

LB208 型低温变换催化剂

在乙炔尾气“30.40”合成氨装置上的应用

任天河（甘肃靖远煤业集团刘化公司，甘肃 永靖 731603）

摘要：低温变换催化剂广泛应用于煤、天然气、焦炉气、煤基合成油尾气、钢厂尾气、乙炔尾气等原料的制氢、制氨工艺中的 CO 深度变换反应。本文系统阐述了该催化剂的装填、升温还原、使用状况及维护保养。

关键词：低温变换催化剂；装填；升温还原；使用状况；维护保养

青海某合成氨装置，是以天然气部分氧化法生产乙炔尾气为原料，年产合成氨 30 万 t、尿素 40 万 t。其生产工序包括：低温脱硫、一、二段加氢转化、中、低温变换、MDEA 脱碳、PSA 变压吸附制氢、甲烷化精制、压缩、低压 CASALE 轴径向氨合成塔等工艺生产合成氨。低温变换炉有效体积：59m³，低变催化剂使用甘肃刘化（集团）亿诚化工有限责任公司生产的 LB208 型低温变换催化剂，现就催化剂在该装置上升温还原、维护保养以及应用情况做以总结。

1 LB208 型低温变换催化剂介绍

低温变换催化剂广泛应用于煤、天然气、焦炉气、煤基合成油尾气、钢厂尾气、乙炔尾气等原料的制氢、制氨工艺中的 CO 深度变换反应，能使 3.5% CO 降到 0.20% 以下，从而提高了 H₂ 和 NH₃ 产量。

LB208 型低温变换催化剂是我公司在多年生产 B202、LB204 型低温变换催化剂的基础上，经过不断优化生产工艺、调整 Cu-Zn-Al 配方，并与国内科研院所、高等院校联合开发的新一代低水汽比、出口 CO 含量低的 CO 低温变换催化剂。采用共沉淀法生产和国家专利技术压片成型，增加了有效成份 CuO、ZnO 及其他组分含量，使其内部骨架结构更为合理和稳定，有效的提高了 Cu 晶粒的稳定性，使催化剂低温活性更好、稳定性和抗毒性更强，不易热衰老、机械强度高、不易粉化、使用寿命长等特点。

1.1 物化性能

外观 ϕ 5*4~5mm；CuO：~37.0%；ZnO：~35.0%；Al₂O₃：~10.0%；堆密度：~1.4kg/L；烧失重：< 8.0%；其他：~余量。

1.2 技术指标（执行 HG/T3556-2012 标准）

名称	指标	名称	指标
耐热前 CO 转化率	$\geq 93.0\%$	耐热后 CO 转化率	$\geq 90.0\%$
颗粒抗压碎强度	$\geq 180\text{N/cm}$	低强度百分率 (< 110N/cm)	$\leq 10\%$

磨损率	$\leq 5.0\%$	还原后体积收缩率	~6%
-----	--------------	----------	-----

2 催化剂的装填

低变炉规格： ϕ 3600mmH=11840mm、分一层装填，催化剂有效体积 59m³。炉内借用布袋子，人踩在木板上不能直接踩在催化剂上，均匀撒布，遂桶拨平，不准堆积。控制自由落差 < 0.5m，催化剂的上、下表面装填惰性 Al₂O₃ 球（ Φ 50mm、 Φ 25mm 各一层），并铺一层不锈钢钢丝网（10 目，丝经 0.8mm）。

3 催化剂的升温还原

3.1 升温还原条件

N₂ $\geq 99.999\%$ 、总 S $\leq 0.1\text{ppm}$ 、Cl⁻ $\leq 0.01\text{ppm}$ 、空速：~300h⁻¹、载气流量：~35000Nm³/h、压力：0.40~1.0MPa。

3.2 升温还原流程及进程

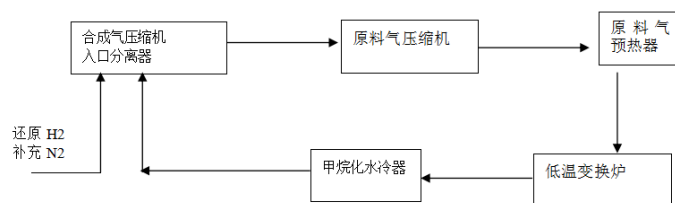


图 1 升温还原进程表

3.3 升温还原

2014 年 4 月 2 日 9:00 系统吹出、置换、分析合格（O₂=0.10%），低变催化剂用一期合成氨 N₂ 升温，循环 N₂ 流量：20000~30000Nm³/h，升温速率：~15℃，16:00 处理压缩机出口过滤网停止升温；21:40 压缩机出口过滤网处理完毕，低变催化剂重新升温，4 月 3 日 2:30 低变炉热点温度达 122℃，低变炉进入恒温阶段，恒温 6h，以除去催化剂中的物理水，并缩小床层温差；4 月 4 日 23:00 低变炉温达 180℃，采用一期合成氨甲烷化精炼气进行还原；初始 H₂ 浓度：~0.30%、循环 N₂ 流量：~20590Nm³/h，4 月 6 日 3:30 DN25、DN50 配 H₂ 流量计指示失灵，停止还原，更换 DN25 配 H₂ 阀后 8:00 继续配 H₂ 还原；14:05 因 N₂ 压缩机出现故障，使循环 N₂ 流量降低，催化剂床

