

大型变换炉的选择与应用

宋全祝*

(中国神华煤制油化工有限公司北京工程分公司,北京100011)

摘要:通过煤制氢、煤制甲醇变换炉选型、工艺性能、结构设计、选材、制造、运行维护等方面对比分析,研究各种技术特点,分析2种变换炉各自的技术优势和不足,对于变换炉选型、设计、制造、操作运行以及今后一氧化碳变换技术选择都具有一定借鉴和指导意义。

关键词:变换炉;选型;工艺性能;结构

中图分类号:TQ052

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0150-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.037

Selection and application of large shift converters

SONG Quan-zhu*

(China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Beijing Engineering Company, Beijing 100011, China)

Abstract: By comparative analysis of the type selection, process performance, structure design, material selection, manufacture, operation and maintenance, and other aspects of shift converters in Coal to Hydrogen plant and Coal to Methanol plant, various technical characteristics are studied. The advantages and disadvantages of each shift converter are analyzed. It has definite referential and instructional significance for the type selection, design, manufacture, operation and maintenance of shift converters and the future selection of the CO shift technology.

Key words: shift converter; type selection; process performance; structure

随着设备大型化,煤制油化工装置规模不断扩大。近几年,神华集团已成功建成并投入使用的神华某煤制油化工项目建有2套煤制氢装置,其生产能力为20万t/a(以100% H₂计),该装置通过干煤粉加压气化、一氧化碳变换、低温甲醇洗、酸性气体脱除和PSA氢气提纯等工艺过程,生产满足下游装置要求的氢气。另一已建成并投入使用的神华内蒙古某煤化工项目建有1套煤制甲醇装置,其装置规模为年产甲醇180万t,主要通过水煤浆加压气化、一氧化碳变换、低温甲醇洗、酸性气体脱除、甲醇合成等工艺过程生产MTO级甲醇。上述项目的变换单元均采用国内一氧化碳变换工艺技术。

大型变换炉是变换单元核心设备,该设备性能将直接影响到一氧化碳变换率、能耗、投资以及装置的长期稳定运行。这2套变换单元自投产以来总体运行良好,保证了下游装置原料供应。现就上述2套变换单元变换炉工艺性能、结构设计、选材、安装、运行维护等方面进行对比分析。

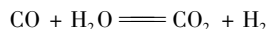
1 变换炉工艺性能

耐硫变换工艺净化流程组合的顺序为耐硫变换+脱硫+脱碳,具有工艺流程简单、能量利用合理等特点。目前,变换炉主要采用下列3种结构形式:轴向变换炉、轴径向变换炉和列管等温变换炉。前2种变换炉结构在大型煤制油、煤化工项目应用业

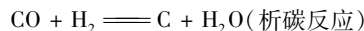
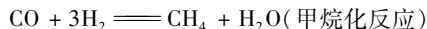
绩较多,而列管等温变换炉在大型煤制油、煤化工项目应用业绩较少。

神华某煤制油化工项目煤制氢采用完全变换工艺,采用轴向变换炉(简称煤制氢变换炉),送出煤制氢装置的氢气产品的体积分数不低于99.5%。神华内蒙古某煤化工项目煤制甲醇采用部分变换工艺,采用轴径向变换炉(简称煤制甲醇变换炉),以调节合成气中氢碳比,出一氧化碳变换单元变换气中H₂/CO比为2.05~2.10。2套装置的一氧化碳变换技术工艺流程类似,主要区别在于变换炉结构、催化剂以及变换程度不同。一氧化碳变换反应机理如下。

变换反应:



副反应:



变换反应的特点是可逆、放热、反应前后体积不变。由于所用催化剂对反应具有良好的选择性,从而抑制了副反应的发生。把CO变为易于脱除的CO₂,制得与反应物CO相等摩尔的H₂。CO变换是原料气的净化过程。

为了确保变换单元长期稳定、高效运行,变换炉工艺性能和结构设计应满足下列要求:①具有结构简单、运行可靠,易于制造、安装和维护;②能保证合成气均匀地通过催化剂层,气体处理量大,阻力小,

