

# 一氧化碳变换反应超温控制 动态模拟及分析

傅亮\*, 刘芹, 陈国平

(中石化宁波工程有限公司, 浙江 宁波 315000)

**摘要:** 通过使用 HYSYS 软件, 结合某水煤浆制氢项目, 对变换炉超温后几种常见降温控制方法进行了动态模拟, 从降温效果、速率等方面进行比较, 总结出各工况所适用的降温控制手段, 为生产实际提供参考。

**关键词:** 变换反应; 超温; 动态模拟; 降温措施

**中图分类号:** TQ113.26

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2018)01-0196-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.01.047

## Dynamic simulation and analysis on controlling over-temperature of CO shift reaction

FU Liang\*, LIU Qin, CHEN Guo-ping

(Sinopec Ningbo Engineering Co., Ltd., Ningbo 315000, China)

**Abstract:** Based on a coal slurry to hydrogen project, the HYSYS software is used to simulate dynamically several common cooling temperature controlling methods that are used to solve the over-temperature problems for CO shift reaction furnace. Comparisons are performed from aspects of cooling effect and rate among these methods, and the suitable cooling temperature controlling methods for each working condition are summarized, aiming at providing reference for practical production.

**Key words:** shift reaction; over-temperature; dynamic simulation; cooling measures

一氧化碳变换反应是将一氧化碳转化为氢气的过程, 反应热为 41.19 kJ/mol, 是强放热反应。根据气化技术的不同, 变换反应原料粗合成气中的 CO 含量(干基)一般为 15%~70%, 水气比为 0.2~1.5。对于低水气比、CO 含量高、催化剂装填量大的工况来说, 第一变换炉由于处理负荷大, 尤其是变换单元初次导气过程缺乏操作经验, 且催化剂活性较高, 放热剧烈, 若操作控制手段不当, 极易造成变换炉的超温, 轻则导致催化剂的烧结, 活性降低, 重则引起变换炉的损毁爆炸, 造成严重的安全事故。

实际生产中, 对于既定的工艺流程, 控制变换反

应超温的思路通常为: ①采用降温介质进行吹扫, 同时抑制反应的正向进行, 包括 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、高压蒸汽等; ②放空、提高空速, 包括炉前炉后放空, 通过降低变换炉的压力或提高负荷的方法来抑制床层温度。文献[1]从稳态的角度对比了 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、水蒸汽 3 种介质对变换炉超温的降温效果。但笔者认为, 该过程为瞬态、突发的过程, 且操作复杂, 采用动态模拟更加符合实际情况。

### 1 流程模拟简介

模拟流程简图见图 1。

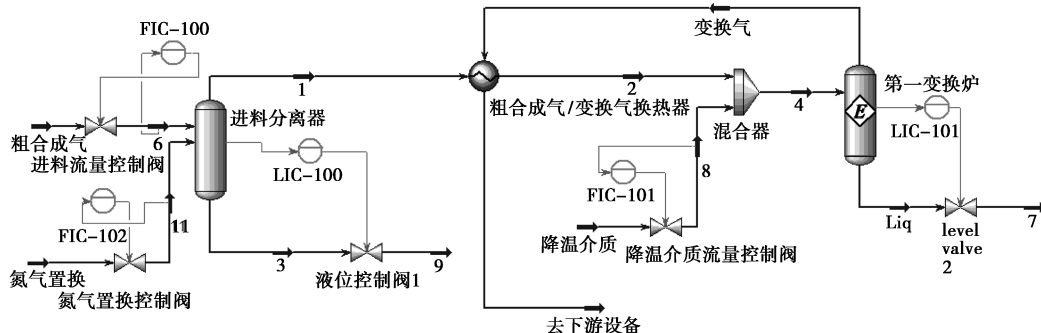


图 1 模拟流程简图

采用 Aspen Hysys V9.0, 依托某 10 万  $\text{m}^3/\text{h}$  的水煤浆制氢生产装置。该装置设 3 台 6.5 MPa 气化炉, 两开一备; 对应一套三段耐硫变换流程, 具体如下: 从气化单元来的粗合成气进入进料分离器, 分离出凝液, 气相经过粗合成气/变换气换热器, 与第一变换炉出口的变换气换热至 270℃, 以达到催化剂的起活温度。粗合成气进入第一变换炉进行反应, 出口变换气预热粗合成气后, 去下游设备。考虑到超温情况实际发生在第一变换炉, 故下游设备不再模拟。在进料分离器进口设置低压氮气置换线, 用于模拟氮气升温及吹扫; 在第一变换炉入口设置降温/吹扫介质补入线, 用于模拟高压氮气、高压蒸汽、高压二氧化碳的补入。

