

工艺条件对耐硫变换催化剂活性的影响

刘锦光

6127241988****1610

【摘要】转化催化剂是合成催化剂氨固体燃料原料,液体或气体含有一氧化碳。煤气化产生的半水煤气含有 25-34% 的一氧化碳。一氧化碳对氨合成催化剂有毒,因此必须在原料气输送至综合分析了预硫化效果、硫化程度、工艺条件、床层流量偏差、CO-MO 的启动和停止等因素,分析了降低抗硫变换催化剂活性的原因。结合生产实践,指出采用催化剂脱硫的方法可以降低催化剂的类型活性,采用较低的入口温度,保持稳定的操作参数。

【关键词】CO-MO 系变换催化剂;反硫化;催化剂活性

我国化石能源结构具有煤多、油少、气少的特点。近年来,由于能源供应与交通环境之间的矛盾,我国将生产类似的基础化学品(如氨,甲醇)和新的煤化工产品(如煤烯烃、煤石油、煤、乙二醇和天然气)与原材料相比质量较差,以及高硫煤和褐煤,重油和稀土。耐硫钴钼转化催化剂由于其无限制的抗硫性和较宽的活性温度范围,近年来在工业上得到了广泛的应用。

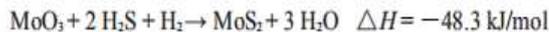
1 CO-MO 系耐硫变换催化剂

催化剂的培养条件对水气转换催化剂中 CO-MO 活性成分的结构、配置和化学状态有一定的影响。在许多专利文件中都报告了硫转化为 CO-MO 催化剂的培训方法,这些文件通常是通过浸渍和混合而编写的。近年来,为制备氢催化剂而制作异质离子交换剂的准备工作,以及与氢相结合的研究和开发工作,均已完成。使用异质聚酸作为催化剂,准备预处理,可增加钼原子与 CO/MO 原子的原子比,为了使 Co/Mo 原子比原子更好,并且这种催化剂具有很高的催化活性。在催化剂的准备过程中,通常需要添加一定数量的碱性金属,为使所获得的转化催化剂显示出低温转化的高水平,而钾的最佳来源为 K₂CO₃。加入 K₂CO₃ 将提高 M5+ 的稳定性,并在一定程度上改善水气转换催化剂的结构。此外,金属的负荷通常是由使用尽可能少的金属的较高的转化活性所决定的,而在催化剂中使用的是 Co-Mo;在 A1203 载体的工作,弹性模量通常是 865507 × 15wt 约 165507 × 5 × WT。混合方法通常可以分为干湿混合。催化剂通常是在混合的基础上制造的:首先一定数量的 NH₄) 6Mo7024*4H₂O, Co) (NO₃) r6H₂O、稀释的硝酸和准硝酸铝石头加入搅拌机,拌和在溶液中,然后加入轻氧化镁搅拌。均匀放置在挤出机成型,然后在 120 ° C 角干燥,然后在不同温度下燃烧,产生催化物质。在催化剂的制备过程中,焙烧温度各不相同,催化剂的结构,表面活性种的种类,表面面积和孔型的结构也各不相同,这影响到催化剂的催化性能。一般来说,过高的焙烧温度可能会导致催化剂表面面积的减少,从而导致催化剂活性降低,

因此在准备过程中催化剂,我们必须选择合适的燃烧温度。

2 影响耐硫变换催化剂活性的因素

2.1 催化剂的实际预硫化效果。Co-Mo 耐硫转化催化剂活性组分在使用前以氧化态 (CoO 和 MoO₃) 的形式存在,活性较低。在正常工艺生产前,需要对催化剂进行预硫化,以获得硫化催化剂的活性组分 (COS 和 MoS₂)。



在这种类型的催化剂中经常使用的硫化方法包括将 CS₂ 用作硫化剂,并将氮的硫化物合成部分纳入循环中,使用 CS₂ 作为硫环流剂等。在多个阶段对 CO-Mo 型抗硫催化剂的硫化氢还原反应进行,并通过 O-S-2 型交换监测。因此,在催化剂硫化之后,催化剂层的温度应逐步升高。实现其深度硫化氢,提高其催化剂中的硫含量,使其能够充分发挥其最大的活性。在使用 CS₂ 循环硫化法作为硫化剂和氮中添加硫合成剂时,应充分考虑到高浓度硫的影响。对硫催化剂层转化的反应量,导致额外床层温度升高,以及使用纯氨氮循环将 CS₂ 用作硫化物,必须确保 CS₂ 改变炉层温度高于 220。硫化还原催化剂应加强 H₂、CO 在硫化氢循环中的作用。可由高浓度引起的,避免形成钴钼等活性成分的单片形式;这导致催化剂的活性不可逆转的下降。

