达 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 时,保持 CS_2 补入量(床层温度稳定的前提下可以适当提高 CS_2 补入量),对触媒进行硫化,同时要定时分析出口 H_2S 和 H_2 。当一段炉出口 $\text{H}_2\text{S} > 2.0\text{g/m}^3$,可以进入硫化主期。

4.1.2 注意事项

(1) CS_2 的加入量一定控制好,从小到大缓慢进行,提硫不提温,提温不提硫。二硫化碳加入量是根据循环气量而定的,如果有意外情况二硫化碳加入

量要相应调整。温度越高,进入硫化期的催化剂越多,气量越大,二硫化碳加入量可越多。

(2)为使CS₂的流量稳定,N₂压力应保持稳定,应有专人看管。

(3)硫化初期热点温度不超过300℃,严格控制不超过330℃,维持足够时间,以确保低温穿透。

(4)硫化过程中有水生成,各导淋应经常排污。

(5)出口H₂S每小时分析一次(部分阶段半小时一次或连续分析)。

(6)H₂含量保持20~40%,低限为不低于10%。低于或接近此指标时,要打开放空进行部分置换。在CS₂加量较大时可以放空管小量常开。

4.2 硫化主期、高温强化期(300~420℃)

(1)控制床层温度的升温速率10~30℃/h,最终确保床层各点温度380~420℃,保持5~8小时,控制空速100~300h⁻¹,二硫化碳加入量(100~160 L/h),合理调整二硫化碳量。

(2)H₂S分析频率1次/h,连续两次分析出口H₂S≥20g/m³,或者出口H₂S浓度与入口接近平衡可以认为硫化主期结束。

4.3 降温排硫(250~300℃)

(1)硫化结束后,停止配氢气,逐渐加大循环量降温排硫,保持电加热器的加热,变换炉炉温控制在250~300℃区间,便于开车并系统。

(2)降温排硫时,放空要稳定,小量一直放。(放空处可接低压消防蒸汽,以防放空管出现着火)

(3)分析反应器出口H₂S≤1.0g/Nm³,认为排硫结束。

(4)催化剂降温排硫结束后,炉内用N₂(或CO₂)保持正压,防止系统外气体和水串入变换炉,造成催化剂失活。

(5)开车前将硫化回路加盲板与系统隔开,按正常开车方案进行接气开车。

(6)并入系统时,要较缓慢地把压力和温度调整到设计值,在此阶段,应该一直小心保持流速,并且根

据实际压力调节气体流量,切记加压速率不能过快,否则会导致催化剂飞温。一旦出现加压过快导致的催化剂飞温情况,适当卸压,可以将温度降下来。

4.4 若串联多个反应器,当第一反应器的催化剂床层有硫穿透时,要注意调整第二反应器的入口温度200~220℃继续硫化,其余以此类推。

4.5 预计硫化时间表

阶段	执行时间(h)	空速(h ⁻¹)	床层温度(℃)	CS ₂ 加入量(L/h)	出口H ₂ S(g/m ³)	备注
升温	12	300~500	200~250			
硫化初期	8~10	300~500	≤300	20~100	>2.0	
硫化主期	8~10	100~300	300~380	100~160	>20.0	
强化期	5~8	100~300	380~420	100~160	>20.0	
降温排硫	10	300~500	200~300		<1.0	

上述时间计划是针对单段催化剂的硫化时间表,每增加一段催化剂在硫化时间上再增加约10~12h。具体硫化时间与空速、电炉功率相关,请检修时切实重新调试和检修电炉。

4.6 分析频率

循环气中H₂>15%,O₂<0.5% 每小时1次;变换炉各段进出口H₂S分析,每小时1次。

5 升温硫化过程注意事项

(1)硫化时需注意温度,防止温度暴涨烧毁变换催化剂,严格控制硫化系统中氧含量小于0.5%。床层温度的控制以调节气量与加热器为主,适当改变二硫化碳加入量。应经常排放冷凝水,放空少量循环气,使循环气中H₂大于20%。