一氧化碳变换率高;③充分利用变换炉内部空间,多装催化剂,容积利用系数高,且便于催化剂装卸;④操作稳定、调节方便,满足各种操作工况;⑤合理控制反应温度,提高反应效率,延长催化剂使用寿命;⑥设备尺寸应充分考虑道路运输条件的限制以降低制造成本。

1.1 煤制氢变换炉工艺性能

神华某煤制油化工项目煤制氢变换单元采用耐硫宽温变换串耐硫低温变换流程方式,采用二系列,每系列采用3台轴向变换炉,工艺流程见图1。来自气化装置的合成气(压力为3.8 MPa,温度为170℃,其中氢气的体积分数约为23%),经煤气分离器分离、原料气过滤器过滤、煤气预热器加热后,在蒸汽混合器与中压过热蒸汽混合,经煤气换热器加热后进入第一变换炉,在催化剂作用下进行一氧化碳变换反应。离开第一变换炉的合成气经煤气换热器对进入第一变换炉合成气进行预热,经冷却后进入1#淬冷过滤器与工艺冷凝液混合淬冷,然后进入第二变换炉,在催化剂作用下进一步进行一氧化碳变换反应。离开第二变换炉的合成气经低压蒸汽过热器降温后,进入2#淬冷过滤器与工艺冷凝液混合淬冷,然后进入第三变换炉,在催化剂作用下再次进行一氧化碳变换反应,经煤气预热器、低压蒸汽废锅、除盐水预热器降温后,进入1#变换分离器分离,经变换气空气冷器,进入2#变换分离器分离,再经变换气水冷器冷却、3#变换分离器分离后去酸性气体脱除单元。产品气的压力为3.4 MPa,温度为40℃,其中氢气的体积分数达到55%,氢气体积分数增加了2倍多。

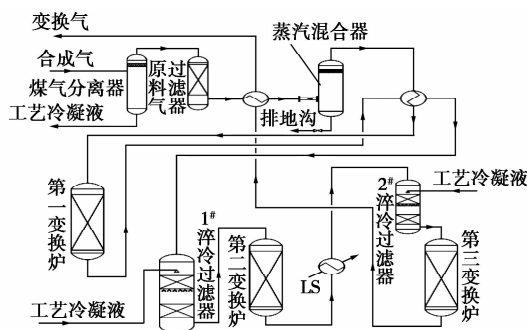


图1 煤制氢变换流程示意图

煤制氢变换单元设有3台变换炉,结构形式基本相同。第一变换炉采用Co-Mo系耐硫宽温变换催化剂,工作温度为460℃,第二和第三变换炉均采用相同的Co-Mo系耐硫低温变换催化剂,第二变换炉工作温度为353℃,第三变换炉工作温度为262℃。这3台变换炉内未设冷却换热元件,变换后

高温气体经换热器、淬冷过滤器等移走反应热。合成气从3台变换炉顶部进入,底部排出。催化剂从顶部人孔填装,变换炉底部填装惰性瓷球用于支撑催化剂,更换催化剂时,从底部卸料口卸出。3台变换炉由国内设备供应商制造,在专利商指导下在项目现场填装催化剂^[1]。

1.2 煤制甲醇变换炉工艺性能

神华内蒙古某煤化工项目煤制甲醇变换单元采用变换+配气的耐硫变换流程,采用二系列,每系列采用1台轴径向变换炉,工艺流程见图2。来自气化装置的水煤气(合成气)(压力为6.35 MPa,温度为240℃,其中氢气的体积分数约为15%)分为2股,一股分别进入水煤气废热锅炉I和锅炉给水加热器降温,经第一水分离器分离后进入中温换热器/蒸汽过热器管程,预热后进入变换炉,轴径向变换炉内装有耐硫变换催化剂,气体在变换炉中发生变换反应,出变换炉的变换气依次经中温换热器/蒸汽过热器、变换废热锅炉I、变换废热锅炉II、低压废热锅炉降温后进入第三水分离器分离掉冷凝液;另一股合成气作为配气,分别经并列的低压蒸汽过热器II和水煤气废热锅炉II降温,经第二水分离器分离掉冷凝液后与来自第三水分离器的变换气混合一起经低压废热锅炉降温后进入第四水分离器分离,经低压锅炉给水加热器、甲醇中压锅炉给水加热器冷却后,进入第五水分离器,分离掉冷凝液的变换气依次经脱盐水加热器、变换气水冷器冷却后,进入洗氨塔的底部,分离掉冷凝液的变换气经洗涤水洗掉变换气中的氨后送至低温甲醇洗单元^[2]。

