

变换炉床层温度调整方法浅析

丁勇¹ 姜苏琴²

1 南京诚志清洁能源有限公司 江苏 南京 210048; 2 中船重工鹏力(南京)智能装备系统有限公司 江苏 南京 210000

【摘要】变换炉床层温度的高低在整个变换反应过程中影响很大,因此,本文从变换反应的原理及变换炉床层温度的特性展开论述,探讨了合成气中一氧化碳变换炉床层温度调整的方法,以供参考。

【关键词】变换炉; 一氧化碳; 反应原理; 床层温度; 变换气量

合成气中的一氧化碳在变换炉中经过催化剂作用与水反应生成氢气和二氧化碳,氢气是石油化工中很重要的原料之一,氢气的生产与应用已经被国际上许多国家所重视。变换反应生成氢气是一套比较成熟的工艺,其中变换炉是变换反应的场所,床层温度的控制是变换反应高效持续进行的保证。因此,在变换反应过程中床层温度的调整极为重要。

1 变换反应的原理

1.1 变换气体的组成

变换气体主要是CO、H₂、CO₂等气体和水蒸气,通常将CO、H₂、CO₂等气体称为变换干气,而含有水蒸气的变换气体称为变换湿气。其变换干气中CO、H₂、CO₂的体积分数分别约为:40%、40%、20%,而变换湿气中水蒸气的总量与CO、H₂、CO₂等气体的总量之比大约为1.3。

1.2 变换炉催化剂的性质

1.2.1 催化剂的种类

变换催化剂为耐硫型催化剂,主要的活性组份为CoS和MoS₂,载体组成主要为MgO、Al₂O₃、SiO₂等。

1.2.2 催化剂的使用温度和压力

催化剂适用于230℃-500℃的温度范围,耐热温度可以达到550℃。在应用初期要求温度尽量控制低一点,在工艺条件5.85MPa,水汽比1.33左右的条件下温度控制在280℃-300℃为宜,变换炉入口温度一般控制在240℃-260℃。催化剂适用压力在2.5MPa-8.5MPa之间。

1.2.3 工艺气硫含量的要求

因为MoS₂与H₂S之间存在以下平衡:
MoS₂ + H₂O ⇌ MoO₃ + H₂S,由平衡反应方程式可以看出如果工艺气中的H₂S含量的升高,该反应向逆反应方向进行,MoS₂的含量会升高,催化剂的活性组分也会升高。这种催化剂要求工艺气中硫化物含量一般不小于

0.01%,这样才能在使用中不发生反硫化反应,保证活性组分MoS₂不被破坏。也就是说该催化剂对工艺气中H₂S含量有最小含量的要求,一旦工艺气中H₂S含量低于最小含量值,催化剂就很难发挥其活性能力。从相关的文献中可以得到催化剂对工艺气中最低H₂S含量的计算公式,如下:

$$S=R/(T/350)^{4.65}$$

式中:S:工艺气中H₂S的最低含量;

R:工艺气中水气比的值;

T:变换炉床层的最高温度。

从上面的计算公式可以得出,不同的反应条件下,催化剂对工艺气中的H₂S含量要求也是不一样的;如果工艺气中H₂S含量低于计算要求的最低值时,将会发生反硫化反应,从而使催化剂活性组分下降,导致催化剂失活。因此为了保证催化剂活性不被破坏,在变换炉正常运行时尽量维持较低的入口温度。新催化剂刚开始使用时,由于催化剂的整体性能较好,应当尽量维持低的床层温度。这样,不仅有利于设备设施的安全稳定运行,而且还可延长催化剂的使用寿命,避免催化剂受到高温冲击的风险,使催化剂长期保持良好的活性和操作性能。由于其反应条件的影响,主要为催化剂的起活温度,变换炉的入口工艺气温度尽量高于催化剂的起活温度20℃以上。综上所述,变换炉的入口温度在保证催化剂起活的条件下尽可能的降低。

1.3 变换的化学反应

变换的反应式:CO+H₂O ⇌ CO₂+H₂,该反应是强放热反应。通过变换反应可以使工艺气中的CO含量大大降低,相反H₂的含量变得很高。高氢含量的富氢气可以满足后续工艺需求。

2 变换炉床层温度的控制

根据变换反应式可知,只要有反应进行就会放出大

量的反应热。但是变换气体不断进出变换炉，必然会带出大量的反应热。所以变换炉床层温度主要是由变换气量和变换气的初温决定，合理的控制变换气初温和气量会使床层温度平稳，变换反应持续高效进行。因此，笔者以低、中、高气量（比较于变换炉的设计气量而言）来讨论变换炉床层温度特性，提出优化方案，以供参考。

2.1 变换炉低气量运行

变换炉在低气量运行时，由于进气量小，气流速度低，气体在变换炉中停留的时间长，大部分气体在变换炉上部进行变换反应。在变换炉上部进行反应放出的热量通过气流将热量带到变换炉的中部和下部，将变换炉的中部和下部加热，使得变换炉的中部和下部也能维持一定的温度，基本上与变换炉上部床层温度一致。此时，变换炉整体床层温度低，床层之间的温差较小，由于变换气体带出的热量较少，一般变换炉入口气体的温度较设计范围值稍低些。如果在低气量运行时整体床层温持续下降，可以适当增加进气量来调节变换炉的床层温度。

