

XH-2/3 型组合式耐硫变换催化剂的 试生产和工业应用

王会芳¹, 李一农², 连奕新¹, 章青¹, 张祖芳², 方维平¹, 杨意泉¹

(1. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学化工厂, 福建 厦门 361005)

摘要: XH-3 型催化剂是在 XH-2 型催化剂 (Co-Mo-K/ γ -Al₂O₃) 的基础上引入第 3 种活性组分钨而制成的。通过活性评价和工业侧线试验, 结果表明 XH-2、XH-3 型催化剂在最佳活性温区和耐热性能方面各具特色, 可以进行组合填装使用。12 t XH-2/3 型组合式耐硫变换催化剂已经成功应用于合成氨的变换工序中, 能够达到生产工艺的要求。

关键词: 耐硫变换催化剂; XH-2/3 型催化剂; 组合式生产; 试生产; 工业应用

中图分类号: O643.36; TQ426.94

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)06-0055-04

Trial production and industrial application of a combined sulfur-tolerant shift catalyst of XH-2 type with XH-3 type

WANG Hui-fang¹, LI Yi-nong², LIAN Yi-xing¹, ZHANG Qing¹, ZHANG Zu-fang²,
FANG Wei-ping¹, YANG Yi-quan¹

(1. College of Chemistry and Chemical engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Chemical Plant of Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The third active component tungsten is incorporated into XH-2 type of catalyst Co-Mo-K/ γ -Al₂O₃ to generate a new type of catalyst referred to as XH-3 type of Co-Mo-W-K/ γ -Al₂O₃. The two catalysts are evaluated in both laboratory and industrial side-stream reactor. The results showed that the XH-2 catalyst exhibited higher activity at the reaction temperature range, while XH-3 catalyst expressed higher heat-resistance, thus making them combined to play their individual advantageous role possible. 12 ton of thus combined catalyst of XH-2 with XH-3 have been prepared and applied in the shift process of ammonia synthesis successfully. The industrial production showed that the performance of the combined catalyst could meet the technological requirements of the industrial production process.

Key words: sulfur-tolerant shift catalyst; XH-2/3 type catalyst; combination production; trial production; industrial application

耐硫钴钼变换催化剂由于具有低温活性好、活性温区宽 (160 ~ 500 °C)、耐硫抗毒性强等特点, 近几年来在化肥行业得以推广应用^[1-2]。目前以 γ -Al₂O₃ 为载体的含钾钴钼变换催化剂, 主要应用于中低压 (0.8 ~ 2.0 MPa) 变换系统^[3-4]。在工艺流程上基本采用中串低变换技术, 也就是说半水煤气先经装 Fe 系中温变换催化剂的床层进行反应后, 中变气经换热降温后进入装有低温变换催化剂的床层进行反应, 使 CO 含量降低到工艺要求指标。

目前, 国内开发的耐硫低温变换催化剂主要是以 Co-Mo-K/ γ -Al₂O₃ 型催化剂为主, 但此类催化剂在水汽气氛中钾流失严重, 低温活性持续时间短,

并且当操作温度高于 320 °C 时容易反硫化。针对上述问题, 厦门大学化学化工学院和化工厂在制备传统的 XH-2 型催化剂 (Co-Mo-K/ γ -Al₂O₃) 基础上引进了第 3 种活性组分钨, 研制出新产品 XH-3 型催化剂 (Co-Mo-W-K/ γ -Al₂O₃)。XH-2 型催化剂的低温活性比 XH-3 型高, 而 XH-3 型的高温热稳定性较 XH-2 型高。把 XH-2 和 XH-3 型催化剂在同一反应炉内进行组合使用, 即 XH-2 型装填炉的上部, XH-3 型催化剂装填炉的中下部, 这种组合式填充方式 (即 XH-2/3 型) 可发挥 2 种催化剂在不同温区的催化特性, 延长了催化剂的使用周期。目前, 该催化剂已获得发明专利授权, 并通过科技成果鉴定^[5]。

收稿日期: 2007-02-05

基金项目: 福建省厦门市企业创新基金计划项目 (3502Z20031082)

作者简介: 王会芳 (1983-), 女, 博士生; 杨意泉 (1944-), 男, 硕士, 研究员, 博士生导师, 主要从事工业催化方面的研究, 通讯联系人, 0592-2186368, yyiquan@xmu.edu.cn。