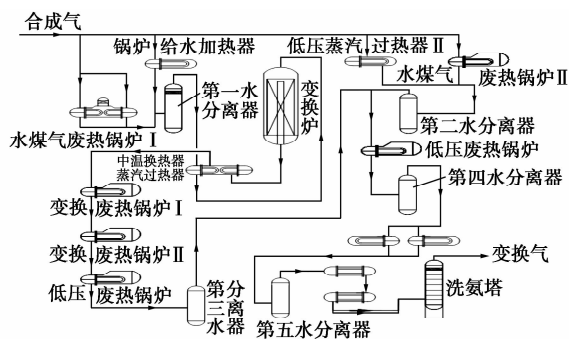


图2 煤制甲醇变换流程示意图

煤制甲醇变换单元设有1台变换炉,采用轴径向内件,是Johnson Matthey专利产品。该内件既减少了催化剂的用量,减小了变换炉的直径,又降低了变换炉的床层压降。合成气即冷气走外层环形空间,反应后的变换气走中心管,采用Co-Mo耐硫变换催化剂。该设备工作温度为421℃,变换炉内未设冷却换热元件,采用废锅等换热设备移走反应热。

从变换炉中心到壳体依次同心布置中心管、轴径向内件,催化剂布置在其间,从顶部人孔填装,底部填装惰性瓷球用于支撑催化剂,更换催化剂时,从塔底部卸料口卸出。该变换炉在设备顶部设置水煤气进口,底部设置合成气出口,由国内设备供应商制造,在专利商指导下在项目现场填装催化剂。

2 变换炉结构特点

2.1 煤制氢变换炉

煤制氢采用3台轴向变换炉,结构形式基本相同,反应床近似绝热,结构形式如图3所示,均采用GB 150—1998《钢制压力容器》进行设计和制造。第一变换炉工艺设计参数如下:工作温度为460℃,工作压力为3.7 MPa,设计压力为3.9 MPa,设计温度为485℃,介质为变换气,设备直径约为3.6 m,筒体切线长度约为4.83 m,两端采用球形封头,结构形式为立式,采用裙座支撑。变换气入口设置在上封头顶部,变换气出口设置在下封头底部。该设备内部设置热电偶,插入催化剂的底部。壳体采用不锈钢复合钢板,基层为SA387 Gr. 11 Cl. 2,复合层为SA240-347,设备净重大约62 t。变换炉填装催化剂大约47 m³,底部填装惰性瓷球,用于支撑催化剂。

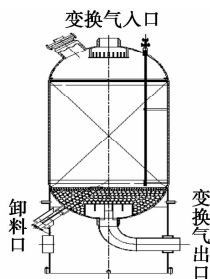


图3 煤制氢变换炉示意图

第二变换炉工艺设计参数如下:工作温度为353℃,工作压力为3.6 MPa,设计压力为3.9 MPa,设计温度为420℃,介质为变换气,设备直径约为4.4 m,筒体切线长度约为5.44 m,两端采用球形封头,结构形式为立式,采用裙座支撑。变换气入口设置在上封头顶部,变换气出口设置在下封头底部。该设备内部设置热电偶,插入催化剂的底部。壳体采用复合钢板,基层为14Cr1MoR,复合层为00Cr19Ni10,设备净重大约80 t。变换炉填装催化剂大约86 m³,底部填装惰性瓷球,用于支撑催化剂。

第三变换炉工艺设计参数如下:工作温度为262℃,工作压力为3.5 MPa,设计压力为3.9 MPa,设计温度为300℃,介质为变换气,设备直径约为4.4 m,筒体切线长度约为5.55 m,两端采用球形封