正常操作状态下粗合成气和变换气条件如表 1。

表 1 粗合成气与变换气条件

项目	粗合成气	变换气
温度/℃	236.5	452.3
压力/MPa	6.36	6.34
流量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	300000	300000
主要组成(摩尔分数)/%		
$\text{H}_2$	15.79	34.66
CO	22.41	3.54
$\text{H}_2\text{O}$	53.65	34.78
其他	8.15	27.02
水气比	1.16	—

根据上游气化来的粗合成气压力, 变换系统的设计压力定为 7.0 MPa, 变换炉的设计温度通常在 450~500℃。其他设备参数见表 2。

表 2 设备参数

	进料分离器	变换气/粗合成气换热器	第一变换炉
容积/ $\text{m}^3$	~4.5	~2.0(管程)/~7.5(壳程)	~110
型式	立式	卧式	立式

通常变换装置不会设置专用于变换炉降温管线, 但在紧急状况下可借助于公用工程配置, 例如变换炉前提高水气比的高压蒸汽管线、系统充氮用高压氮气管线、系统吹扫置换用低压氮气管线等。根据该水煤浆制氢装置配置, 降温吹扫介质参数见表 3。

表 3 降温吹扫介质参数

	高压蒸汽	高压 $\text{CO}_2$	高压氮气	低压氮气
温度/℃	280	25	25	25
压力/MPa	6.36(阀后)	7.0	7.0	0.8
流量/ $(\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})$	2000	130	130	630
管径	DN150	DN80	DN80	DN100

## 2 动态过程分析

### 2.1 正常操作水气比波动工况

相比于粉煤气化, 水煤浆装置产出的粗合成气特点是水气比高, 稳定运行后通常在 1.2, 故变换单元发生超温的可能性较小。但若气化运行不稳定, 如气化炉液位降低、系统阻塞造成压力上升、激冷水流量减少、碳洗塔供水中断等事故工况<sup>[2]</sup>, 导致粗合成气水气比降低, CO 含量上升, 变换炉负荷增加, 从而引起超温。从反应式可知, 当 CO 和  $\text{H}_2\text{O}$  物质的量基本相当时, 反应转化率最高, 此时变换炉内温度最高。随着 CO 含量上升, 变换气温度必定存在一个峰值。在稳态模拟中可以发现, 当水气比约为 0.55 时, 变换炉出口温度最高, 为 526℃。此时, 控制手段有如下几种: ①变换气不放空, 炉前补入高压蒸汽和激冷水提高水气比。②调小旁路, 增大粗合成气流量, 增加空速。③粗合成气炉前放空(气化单元粗合成气出界区处放空), 炉前高压降温介质吹扫, 变换气炉后放空。

其中, 方法①和②适用于变换炉超温不严重, 接近或略高于变换炉的设计温度的工况; 方法③适用于超温在 20~30℃ 的工况。以上 3 种方法用于水气比波动不大, 或气化单元能在短时间内稳定操作, 使水气比恢复正常的情况。水煤浆气化产出的粗合成气高水气比的特性决定了变换炉严重超温的可能性很低, 因此, 控制的基本原则是尽量保持整个系统不泄压, 借助工艺调节, 使炉温能尽快恢复, 稳定运行, 不至于触发停车联锁造成经济损失。

#### 2.1.1 补入高压蒸汽提高水气比

从变换主反应式  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$  可知, 蒸汽是反应物, 提高水气比会促进反应的正方向进行, 提高反应变换率, 放出热量。但蒸汽的比例一旦超过平衡值, 蒸汽作为载体本身具有的较大热容不仅可以带走平衡移动导致的热量增加, 还可以带走炉内囤积的热量, 从而抑制反应温升, 降低温度。补入高压蒸汽后变换气温度随时间的变化见图 2。

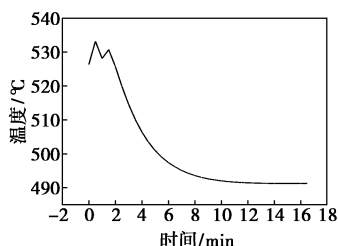
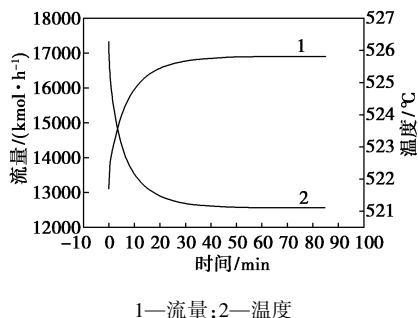