1 试验部分

1.1 催化剂的试生产

首先把计量好的碳酸钾 (K_2CO_3)、硝酸钴 [$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、钼酸铵 [(NH_4) $_6Mo_7O_{14} \cdot 4H_2O$] 或钼酸铵和偏钨酸铵, 稳定剂和去离子水在 1 000 L 的搪瓷反应缸内制成活性组分负载液, 然后把 $\gamma-Al_2O_3$ (山东铝业公司) 载体放入负载液中浸渍 12 h, 最后把负载好的载体放入热风循环干燥箱 (常州金陵干燥设备有限公司), 程序升温到 135℃, 干燥 12 h, 制成 XH-2 型 Co-Mo-K/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂和 XH-3 型 Co-Mo-W-K/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂。XH-2 和 XH-3 型催化剂与国内同类产品 (A) 的物化性能比较数据见表 1。

表 1 同类催化剂的物理化学性质比较

	XH-2	XH-3	A
化学组成(质量分数)/%			
CoO	0.9~1.0	0.9~1.0	≥1.0
MoO ₃	5.0~7.0	4.0~6.0	≥7.0
WO ₃	—	1.0~3.0	—
Al ₂ O ₃	余量	余量	余量
物理性质			
粒径/mm	4~6	4~6	4~6
堆密度/kg·L ⁻¹	0.75~0.80	0.75~0.80	0.75
破碎强度/N·cm ⁻¹	≥70	≥70	≥70
比孔容/mL·g ⁻¹	0.30	0.30	0.30
比表面积/m ² ·g ⁻¹	≥80	≥80	≥75

1.2 催化性能评价

原颗粒球形催化剂活性评价试验是在 30 mL 的加压活性评价系统 (0.80 MPa) 中进行。气化室与反应炉为 $\Phi 38 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$ 的同一根不锈钢管, 上部为气化段, 下部为反应段。反应所需的水蒸气用双柱塞微量计量泵把蒸馏水打入气化室气化, 气化温度控制为 200℃。反应原料气的各组分 $n(CO):n(H_2):n(N_2) = 30:65:5$ 。催化剂硫化用含 CS₂ 体积分数为 1%~2% 的合成气硫化 16 h, 最高硫化温度为 380℃。催化剂活性以 CO 的转化率表示, CO 和 Ne 用 GD-102 型气相色谱仪的 TCD 检测器进行分析, 色谱柱为 5A 分子筛, 柱长 2 m, N₂ 作内标。

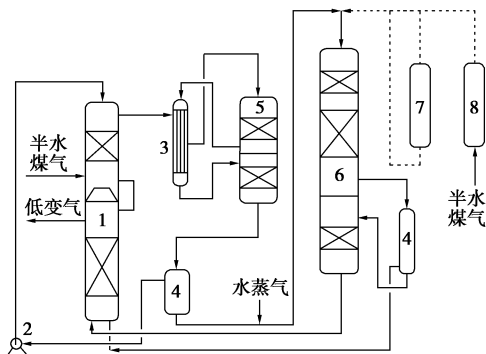
1.3 工业侧线试验

XH-2/3 型催化剂在三明化工有限责任公司合

成氨厂第二净化车间 60 L 的变换炉内进行工业侧线评价, 其工业侧线装置见文献 [6]。

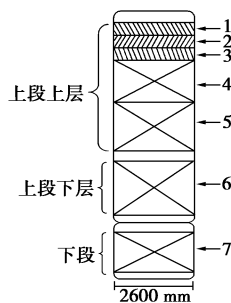
1.4 工业应用装置

2006 年 2 月, 12 t XH-2/3 型组合式催化剂在福建漳浦县扬绿化工有限公司化肥厂首次试用。该厂合成氨生产能力为 6 万 t/a, 变换工艺采用中/中/低/低流程 (工艺见图 1)。该公司在 0.80 MPa 变换系统的低变炉上段两层使用厦门大学化工厂生产的 12 t XH-2/3 型耐硫变换催化剂, 催化剂装填方式如图 2。



