

预硫化耐硫变换催化剂在煤化工生产中的应用

李晓斌¹ 康 霞²

1 黑龙江龙维化学工程设计有限公司新疆分公司 新疆 乌鲁木齐 830000

2 神华新疆化工有限公司 新疆 乌鲁木齐 830000

DOI: 10.18686/xdhg.v1i3.1172

【摘要】本文首先分析了预硫化耐硫变换催化剂的特点,其次例证了预硫化耐硫变换催化剂在煤化工生产中的应用,最后希望通过本文的论述,为今后研究与此相关的课题提供一定的参考价值。

【关键词】预硫化耐硫变换催化剂 煤化工 应用

引言

预硫化耐硫变换催化剂具有优异的结构、耐久稳定性、较高的强度、良好的活性和较强的抗毒性等优点。在煤制合成氨工艺中,采用预硫化耐硫变换催化剂可减少传输时间,降低工艺气体排放损失,同时消除硫化物在安全和环保方面带来的风险。

1 预硫化耐硫变换催化剂的性质

1.1 定义

预硫化耐硫变换催化剂是指使用前须将催化剂进行高温硫化,常用二硫化碳、硫醇或硫醚作为硫化剂进行硫化,因硫化过程中容易导致催化剂超温,进而损坏催化剂活性,故催化剂硫化之后需再经过钝化处理。

1.2 特点

预硫化耐硫变换催化剂为镁铝尖晶石结构,稳定性较好,具有如下特点:

以煤做原料,经高温高压处理后,其机械强度比同类催化剂的机械强度大 35% 以上,催化剂损坏率较低。虽该催化剂堆积密度不高,但其结构密度较高,转化率要高于同类催化剂 2—3% 左右。

该催化剂具有良好的有机硫和氢氰酸的水解特性,转化率高达 95%,将硫化氢高效转化为有机硫可用于减少低温甲醇纯化的操作负荷,以保护后续催化剂的使用寿命。

含金属的羰基化合物与该类催化剂接触后可立即分解,形成附着在催化剂表面上的金属硫化物,含有一定量金属羰基化合物的工艺气体在床层上方分解并沉淀在催化剂上,从而保护催化剂减少磨损及

中毒的隐患。

2 预硫化耐硫变换催化剂在煤化工生产中的应用

2.1 某公司实际生产中的应用

2018 年 1 月,某公司采用预硫化耐硫变换催化剂替代原有催化剂^[1]。

2.1.1 升温

根据测试结果,升温过程如下:第二变换炉升温至 90℃ 时需要 12 h,在恒温下加热 3 h,升温至 120℃ 时需要 9 h,欲将温度升至 220℃,需持续加热 14 h,恒温 10 h。

2.1.2 导气

经记录^[2],2018 年 1 月 21 日 19:20,管道开始升温,1 月 22 日 3:48 完成切换管道升温。因第二变换炉采用预硫化耐硫变换催化剂,故不需要硫化,首先,我们采用 N₂ 作为导气源,在导气初始阶段,系统中的压力维持在 0.25 MPa,在完成推进剂进料后,该层的最高温度达到 310℃,总耗时 8 h 28 min;而第一变换炉在催化剂硫化过程中,导气耗时 43 h,对比于第二变换炉,多花费 35 h 30 min。随着气体体积的增加,排气系统的排气阀逐渐打开,将系统中的压力维持在 0.25 MPa。当温度快速上升时,可以增加 N₂ 的导入量,同时加大放空量,并通过补充热量来维持系统恒温,根据床层的温度调节气体导入速率,待 N₂ 的导入量满足工况条件后,关闭进气阀。换气结束后,装置进入正常运行状态,温度集中在上层,变换炉的温度达到 20℃,CO 输出率约为 0.7%,并保持在正常范围内,表明催化剂活性良好。

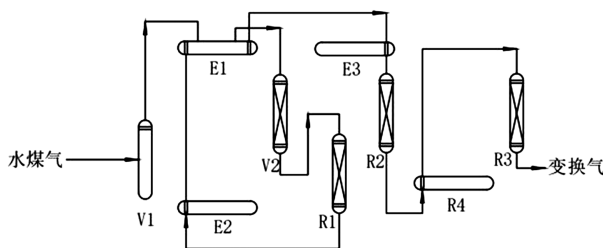
表 1 更换第二变换炉催化剂前后以及运行一段时间后的数据表

更换第二变换炉催化剂前数据							
时间	11.23	11.24	11.25	11.26	11.27	11.28	11.29
CO 含量	1.40	1.45	1.47	1.33	1.21	1.33	1.62
更换第二变换炉催化剂后数据							
时间	12.24	12.25	12.26	12.27	12.28	12.29	12.30
CO 含量	0.76	0.75	0.70	0.78	0.75	0.77	0.78
更换第二变换炉催化剂运行一段时间后数据							
时间	2.27	2.28	2.29	2.30	3.0	3.1	3.2
CO 含量	0.85	0.87	0.87	0.88	0.84	0.83	0.77

表 1 数据表明在催化剂更换之前,第二变换炉出口处的工艺气体中 CO 含量约为 1.4%,切换开关后,出口处的工艺气体中 CO 含量为 0.7-0.8%,2 个月后,出口处的工艺气体中 CO 含量增加至约 0.85%。值得注意的是,在某些情况下,气化过程中排放的工艺气体蒸汽比率的波动有时会引起工艺气体中 CO 含量的波动。发电厂更换第二变换炉催化剂时,为了缩短开车硫化时间使用预硫化耐硫变换催化剂,不但简化了流程,防止污染,同时操作简单,风险走低,根据后期的操作情况来看,再生后的催化剂活性完全满足生产要求。