(2)硫化时,控制好床层空速在规定范围,以使触媒与硫化剂充分接触和反应。

(3)硫化时坚持的原则是:提硫不提温,提温不提硫。防止触媒严重超温,严格控床层热点温度不超过500℃。

(下转第46页)

力,以扎实有效的执行效率开创工作新局面。对此,望云矿是从强化时间观念、严格过程监管、践行履职担当上来严抓实抓的。强化时间观念。该矿企业科每年年初严格制定《年度目标管理责任书》,各项工作都结合每个岗位每个部门的定员定岗编制的岗位职责进行详细描述,在工作过程管理中,按照目标管理的要求,明确工作时间,将完成任务的目标、时间、得到的最后结果都贯穿于整个工作的过程中,什么时间内完成、分几个阶段完成、谁去完成、谁负责检查考核,从而形成“迅速反应、马上行动”的工作作风,坚决执行企业的各项规章制度,认真做好自己的本职工作,努力做到无论做什么事情都记住自己的责任;无论在什么岗位都对自己的工作负责,不用任何借口来为自己开脱和搪塞,执行到位。严格过程监管,就是以科学化、规范化、标准化为目标,全面加强过程监管,培养职工做完不等于做好的思想观念,

真正把各项工作的执行责任落实到位,敢于创造性地开展工作,在点滴中提高能力,并能够创新创效。践行履职担当,首先健全责任体系,加强绩效评估,严格责任追究。以工作实绩为导向,每月每季企业科结合工作业绩实行横向纵向考核,用数字说话,构建起以业绩为主要考核指标的评价体系,实行工资奖金挂钩,做到一级带着一级干,一级做给一级看,切实解决实际困难,促进企业健康发展。

所以,企业抓安全不能差不多,抓煤质服务不能过得去,经营管理不能马马虎虎,只有高标准、零缺陷、高绩效,才能高质量、拓市场、促发展;只有人人争做矿山工匠,不断将认真负责、追求卓越的良好风气落到实处;同时要积极由被动实施向主动执行转变,全面落实全方位、全过程、全环节标准措施,才能确保煤矿安全生产各项工作扎实有效推进。

(上接第 43 页)

(4)每小时分析 H_2 含量,发现低于指标及时报告处理。

(5)碰上紧急情况,如停车等,要先停电炉和二硫化碳。

(6)催化剂床层在没加二硫化碳前不得超过 250°C ,否则容易引起温度暴涨。

(7)各段催化剂床层务必要在 $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ 之间低温硫穿透,即床层出口 H_2S 大于 $2\text{g}/\text{m}^3$,

(8)硫化期间,阀门开关时应两人同时去,一人监护。

(9)补入 CS_2 量一定要有专人负责, CS_2 加入量要缓慢和稳定,防止 CS_2 过量造成床层超温或在系统内冷凝和吸附。

(10)硫化结束后,用 N_2 (或 CO_2) 将系统置换合格,不断补新鲜气取样,分析 $H_2S < 1.0\text{g}/\text{m}^3$ 为合格。

6 CS_2 的安全使用注意事项

CS_2 为淡黄色或无色透明的有毒易燃液体,能溶于醇及醚,不溶于水,比重 1.26,沸点 46.25°C ,在运输贮存或使用时应注意以下事项:

(1)贮槽引流管应用钢管或耐压橡皮管不要用塑料管。使用过程中如不慎泄漏而着火,应立即关闭充氮阀门开贮槽放空卸压,同时采取救火措施。

(2)防止 CS_2 洒在地上,或溢出储存设备,人体皮肤不得直接接触,防止火灾或灼伤。

(3)因 CS_2 极均易挥发,应放置在阴凉处,切不可暴晒,且液面上用水封住,。夏天最好在夜间将 CS_2 装入贮槽,且贮槽外壁设喷淋水降温,贮槽禁带油污。

(4)贮存、运输、使用时严禁吸烟和明火。

(5)着火时,使用沙土和干粉灭火,不能用 CCL_4 和水灭火。