1—饱和热水塔; 2—泵; 3—热交换器; 4—水加热器; 5—中温变换炉; 6—低变炉; 7—固体硫化剂储罐; 8—电炉

图 1 扬绿化肥厂变换流程示意图



- 1—抗毒保护剂 R₁, 厚度 100 mm, 约 500 kg;
- 2—抗毒保护剂 R₂, 厚度 100 mm, 约 500 kg;
- 3—抗毒保护剂 R₃, 厚度 100 mm, 约 500 kg;
- 4—XH-2 型催化剂, 厚度 630 mm, 约 2 500 kg;
- 5—XH-3 型催化剂, 厚度 870 mm, 约 3 500 kg;
- 6—XH-3 型催化剂, 厚度 1 500 mm, 约 6 000 kg;
- 7—回收的低变催化剂, 厚度 1 400 mm, 约 6 000 kg

图 2 XH-2/3 型组合式催化剂装填示意图

2 结果与讨论

表 2 列出了 XH-2 及 XH-3 型催化剂与国内同类工业催化剂 A 在不同温度下以及经 400℃ 高温耐热后的活性对比数据。

表 2 中显示在低温 (200、250℃) 时, XH-2 型催化剂表现出更高的活性, 在较高温度 (300、350、

表2 XH-2/3型催化剂与同类产品A热稳定性对比%

催化剂	CO转化率					耐热8h后的 CO转化率	
	200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	200℃	250℃
XH-2	96.1	92.2	84.5	78.1	70.3	88.1	86.1
XH-3	94.8	91.8	88.1	80.7	73.5	90.1	89.5
A	95.3	92.0	83.5	77.1	70.0	87.5	85.0

注:评价条件为0.8 MPa, 30 mL 催化剂, 汽气比为0.3, 空速2 000 h⁻¹, V(CO):V(H₂):V(N₂)=30:65:5。

400℃)时, XH-3型催化剂表现出更高的活性;经400℃高温耐热后, 催化剂活性 XH-3型催化剂 > XH-2型催化剂 > 产品A。由此可知, XH-2型催化剂低温活性较好, XH-3型催化剂高温活性和热稳定性较好。钼和钨属ⅥB族, 由于镧系的收缩效应, Mo和W元素的性质相似, 主要氧化数皆为+5、+6, 共价半径皆为130, +6价离子半径皆为62, 但W的电负性(2.36)比Mo(2.16)大, W的第一电离势(770 kJ/mol)也比Mo(685 kJ/mol)大^[7], 说明Mo的金属性比W强。钼和钨由于元素性质相似, 把W/Mo原子比在0.2~2.0组合为变换催化剂, 各种组合催化剂的活性相近, 又由于W比Mo的非金属性更强, 表现其高温还原硫化时间适当加强。据文献[5]报道, 单纯含钾钼基变换催化剂在320℃以上容易反硫化, 而W-Mo基变换催化剂在较高温度的活性较好, 这与W的非金属性更强密切相关。

为了考察XH系催化剂在工厂实际工况下的稳定性、催化活性及抗压强度, 2004年9月始在福建省三明化工有限公司合成氨厂对XH-2/3型催化剂进行60L的侧线试验。侧线试验反应炉模拟中变反应系统的一段催化剂床层反应条件进行设计。工厂变换装置采用中中低变换工艺流程, 系统压力为1.8 MPa, 半水煤气流量为46 000 m³/h, 一段空速为2 000 h⁻¹, 入口硫化氢质量浓度为30~50 mg/m³, 一段入口CO体积分数为25%~27%。XH-2/3型催化剂工业侧线试验结果分别见表3和表4。

由表3可知, 侧线反应炉进口CO体积分数为25%~26%, 出口CO体积分数为4.8%~5.1%, XH-2型催化剂单程变换率为80%;由表4看出, 侧线反应炉进口CO体积分数为25%, 出口CO体积分数为6.7%~7.5%, XH-3型催化剂单程变化率为70%。2次试验侧线炉的空速为3 000~3 500 h⁻¹, 反应温区为160~270℃, 汽气体积比为0.2~0.4。而按工业变换炉的设计要求, 反应温区为200~

250℃, 单段空速为2 500 h⁻¹, 在汽气体积比为0.3, CO单段转化率要达到48%。由此说明, XH-2/3型催化剂的侧线试验结果满足工业变换炉的设计要求。