2.2 煤制成氨装置的应用

2.2.1 变换流程及催化剂更换



如图 1,在水煤气分离罐(V1)之后,进入热交换器(E1)升温,后通过过滤器(V2)进入第一变换炉(R1),再通过废热锅炉(E2)后,到热交换器(E1)进行冷却处理,再经废热锅炉(E3)冷却后,进入第二变换炉(R2),通过回收锅炉(E4)冷却后,进入第三转

换炉(R3),所得气体即为变换气^[3]。2018 年 8 月,该公司采用预硫化耐硫变换催化剂替代第二变换炉中原有催化剂,替代总量约 36%,更换时间为 36 h。

图 1 变换流程示意图

2.2.2 应用分析

(1)升温:如表 2 所示,加热器在氮气为 12000 m³/h,系统压力为 0.4 MPa 的条件下加热温度转换系统。通过记录温度升高过程可知,平均加热速率为 5.6 °C/h,最大加热速率为 12.5 °C/h,升至预设温度后,恒温 6 h,因采用预硫化耐硫变换催化剂,没有硫化时间,故在结束前 3 h 即完成投料,与前期采用的传统催化剂相比,很大程度上缩短气体的放空时间。

(2)运行效果:系统在 2018 年 9 月~2019 年 3 月期间运行相对平稳,平均负载为 98%,第一变换炉和第二变换炉出口处的 CO 含量明显低于计算值,第一变换炉中 CO 的平均转化率为 92%,第二变换炉中 CO 的平均转化率为 83%。根据对床层热点温度的了解,传统催化剂相比,预硫化耐硫变换催化剂的性能是最好的。尽管在第一床层某处更换了催化剂,但并不影响催化剂的催化活性,同时还增加了催化剂的使用寿命。

表 2 第一变换炉升温记录

时间(h)	入口温度(°C)	第一层温度(°C)	第二层温度(°C)	第三层温度(°C)	出口温度(°C)
0	59	33	28	29	50
8	150	108	95	76	60

续表

时间(h)	入口温度(°C)	第一层温度(°C)	第二层温度(°C)	第三层温度(°C)	出口温度(°C)
16	167	148	143	140	97
24	193	192	191	190	180
30	194	195	197	197	182

表 3 第一变换炉运行分析

时间(h)	入口温度(°C)	第一层温度(°C)	第二层温度(°C)	第三层温度(°C)	出口温度(°C)	进口 CO (mol%)	出口 CO (mol%)	压差(MPa)
2018.9	256	401	406	407	407	42.31	3.11	0.04
2018.10	256	388	402	406	406	41.83	2.85	0.04
2018.11	261	376	395	405	406	44.56	3.44	0.04
2019.3	264	354	378	406	406	46.08	3.84	0.04

表 4 第二变换炉运行分析

时间(h)	入口温度(°C)	第一层温度(°C)	第二层温度(°C)	第三层温度(°C)	出口温度(°C)	进口 CO (mol%)	出口 CO (mol%)	压差(MPa)
2018.9	250	260	262	264	264	3.11	0.63	0.02
2018.10	250	257	260	262	262	2.85	0.60	0.02
2018.11	249	257	262	263	263	3.44	0.61	0.02
2019.3	250	257	263	266	266	3.84	0.64	0.02

2.3 经济效益和社会效益分析

在使用传统耐硫变换催化剂时,许多工艺气体被注入炬系统燃烧,由于气化工工艺采用的是 GE 气体工艺^[4],无法进行回收,煤泥的消耗量为 36 m³/h (折合 6000 kcal/kg,相当于煤炭 30 t/h),空气耗量达 90 t/h,用于工艺气体的分离消耗约 27000 KWh,其他方面较少。工业用煤、蒸汽和电的单价按 520 元/t、150 元/t 和 0.42 元/KWh 计,传统催化剂的硫化时间通常是预硫化耐硫变化催化剂的 24 倍之多,直接产生的经济效益为: $E = 30 \times 24 \times 520 + 90 \times 24 \times 150 + 27000 \times 24 \times 0.42 = 970560$ 元,非常可观。

使用预硫化耐硫变换催化剂带来的社会效益主要是消除了传统催化剂在硫化过程中产生的的安全和环境风险。

3 结语

本文首先从预硫化耐硫变换催化剂的定义和特点两个方面对预硫化耐硫变换催化剂的性质进行了分析,其次例举某公司实际生产过程中的应用及煤制合成氨装置的应用论证了预硫化耐硫变化催化剂的优势,最后希望通过本文的论述,对今后研究与预硫化耐硫变换催化剂在煤化工生产中的应用相关的课题有一定的借鉴与指导作用。

【参考文献】

- [1] 吕木兰,马帅,岑建孟,夏芝香,方梦祥. 煤焦油加氢过程中 NiWP/Al₂O₃ 催化剂失活研究[J]. 煤炭转化, 2019,42(04):66-73.
- [2] 赵勇纲,龙纪森,白杨,靳熹,刘璇,邓磊,车得福. 准东煤飞灰对 SCR 催化剂活性影响的实验研究[J]. 锅炉技术, 2019,50(03):1-6.
- [3] 付国. 预硫化耐硫变换催化剂在煤制合成氨装置的应用[J]. 化工管理, 2017(13):75-76.
- [4] 郝元国,马燕,孙森元. 清洁型 KC-103S 预硫化耐硫变换催化剂在 GE 水煤浆加压气化合氨装置上的应用[J]. 广东化工, 2015,42(23):76-77.