图 2 变换气温度随时间的变化关系

从图 2 可以看出,随着高压蒸汽的补入,水气比在达到平衡值约 1.0 之前,变换气会有一定的温升。当水气比超过平衡值时,蒸汽作为热载体的效应逐渐明显,从而抑制了反应温升,使炉温迅速恢复正常。但补入蒸汽的量需控制在一定范围内,因为水气比过高会使入炉的  $H_2S$  偏低,造成催化剂的反硫化,严重时需停车处理<sup>[3]</sup>。

### 2.1.2 增加空速

在催化剂装填量一定的情况下,可通过调小粗合成气去第二变换炉旁路流量、调小非变换气线流量、加大放空量等手段来增大主路上的流量,提高空速及变换炉内气体线速度,从而带走热量<sup>[4-5]</sup>。考虑空速增加 30%,变换气温度随流量、时间的变化见图 3。



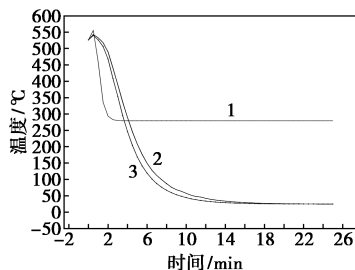
1—流量;2—温度

图 3 变换气温度随时间、流量的变化关系

通过图 3 可以看出,空速提高,流量增加,则粗合成气与催化剂接触反应时间变短,反应没有达到平衡,故反应热减少;另一方面,未反应气体流速增加,可以带走反应器内积聚的热量,因此可以起到一定的降温效果。但此控制方法也有一定的局限性,由于气化单元短时间内无法迅速提高负荷,主路流量调节范围有限;其次,若变换炉后放空量过大,空速过大,粗合成气未来得及反应,变换炉出口气体温升很小,导致粗合成气/变换气换热器无法将变换炉入口的粗合成气预热至起活温度(模拟发现约低于正常进料温度 20°C),极易造成变化炉垮温,影响正常操作。

### 2.1.3 粗合成气炉前放空

当发现变换炉超温较高或通过前 2 种手段仍无法降低炉温时,应快速切断变换单元进料,将粗合成气从气化单元出界区处放空。同时打开变换炉前介质吹扫控制阀,进行降温,维持变换系统不泄压,视变换炉床层温度变化逐步撤出吹扫介质,再重新导气恢复正常生产。变换气温度随时间的变化关系见图 4。



1— $H_2O$ ;2— $N_2$ ;3— $CO_2$

图 4 变换气温度随时间的变化关系

由图 4 可以看出,3 种介质在开始约 2 min 内均有一定幅度的温升,是因为进料切断后粗合成气流量急剧降低,使得变换炉空速降低,粗合成气停留时间增加,CO 转化率升高,放出更多热量。蒸汽刚开始加入的瞬间流量较小,反而推动了反应的正向进行,温升在 30~40°C,随着蒸汽流量逐渐增加,而此时粗合成气流量近乎为 0,蒸汽作为热载体带走热量的效应非常明显,降温速率最快,但若变换炉内高压蒸汽冷凝,变换催化剂泡水,则会造成一定损失。 $N_2$  主要起吹扫及降低反应分压的作用; $CO_2$  除了具备  $N_2$  的功能外,还存在抑制变换反应正向进行的作用,故效果要好于  $N_2$ 。但高压  $CO_2$  源通常较难获得,煤制氢装置中很少单独设置,而变换炉前粗合成气管线上一般都接有高压氮气和高压蒸汽管线,分别用于系统充压和调节水气比。故结合全厂公用工程配置、安全性及经济性考虑,优先考虑用  $N_2$ 。

### 2.2 开工导气超温工况

开工导气阶段的特点是粗合成气量小(0~50%的正常气量),水气比相对较低(通常 0.9 以下易发生甲烷化反应),催化剂初期活性大,若操作不当,极易引发严重的超温,更有甚者超温幅度能达到 200°C 以上<sup>[6]</sup>。常用的开工导气的方法有低温导气和高温导气。具体操作方法如下。

(1)低温导气是在升温硫化完成后,关闭变换气出口界区阀以及放空压控阀,引一台化炉的粗合成气(50%正常气量)至变换系统,直至达到正常

操作压力<sup>[7]</sup>。该方法的优点是导气周期短,粗合成气放空量少,成本较低;缺点是需要丰富的操作经验,若导气速率和导气量控制不当,极易引发设备飞温。按照水气比 0.4,粗合成气量为正常工况的 50%来模拟此过程,所得结果见图 5。