表3 XH-2型催化剂工业侧线试验的运行数据

运行时间/ 年一月一日	压力/ MPa	GHSV/ h ⁻¹	进口 温度/ ℃	出口 温度/ ℃	进口 CO体积 分数/%	出口 CO体积 分数/%	CO转 化率/ %
2004-09-27	1.80	3550	195	300	26.1	5.1	80.5
2004-09-30	1.80	3663	195	279	23.8	5.1	78.6
2004-10-25	1.85	3683	201	269	26.0	5.2	80.0
2004-10-27	1.78	3750	194	275	24.9	5.2	79.1
2004-11-26	1.75	4200	157	253	25.3	5.1	80.4
2004-11-27	1.78	3533	160	234	25.7	5.2	80.1
2004-12-20	1.80	2966	188	218	24.3	4.8	80.2
2004-12-22	1.80	3050	190	219	24.5	4.7	80.8
2005-01-02	1.70	2683	156	156	24.7	4.8	79.4

注:催化剂于2004年9月20日投入运行。

表4 XH-3型催化剂工业侧线试验的运行数据

运行时间/ 年一月一日	压力/ MPa	GHSV/ h ⁻¹	进口 温度/ ℃	出口 温度/ ℃	进口 CO体积 分数/%	出口 CO体积 分数/%	CO转 化率/ %
2005-10-13	1.75	950	155	258	25.2	3.1	88.7
2005-10-18	1.73	1416	157	359	25.2	3.3	86.9
2005-10-24	1.73	2183	148	183	25.2	9.6	61.9
2005-10-29	1.85	3550	202	251	25.4	6.8	73.3
2005-11-01	1.76	3016	186	255	24.8	7.8	68.5
2005-11-04	1.75	2166	193	293	25.5	5.4	78.8
2005-11-07	1.75	3100	201	272	25.5	7.5	70.6
2005-11-10	1.80	3266	202	313	24.9	6.7	72.2

注:催化剂于2005年10月11日投入运行。

侧线试验后, 回收的样品颗粒完整无破损, 无粘合结块现象, 用YPD-200型片剂硬度仪(上海黄海药检仪器厂)测得其破碎强度≥130 N/cm, 说明了催化剂在长期微带水状态下不粉化, 机械强度高。

漳浦县扬绿化肥厂变换工序于2006年2月22日转入正常生产, 半水煤气硫化氢质量浓度为30~50 mg/m³, 变换系统压力为0.75 MPa左右, 投产后系统压差为0.03 MPa。中变入口温度为310~320℃, 低变入口温度为200~230℃。中变炉的半水煤气汽气体积比控制为0.38~0.40, 换催化剂的运行数据见表5。由表5可知, 填装厦门大学化工厂XH-2/3型催化剂的低变换炉上段, 进口温度为200~210℃, 上层热点温度为250℃左右, 床层反应温升约为40℃, 下层顶部和底部温度基本保持在

250℃, 即负荷较轻。中变气 CO 体积分数为 4.5% ~ 5.4%, 而低变气 CO 体积分数为 0.6% ~ 0.9%, 系统生产稳定, 符合工艺操作控制指标。

表 5 扬绿化肥厂低变炉催化剂投产后运行数据

运行时间/ 年—月—日	流量/ m ³ ·h ⁻¹	进口	低变炉上段温度/℃					CO 体积分数/%		
			上层 顶部	上层 热点	下层 顶部	下层 底部	半水 煤气	中变 气	低变 气	
2006—03—01	17200	208	220	244	241	237	20.5	4.3	0.8	
2006—03—06	17200	216	231	244	242	242	20.0	4.5	0.9	
2006—03—11	17200	211	217	254	254	255	22.0	5.3	0.8	
2006—03—16	17200	210	225	255	253	250	21.7	4.9	0.7	
2006—03—21	17200	212	214	254	253	252	21.9	5.0	0.8	
2006—03—26	19200	201	211	251	250	247	21.5	5.2	0.8	
2006—04—01	19200	208	224	250	244	253	21.1	5.4	0.6	
2006—04—06	19200	212	221	255	253	253	22.0	5.0	0.6	
2006—04—11	19200	202	222	244	244	244	22.0	4.8	0.6	