2.2 变换炉中等气量运行

变换炉在中等气量运行时，由于气量增大，空速增加，一部分气体在变换炉上部进行变换反应，另一部在气体在变换炉中部。所以变换炉中部的温度高于变换炉上部温度，变换炉下部温度基本与中部一致。此时，变换炉上部与中部和下部有明显的温差，变换炉整体床层温度变高。变换气体会带出一部分热量来加热变换炉入口气体，变换炉入口气体的温度基本会在设计范围值内，可以通过变换炉的入口工艺气温度来调节床层温度。

2.3 变换炉高气量运行

变换炉在高气量运行时，由于气量大大增加，空速很高，在变换炉上中下部位都会有气体进行反应，所以变换炉从上到下床层温度逐渐增高。此时，变换炉内被带出的热量较大，整体床层温度下降，床层之间有明显的温差，变换气体带出大量的热量，带出的热量将入口气体加热，一般变换炉入口温度较设计范围值稍高些。如果在高气量运行时整体床层温持续下降，可以适当减小进气量来调节变换炉的床层温度。

变换炉的通气量与入口气体温度、床层温度的关系图，如图1和图2

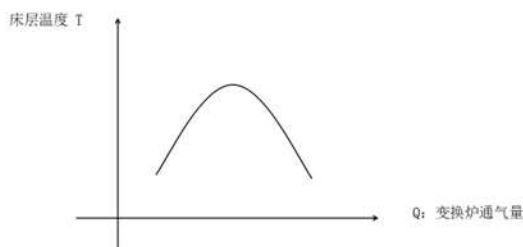


图1

由图1可以看出变换炉的床层温度随着变换炉通气

量先增高再降低，变换炉具有最大通气量和最低通气量，同时变换炉的最高操作温度不可以超过变换炉的设计温度。

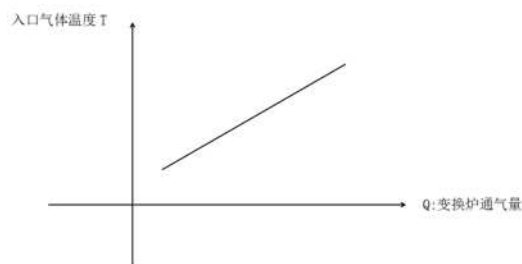


图2

由图2可以看出变换炉的入口温度随着通气量的增加而升高。当变换炉在最小通气量时变换炉的入口气体温度最低，当变换炉在最大通气量时变换炉的入口气体温度达到最高。

3 变换炉床层温度异常情况的调整

序号	现象	原因	处理方法
1	变换炉的床层温度突然过高	1. 工艺气中氧含量高； 2. 工艺气的水气比太小； 3. 变换炉入口温度高； 4. 工艺气中的一氧化碳含量高； 5. 通过的的气量太小；	1. 降低氧煤比例操作，如果氧含量持续过高，可以先将变换炉退气停车处理； 2. 提高工艺气的水气比，提高空速； 3. 用入口副线进行操作，降低入口温度； 4. 调整入口气体中一氧化碳的含量； 5. 适当增加通气量；
2	变换炉的床层温度突然过低	1. 变换炉入口温度太低； 2. 工艺气带水进入变换炉； 3. 通气量太大； 4. 水气比太大； 5. 工艺气中一氧化碳含量低；	1. 提高变换炉入口温度； 2. 气液分离罐及时排水，降低工艺气带水。如果床层温度快速下降，可以先将变换炉退气停车处理； 3. 减小通气量； 4. 调整水气比，降低入口气体压力； 5. 调整入口气体成分，提高一氧化碳含量；

4 结束语

变换炉的床层温度对变换率和变换炉的催化剂使用寿命影响显著，整体床层温度太高或太低，要么降低了气体的变换率，要么造成催化剂的使用寿命降低，从而增加投资成本。为了保证变换的稳定高效运行，要合理的调整好变换炉的床层温度。因此，本文通过分析工艺气的成分、变换炉的反应原理、变换炉催化剂的性质、变换炉床层温度特性，指出不同情形下变换炉床层温度特点，总结出变换炉床层温度的调整以及变换炉异常温度的处理。

【参考文献】

- [1] 王宗涛. 合成气组分对甲醇合成的影响 [J]. 化工设计通讯 .2013.(06).
- [2] 代炳新. 我国煤基甲醇制烯烃技术进展 [J]. 河南化工 .2010(07).
- [3] 甘煜华. 变换炉出口 CO 含量控制 [J]. 化工自动化及仪表 .1983(06).
- [4] 李速延, 周晓奇. CO 变换催化剂的研究进展 [J]. 煤化工 .2007(02).
- [5] 王莉, 罗新乐, 吴砚会. 一氧化碳低温变换催化剂研究进展 [J]. 化肥设计 .2011(02).
- [6] 李正璞. 一氧化碳变换工艺条件和催化剂选择 [J]. 化肥设计 .1989(01).
- [7] 史克昕, 任毕龙. 影响一氧化碳变换率因素的浅析 [J]. 氮肥技术 .2006(03).
- [8] 崔连荣. 优化调整降低低温变换炉出口气 CO 含量 [J]. 中国商界 (下半月).2008(06).