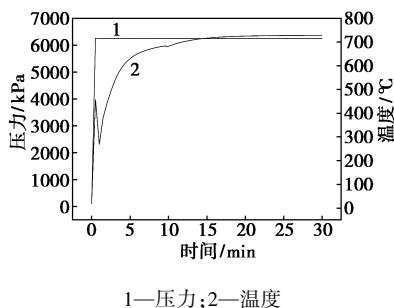


图 5 变换气温度随时间、压力的变化关系

由图 5 可以看出,若低温导气过程过快,气量过大,变换炉内发生甲烷化反应,在极短的时间内便可飞温至 700°C,若处理不当,极易对设备、管线造成不可逆转的破坏,引发严重的安全事故。

(2)高温导气可分为 2 部分:第一,部分导气过程。升温硫化后的系统温度在 300°C 左右。将气化压力升至约 3.0 MPa,此时变换系统缓慢引粗合成气,并配加一定量的氮气。第二,系统升压过程。加大气化送气量,同时压力逐步升高至正常值。该过程的优点是不容易发生超温,但导气过程慢,操作复杂,变换气放空量大,成本较高。图 6、图 7 为 2 个过程分别发生甲烷化反应的动态模拟结果。

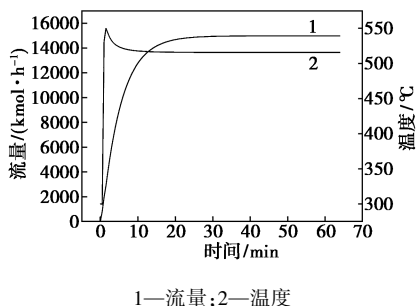


图 6 部分导气过程温度随流量的变化

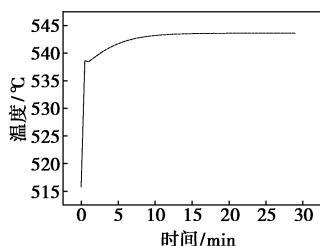


图 7 系统升压过程温度的变化

由图 6 可以看出,第一阶段随着粗合成气流量由 0 逐渐增大,温度从 300°C 迅速上升至 550°C 左右;随着粗合成气量进一步增加,温度回落至 515°C。由图 7 可以看出,第二阶段压力由 3.0 MPa 升压至正常操作压力 6.36 MPa 的过程中,若发生甲烷化反应,温度将迅速升至 543°C。由甲烷化反应方程式  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  可知,压力升高会促进反应的正向进行,因此在系统升压阶段更易超温。

以上 2 种开工导气过程一旦发生超温情况,通常为严重超温。为了保证设备和人员安全,最常用的方法有如下 2 种:①立即停止导气,部分或全部泄压,并通过循环气压缩机将大量低压氮气加压(0.5~1.0 MPa)后打入整个变换系统进行吹扫降温;②将变换单元进界区处进料切断阀开度调至最大,通过引入大量粗合成气的方法带走热量。

### 2.2.1 系统泄压,氮气吹扫

CO 变换反应速率随压力的升高而增加。系统泄压,一方面可以减缓反应速率,减少放热量,另一方面也有利于补入大量的低压氮气吹扫,能更迅速地带走热量,实现快速降温。变换气温度随时间的变化关系见图 8。

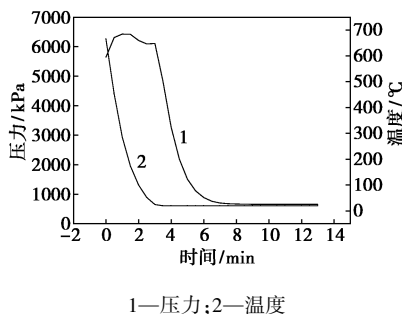


图 8 变换气温度随时间的变化关系

由图 8 可以看出,系统泄压后变换炉内温度先上升并维持一段时间后,随着整个系统压力趋近于常压,温度快速降低。虽然压力降低会使反应转化率降低,但由于粗合成气流量瞬间减小,变换炉空速降低,停留时间增加,从而反应深度增加,热量无法及时带走,故维持在一定高位。随着  $\text{N}_2$  流量加大,变换炉内温度迅速回落至正常。

### 2.2.2 增大粗合成气流量

增大粗合成气流量和提高空速的原理一样,意在通过提高变换炉的线速度,降低变换率来带走变换炉内部热量,从而达到降温的目的。在开工导气阶段,变换单元引粗合成气的过程是由少到多缓慢的过程,因此粗合成气量可调节的范围较广。在低

温导气超温工况下,模拟粗合成气量从 50% 增大至 100%。将粗合成气进入界区的 HV 阀开度调至最大,引入全部量的粗合成气。此过程的变换气温度随时间的变化关系见图 9。