层降温停止还原；16:00 压缩机恢复正常后催化剂继续还原；19:00 一期合成氨冷却器出现故障，低变催化剂停止还原。23:00 恢复正常后继续还原；4 月 8 日 1:40 循环压缩机出口阻力增大，低变又停止还原，低变炉做保温保压处理（P: 0.78MPa、T: 208℃）；17:00 循环 N₂ 压缩机处理正常后，开启压缩机建立循环，低变催化剂重新进行还原。催化剂升温还原严格按方案进行，升温还原期间配 H₂ 浓度、床层温度控制较好，故没有出现炉温波动、超（230℃）等现象，催化剂还原正常良好。

3.4 升温还原注意事项

①升温至床层热点温度 120℃ 须恒温，以脱出催化剂中的物理水；180℃ 再次恒温，以缩小床层的径向和轴向温差，为还原做准备，防止还原时反应不均匀；

②还原时增加分析次数，用 N₂ 做介质时，要求：N₂ ≥ 99.99%、总 S ≤ 0.1ppm、Cl⁻ ≤ 0.01ppm，随时打开分离器出口导淋排放物理水和化学冷凝水，以减少水汽浓度；

③为使催化剂在使用时有好的低温活性，控制好初期还原时间、配气浓度、床层温度，做到“低温还原、低温出水，提 H₂ 不提温、提温不提 H₂”的原则；

④尽量在高空速条件下还原，有利于催化剂还原彻底和节省还原时间；

⑤还原过程中出现床层温度有猛升现象倾向，应立即切断配气阀，加大 N₂ 循环冷却降温。同时要及时分析补充 N₂ 的纯度，严防 N₂ 中 O₂ 浓度超标而超温，影响催化剂活性；

⑥还原末期，应连续分析进、出口 H₂ 浓度，至耗 H₂ 不明显，可逐步提高入口温度至 205~210℃、床层温度至 230℃，每次提温 3~5℃，稳定半小时，提 H₂ 时每次提 0.5~1.0%，如果提温后还是不耗 H₂，且床层无温升，则可将入口 H₂ 浓度逐步提高到 20% 以上，维持 4~6h，床层仍无温升、无 H₂ 耗，证明催化剂已还原结束，还原过程中床层最高温度不能超过 230℃；

⑦中变出口 CO、总 S、Cl⁻ 等合格后方可向低变导气。

4 催化剂使用情况

2014 年 4 月 9 日 9:40 中变向低变导气，催化剂进入正常生产运行阶段，目前已经运行二年多时间，从运行情况看，LB208 型低温变换催化剂具有以下优点：

①低温活性好、转化率高。LB208 型催化剂因为采用独特的共沉淀法工艺生产，调整 Cu-Zn-Al 配方，增加了活性组分 CuO 含量，使活性组分铜晶粒分散度均匀、比表面积大，存在多形态 Cu 的分布；体现出易还原操作、低温活性好、CO 转化率高的特点；

②稳定性和抗毒性好。因为生产工艺独特，又添加了耐热性和抗毒性组分，使 LB208 型催化剂具有适宜的

孔结构和较高的 ZnO 含量，使 ZnO 表面积达 230m²/g，其特性更加优异，比其他型号低变催化剂更具有热稳定性和抗毒性，使用两年多低变床层热点温度：~201℃，因而延长了催化剂的使用寿命；

③产品外观质量好、强度高。LB208 型催化剂采用国家专利技术压片成型，使催化剂外观颗粒完整、强度高、粉尘少、磨耗率低。使用一年多来，经历了多次开停车、第二中变炉算子板塌陷使中变催化剂内漏导致中变催化剂粉末带入低变炉、中变废锅给水预热器内漏等考验，低变炉入口压力 3.10MPa，出口压力：3.05MPa，出、入口压差 ΔP=50.2kPa；

④催化剂中游离水水分低只有 4% 左右。升温还原时加快了催化剂的升温速率，缩短了恒温脱除物理水的时间，也大大缩短了开车时间。

5 催化剂的使用及维护保养

①严格控制操作温度。操作温度过高，易造成催化剂热老化、烧结，催化剂活性下降愈快。但操作温度不宜过低，若低于露点温度，水蒸气将冷凝，溶解杂质的冷凝液将侵害催化剂，从而影响活性及强度，缩短其寿命。要求进低变换炉的中变气；

②总硫 ≤ 0.1ppm、Cl⁻ ≤ 0.01ppm，防止油类、毒物、杂质等进入催化剂床层，以免降低催化剂的使用性能；

③不定期检查中变废锅给水预热器，防止内漏带水或冷凝液带入炉内。每次开停车时要排净设备内的冷凝液，以便减少冷凝液对催化剂的粉化，进而减小对活性、强度的影响；

④稳定生产工艺操作条件，热点温度波动每小时不超过 ±2℃；

⑤抓好变换系统稳定运行，尽可能减少系统的开停车及加减负荷次数，同时严格控制加减负荷速度，以便有利于控制床层温度的波动幅度，减少气流对催化剂机械强度冲击；

⑥开停车时严格控制卸压速度 < 0.1MPa/min，防止变换炉由于快速卸压而导致催化剂爆裂而产生“爆米花”，使床层阻力增大，影响正常生产。

6 结束语

本炉低变催化剂运行至今约 3 年多时间，这期间系统经过多次开停车、特别是第二中变炉算子板塌陷导致中变催化剂粉末带入低变炉、中变废锅给水预热器内漏等考验，低变催化剂目前使用情况良好，充分体现了 LB208 型低变催化剂具有低温活性好、CO 转化率高、抗冷凝水性能强、抗毒性能好、外观强度好、床层阻力小等特点，在正常使用条件下，本炉催化剂再使用 3~4 年是没有问题的。

参考文献：

[1] 向德辉, 刘惠云. 化肥催化剂实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.