头,结构形式为立式,采用裙座支撑。变换气入口设置在上封头顶部,变换气出口设置在下封头底部。该设备内部设置热电偶,插入催化剂的底部。壳体采用15CrMoR钢板,设备净重大约82 t。变换炉填装催化剂大约88 m³,底部填装惰性瓷球,用于支撑催化剂。

2.2 煤制甲醇变换炉

煤制甲醇采用1台轴径向变换炉,反应床近似绝热,采用GB 150—1998《钢制压力容器》进行设计和制造。该变换炉内件为Johnson Matthey公司专利产品,外壳为压力容器,由业主委托国内压力容器制造厂制造。其工作温度为450℃,工作压力为6.7 MPa,设计压力为7.15 MPa,设计温度为480℃,介质为变换气,设备直径约为3.1 m,筒体切线长度约为10.2 m,两端采用球形封头,结构形式为立式,采用裙座支撑。变换炉内部填装催化剂,底部填装惰性瓷球,用于支撑催化剂。

该变换炉内件包括入口气体分布器、内筒、中心管、卸料口。轴径向变换炉内筒的侧壁开满小孔,用于变换气体均布流通,内筒内壁设置丝网,用于防止催化剂泄露。中心管侧壁同样开满小孔,外壁设置丝网,以防止催化剂吹入中心管。水煤气入口设置在上封头顶部,变换气出口设置在下封头底部。变换合成气从变换炉顶部入口经气体分布器均布后,分2路流向催化剂层,一路气体沿轴向向下流动,另一路由内筒径向流动,2路气体均进入催化剂层进行变换反应,反应后的气体经中心管向下排出^[3]。

该设备内部设置4层热电偶,每层2支,横向插入催化剂中。壳体材料为SA387 Gr. 11 Cl. 2,堆焊SS347H,内件材料为SS321,设备净重大约15.2 t,结构形式如图4所示。

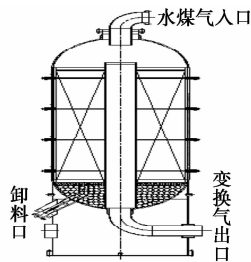


图4 煤制甲醇变换炉示意图

3 变换炉对比分析

3.1 煤制氢变换炉

煤制氢变换单元采用3台变换炉串联的变换工艺。由于变换反应是放热可逆反应,降低温度有利于变换反应向右进行,因而平衡变换率增大,变换气

中残余一氧化碳减少。3台变换炉一氧化碳变换率都保持在65%~85%,其中第一变换炉的工作温度控制在460℃,变换率大约为67%;第二变换炉的工作温度控制在353℃,变换率大约为72%;第三变换炉的工作温度控制在262℃,变换率大约为82%。很明显,随着反应温度的降低变换率不断提高。由于第一变换炉工作温度较高,因此,该变换炉采用耐硫宽温变换催化剂,而第二和第三变换炉工作温度相对较低,均采用相同的耐硫低温变换催化剂。

煤制氢变换反应接近绝热曲线,控制变换气进入变换炉入口温度、压力,再加上催化剂具有良好的选择性,副反应一般不易发生,易于操作,从催化剂初期至末期变换率基本稳定。变换炉采用固定床结构,催化剂装在壳体内,床层阻力大,从第一变换炉变换气入口到第三变换炉变换气出口,变换气压降大约为0.25 MPa。

由于第一和第二变换炉壳体采用铬钼钢不锈钢复合板,内件采用不锈钢板,第三变换炉壳体和内件均采用铬钼钢板,而且结构比较简单,设备加工难度不大,且由国内设备制造厂供货,设备费用较低。