注: 低变炉上段填装厦门大学化工厂 XH-2/3 型催化剂。

3 结论

(1) XH-3 型耐硫变换催化剂 Co-Mo-K-W/ γ -Al₂O₃ 在 XH-2 型耐硫变换催化剂 Co-Mo-K/ γ -Al₂O₃ 的基础上引进第 3 种活性组分 W, 组成三元原子族活性组分。与传统的 Co-Mo-K 工业催化剂不

(上接第 54 页)

3 发展方向

3.1 增大炉径, 提高单炉产气量

目前造气改造借鉴小氮肥流程是一种趋势, 在炉径的选择上则是趋向于采用大炉径造气炉。目前 Φ 2 600 mm 炉型已经成为主流, Φ 2 800 mm 炉型也开始在生产中大量应用。而 Φ 3 000 mm 系列炉型通过增加高径比和高压头风机, 提高有效炭层高度, 优化工艺配置并解决好炉下几个设备的问题, 煤耗水平会更低、产气能力会进一步提高。 Φ 3 000 mm 系列炉型如果能够改造成功, 很快就会出现 Φ 4 000 mm 系列甚至 Φ 5 000 mm 系列的炉型, 相信煤耗水平会更低。

3.2 大胆使用先进技术

在解决好工艺配置的前提下, 要大胆使用先进技术和设备, 如炉况闭环操作系统、调压风机等。炉况闭环操作系统是利用在上下行温度测点、灰箱温度测点、气化层温度测点等处设置几支热电偶, 来检测渣层温度和气化层温度的变化。这套系统基本做

同之处在于, 此举提高了催化剂的耐热性能。

(2) 经放大生产和工业侧线评价显示, XH-2 型变换催化剂的低温活性比 XH-3 型变换催化剂好, 而 XH-3 型变换催化剂的耐热性能较 XH-2 型好。

(3) 12 t XH-2/3 型组合式催化剂在合成氨厂试用成功, 证明 XH-2/3 型催化剂可作为同一变换炉组合式催化剂用于中低压 (0.8 ~ 2.0 MPa) 变换系统。

参考文献

- [1] Newsome D S. The water gas shift reaction[J]. Catal Rev Sci Eng, 1980, 21(2): 275 - 318.
- [2] Xie Xiaofan, Yin Hengbo, Dou Bosheng, et al. Characterization of a potassium-promoted cobalt-molybdenum/alumina water-gas shift catalyst [J]. Applied Catalysis, 1991, 77(2): 187 - 198.
- [3] 刘全生, 张前程. 变换催化剂研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(3): 389 - 398.
- [4] 龚世斌, 魏士新. 一氧化碳耐硫变换催化剂技术进展[J]. 化学工业与工程技术, 2002, 23(6): 33 - 35.
- [5] 厦门大学. 一种一氧化碳耐硫变换催化剂及其制备方法: 中国, 200410005731.1[P]. 2005 - 01 - 05.
- [6] 连奕新, 王会芳, 陈汉宗, 等. XH-1 型无钾耐硫变换催化剂的生产与工业侧线试验[J]. 现代化工, 2007, 27(2): 49 - 52.
- [7] 武汉大学, 吉林大学. 无机化学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1994: 950 - 951. ■

到了闭环操作, 并且能够使系统长时间地维持在操作者确定的优化炉况下自动运行, 对稳定生产和低耗操作起到了很大的辅助作用。

3.3 采用富氧空气进行加氮

减少吹风气量是加氮操作最好的办法, 目前减少吹风气量技术只有采用上下吹方式加氮气, 这是因为: 首先, 加氮能够维持气化层温度不会很快地降低, 其次是上下吹的过程气体流速很慢, CO₂ 的还原反应能够比较充分地进行, 气体中 CO₂ 含量要比回收吹风气所补充氮的气体中的 CO₂ 含量低, 因此应尽量地用好用足加氮量。

参考文献

- [1] 雷利军. 国内外几种主要煤制气技术的发展现状及利弊简评[J]. 安徽化工, 2003(1): 10 - 11.
- [2] 汪家铭. 我国氮肥工业发展历程及前景展望[J]. 泸天化科技, 2006(4): 299 - 306.
- [3] 李文秀. 浅谈我国煤化工现状及其发展趋势[J]. 内蒙古石油化工, 2006(10): 37 - 38.
- [4] 沈石华, 张建国, 孙琛华. 中氮肥造气炉系统技改与节能[J]. 石油化工应用, 2006(3): 34 - 36. ■