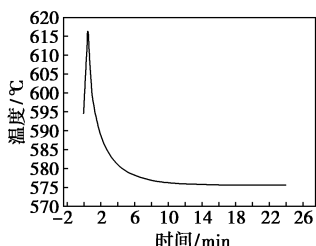


图 9 变换气温度随时间的变化关系

由图 9 可以看出,在 50% 负荷时,发现变换炉发生甲烷化反应的温度为 594°C,若此刻增加粗合成气流量至原气量的 2 倍,变换炉内温度先急剧上升,再快速下降。这是因为在开车导气期间,粗合成气流量原本就很小,在流量增大至足够将变换炉内热量带走之前,增加的粗合成气反而生成更多热量,严重的可造成设备管线飞温,后果难以控制。故该方法在用于导气工况具有一定的危险性,需谨慎采用。

### 3 结论

针对水煤浆气化水气比波动和开工导气工况,动态模拟了变换炉超温,并对几种常见的控制手段进行了对比分析,得出了以下结论。

(1) 对于正常操作水气比波动工况,一般不会发生严重的超温工况,故建议采用补加高压蒸汽,调

节粗合成气入口水气比的方法,也可采用关小旁路等措施来增大空速带走热量,效果均较好;若仍不能降温,可通过炉前粗合成气放空,同时补入高压氮气吹扫降温,保压待炉温恢复正常,可重新导气生产,减少损失。

(2) 开工导气工况易发生严重超温的情况,可通过紧急泄压,大量低压氮气吹扫的方法来降温;应谨慎采用增大粗合成气量的方法作为降温手段。导气过程应严格按照操作规程执行,控制升温速率和导气量,做到安全第一。

以上每一种方法并不是独立的,应汲取类似装置的操作经验,认清变换炉超温的原因,并采用合适的控制措施,才能有效地避免事故的发生。

### 参考文献

- [1] 赵金海,马如芬.变换炉超温后的降温措施探讨[J].广州化工,2015,43(22):71-74.
- [2] 王昌济,徐博.煤气化水气比波动的原因与对策[J].清洁煤与能源,2014,2(4):39-43.
- [3] 王方亮,王秀芬.影响 Co-Mo 系耐硫变换催化剂活性的因素[J].河北化工,2011,34(1):10-13.
- [4] 朱博斐.CO 变换反应器超温的工艺控制探讨[J].煤化工,2015,43(4):167-168.
- [5] 李啸,张志新,呼伟红.CO 耐硫变换工艺超温的原因及处理[J].中氮肥,2012,(6):33-4.
- [6] 周波.变换工艺接气超温原因分析及改进措施[J].天然气化工,2011,36(6):37-40.
- [7] 谭军超,张秀芳,曹志斌.Co-Mo 系宽温耐硫变换催化剂的升温硫化[J].广州化工,2015,43(23):217-219.■

## 二氧化碳封存与利用场地安全调控技术问世

针对传统二氧化碳地质封存工程的一系列问题和我国煤炭资源丰富地区因开展煤化工所面临的水资源短缺的矛盾,我国科研人员提出了二氧化碳驱替采水的二氧化碳利用技术路线和评价模型,开发出二氧化碳地质封存与利用场地隐伏断层安全调控技术。

这一研究成果是由中国科学院武汉岩土力学研究所李琦研究员所率领的科研团队开发。专家介绍,二氧化碳驱替采水工程中,由于同时存在流体注入和采出两个过程,势必会使得储层应力扰动更为复杂。隐伏断层的大量存在会极大影响工程效果。

科研团队对二氧化碳驱替采水某工程中的隐伏断层演化特征进行了系统地模型分析和数值模拟研究,提出了二氧化碳地质封存与利用场地隐伏断层稳定性评价方法。研究发现,断层的横向导通性对二氧化碳驱替

采水的工程效果存在至关重要的作用。

当断层横向导通性好时,流体的同时注采会给断层的稳定性控制带来十分有利的影响,甚至可以通过合理地调整注采比使断层处于几乎不滑移的状态。同时最优注采比还会受到注采井到断层距离等的影响。

断层封闭时,由于其两侧没有水力联系,流体的同时注采可能会对断层的稳定性造成非常不利的影响,此时调整注采比不再能够有效地提高断层的稳定性,相反,可能会加剧断层滑移。建议工程实施过程中必须结合隐伏断层的影响对二氧化碳驱替采水的稳定性做充分评估,并根据断层的发育程度对施工工艺做出安全合理的设计。

相关研究成果近期发表在国际权威期刊《石油科学 and 石油工程杂志》和《环境地球科学》上。(新华网)