在变换单元开车初期,由于原料煤含硫不稳定,导致原料合成气中 H_2S 含量波动较大,曾持续出现偏低情况,最低体积分数小于0.02%,导致催化剂活性快速降低。为确保催化剂活性,需保持原料气中含有一定 H_2S ,在工艺上采取了以下措施:①调整气化单元原料煤配煤比例,掺烧部分高硫煤,从而提高合成气中 H_2S 含量。采取该措施后,变换单元原料气中 H_2S 含量满足了催化剂活性要求。②变换单元采取增加补硫技术改造措施,待原料合成气中 H_2S 含量偏低时,增加原料气中 H_2S 含量。该措施由于措施①实施后,原料气中 H_2S 含量已满足催化剂活性要求,最终未能实际使用。改造后,变换炉运转情况良好^[1]。

3.2 煤制甲醇变换炉

煤制甲醇变换工艺采用轴径向变换炉结构形式,其轴径向内件为John Matthey专利产品,催化剂填充在内筒和中心管之间,采用专利商指定的催化剂,装填系数高。甲醇合成反应接近绝热温度曲线,从催化剂初期至末期变换率基本稳定。由于采用轴径向结构,床层阻力小,正常操作情况下,压力降不大于0.04 MPa,且操作稳定。

该变换炉工作温度控制在450℃,一氧化碳变换率为83%,变换率高。由于变换气在变换炉内轴径向流动,床层阻力小,可提高变换炉的高径比,有利于减少壳体的壁厚,减少了设备设计、制造和运输的难

度,从而降低设备造价。由于设置了内筒和中心管,减少了催化剂的填充空间,从而节省了催化剂用量。

以180万t/a煤制甲醇生产规模为例,采用二系列变换单元,设置2台变换炉,塔径相对较小,单系列生产能力大,适合于大型一氧化碳变换单元。该技术在国内外已经得到广泛应用,运行经验丰富。

该变换炉运行一段时间后检查发现,卸料口接管与变换炉壳体焊接处出现裂纹。经过分析论证,裂纹的产生主要原因如下:①设计方面,卸料口接管较长,大部分外露在裙座外,正常操作时采用法兰盖盲死,处于无流动状态,且北方冬季寒冷,变换气中的水蒸汽易凝结, H_2S 不断溶解、聚集,造成硫化氢腐蚀;②材质方面,卸料口管线选用SS321,与变换炉壳体(SA387 Gr. 11 Cl. 2,堆焊SS347)焊接为异种钢焊接,形成硫化氢应力腐蚀;③露点腐蚀,经现场实测,卸料口底部端盖处温度低,基本没有腐蚀,腐蚀裂纹主要集中在变换炉本体与卸料口接管的连接处,而此处的温度大约为260℃,造成露点腐蚀。

为了稳定生产,采用以下措施:①切除卸料管口法兰、法兰盖和部分接管,以减少接管长度;②修复卸料口加强管内部裂纹;③加强管外端与盲盖组对焊接,进行100% RT和PT检测;④内衬SS304L不锈钢管,衬管与加强管之间注耐高温密封胶。改造后,变换炉运转情况良好^[4]。

针对运行存在的问题,在神华新疆新建某煤化工项目变换炉设计上取消了此卸料口,避免了卸料口腐蚀。卸催化剂时,从顶部人孔真空抽吸卸出。

4 结语

通过神华2套变换单元变换炉对比分析,可以看出各自的技术优势和不足,不论煤制氢选用完全变换工艺技术,还是煤制甲醇选用部分变换工艺技术都有成熟的大型装置成功运行经验,风险都较小。在确定单条线变换单元规模时,建议借鉴已有装置成功运行经验,根据装置规模、建设地点以及运输条件等,尽量避免变换炉现场制造以降低设备造价,合理选择变换工艺技术。

参考文献

- [1] 郭振东,王方亮.壳牌煤气化制氢变换装置开车运行分析[J].广州化工,2013,41(15):211-291.
- [2] 吴秀章.煤制低碳烯烃工艺与工程[M].北京:化学工业出版社,2014:111-180.
- [3] 谭立平.合成气变换炉的选材和应用[J].化工机械,2013,40(6):825-828.
- [4] 李剑晖,刘强,刘柱元,等.变换炉卸料口接管焊缝裂纹产生的原因及处理[J].化工设计通讯,2014,40(4):83-93. ■