2.2 变换原料气中氧含量过高。在硫丹还原后对 CO-Mo 转化的抗硫催化剂存在于硫化物形式的 Cos 和 Mos₂,当接触氧气或空气时,会产生严重的氧化反应,而 SO₂ 的形成会导致催化剂的损失,因为硫酸盐化和生产过程中的腐蚀。在下游的设施。在正常生产过程中,应严格控制原料气中的氧含量,并进行 CO < 0.1%] v/v 调节。在工厂停工和修理时,应始终在氮气压力下保持可转换炉的催化剂层,以防止空气进入催化剂层。

2.3 催化剂超温运行。Co-Mo 催化剂在反应堆床上的热点温度超过最高允许温度下有一定的限制,这将不可避免地

导致催化剂表面微孔结构的重大变化,减少孔的体积及其比表面,和催化剂的活性明显下降。在催化剂的高温下,一层会产生凝固现象,从而导致催化剂层中通量明显的位移,以及随着炉内负荷分配制度的变化,催化剂层可能会部分过负荷,或者由于上部活动减少而部分过负荷。在反应负载下移位所产生的催化剂,引起对催化剂下层内外表面的反应。动能大大提高,催化剂粒子内部发生急剧变换,催化剂粒子内部温度过高,产生热由于反应,不能及时丢失,催化剂的内外表面会发生高温现象。在催化剂活性降低的情况下,生产可通过提高催化剂层温度或增加蒸汽/气体比,实现转变反应;这不仅直接导致系统内能源消耗的增加,而且不可避免地导致低活性催化剂的损失。

催化剂层的超温现象主要发生在反应堆系统关闭和负荷大幅度波动,特别是在转换系统的碳酸化情况下,催化剂应在长时间内完全避免超过最大允许温度的工作。在工艺操作中通常严格控制从反应堆地层中提取气体的速度,通过扩大蒸汽/气体比或增加大量惰性气体,确保对催化剂层转换的反应平稳,将氮转化为合成气体,并避免产生甲烷化等副作用;当加载换能器,可以适当地降低转换系统的工作压力。为了最终实现目标,避免在催化剂床上出现高热。所有这些无疑在某种程度上提高了抗硫转化为 Co-Mo 系统的催化剂的热稳定性要求。

2.4 催化剂粉化。催化剂雾化的原因包括气体合成区和转换系统的水迅速排出,在正常运行时,合成气区发生水的情况下,反应器入口温度急剧下降。在催化剂层高温下,液态水进入催化剂层的合成气体迅速扩散到内外表面,以及催化剂的气孔瞬间膨胀,导致催化剂孔隙压力急剧增大,在催化剂的一定强度下,催化剂的内部孔隙度发生变化,而在严重程度下,催化剂的粉状形成发生变化。在催化剂粉末形成后,孔的体积和表面面积缩小,从而降低了催化剂的活性,

催化剂层的电阻提高,系统中的能量消耗增加。为了避免这种现象,进入反应器时气体合成温度应严格控制在 20 以下的温度,并相应控制水蒸气压力,确保不积聚液体水。在反应堆前面的煤气管道。应当指出,在可能的情况下,使用温度调节器控制进入热冷水的反应堆应:避免水温急剧变化,防止液体大量积聚。在转换系统停止后,催化剂层应系统地排干;为了防止在催化剂层温度降低后在催化剂内外表面形成凝结水,这就降低了它的强度,加强了催化剂分散的趋势。

在催化剂内表面和外表面加注和降压过程中,应保持一定的压力;这在催化剂内外表面产生一定的力。在这种情况下,催化剂颗粒会破碎,在进行全部卸货和卸载作业时,应充分考虑到催化剂的强度,避免对催化剂造成不必要的机械损坏,以及装载设备和工艺管线的可能性。

具有抗硫转化性能的 Co-Mo 催化剂,应尽可能具有较低的入口温度,高于水蒸气露点以确保和尽可能保持催化剂的低温特性。在关闭温度、压力、温度等各种工艺参数时,尽量确保平稳度和减少停机次数,蒸汽/气体比和硫化氢浓度在换能器系统。当使用催化剂在 Co-Mo 系统中抗硫化氢,提高催化剂热层温度时,蒸汽/气体的比例也应增加过程中的 H₂S 含量,为了尽可能避免产生防腐剂。

【参考文献】

- [1] 纵秋云,余汉涛,郭建学.Shell 煤气化耐硫变换工艺流程研究[J].大氮肥,2019,22(5):39.
- [2] 林青松,谭永放,郝树仁.Co-Mo 系耐硫变换催化剂的 TPS 表征[J].大氮肥,2019,22(4):22.
- [3] 彭爱华,奕新,王会芳,方维平.钾对耐硫变换催化剂活性的影响[J].工业催化,2018(3):36-39.