

# 大型煤制氢装置一氧化碳变换催化剂使用问题浅析

## Analysis on the use of carbon monoxide conversion catalyst in large coal hydrogen production unit

栾永超

Yongchao Luan

国家能源集团神华鄂尔多斯煤制油分公司 内蒙古 鄂尔多斯 017209

Shenhua Ordos Coal to Oil Branch National Energy Group Ordos Inner Mongolia 017209

**摘要:**煤制氢装置是各类大型煤化工项目的重要装置,煤制氢装置生产氢气可为后续炼油装置、煤煤炭液化装置、合成氨装置等产业链提供重要原料。同时煤制氢也是今后氢能源发展项目的重要产氢支柱。在变换催化剂使用过程中会出现诸多问题,以至影响催化剂的使用寿命及活性,直接会影响到产品氢气的质量与产量。因此,变换催化剂的使用情况是制约该项目的关键因素,本文针对变换催化剂的使用问题进行了简要分析和说明。

**Abstract:** Coal hydrogen production plant is an important device for various large-scale coal chemical projects. The hydrogen produced by coal hydrogen production plant can provide important raw materials for subsequent oil refining plant, coal coal liquefaction plant, ammonia synthesis plant and other industrial chains. At the same time, coal to hydrogen is also an important hydrogen production pillar of hydrogen energy development projects in the future. There are many problems in the use of conversion catalyst, which will affect the service life and activity of catalyst, and directly affect the quality and yield of hydrogen. Therefore, the use of the transformation catalyst is the key factor restricting the project. This paper briefly analyzes and explains the use of the transformation catalyst.

**关键词:**煤制氢;变换反应;催化剂

**Keywords:** coal to hydrogen; Transformation reaction; catalyst

**DOI:** 10.36012/etr.v2i12.3034

### 1.概述

现如今化石能源的开掘和使用对生态系统和人类本身带来了严重的危害,人类在不断寻求新的、清洁、安全、可靠的可持续能源系统。经过众多研究发现,现阶段氢能的利用,可以同时满足清洁利用和持续发展的总体要求。氢气热值高,燃烧后无污染,作为燃料使用,其优点十分明显。并且在各类行业中用量非常大<sup>[1]</sup>。氢气在国际上广泛应用于生产、交通、建筑等领域,在丰富能源构成的同时,可以减少传统化石燃料对环境的破坏。在重工业中,氢气也是煤化工和石化行业的重要原料。目前煤制氢技术是当代制氢技术龙头,煤制氢技术是由煤气化技术、一氧化碳变换技术、酸性气脱除技术、氢气提纯技术组成。在煤气化技术中,主要以粉煤、水煤浆、块(碎)煤为原料形式为区分,典型技术则有壳牌粉煤气化、GSP 气化、GE 水煤浆气化等。一氧化碳变换技术主要有多段变换和单段变换工艺,主要是取决于全变换和部分变换。酸性气脱除技术主要以低温甲醇工艺为主要。氢气提纯

技术主要为变压吸附(PSA)工艺<sup>[2]</sup>。

本文研究对象为国家能源集团神华鄂尔多斯煤制油分公司煤制氢变换装置。国家能源集团神华鄂尔多斯煤制油分公司煤制氢装置有两套,分别称为第一、第二煤制装置,是煤制油项目的重要生产装置之一,其任务是为煤液化装置和液化油提质加工装置以及后续重整装置提供氢气。煤制氢装置又包含气化装置和净化装置包括,分别为 105、106 两系列平行生产装置,其中 105 净化包括一氧化碳变换单元、低温甲醇洗单元、变压吸附(PSA)单元三套装置,106 净化包括一氧化碳变换单元、工艺冷凝液汽提、低温甲醇洗、变压吸附(PSA)、冷冻单元五套装置,其中工艺冷凝液汽提装置、冷冻装置为两套为 105/106 净化共用。105 净化具备为 IGCC 或直接液化供气流程,106 净化具备为 IGCC、829(间接液化)或直接液化供气流程。2008 年项目投产以来,工艺整体运行平稳,但在项目运行过程中,也存在一些工艺难点需要优化改进。煤制氢变换单元在煤直接液化项目中的作用是将气化装

**【基金项目】**“本论文获国家重点研发计划“CO<sub>2</sub> 近零排放的煤气化发电系统物质与能量协同优化研究”(2017YFB0601901)的资助

**【作者简介】**栾永超(1985~)男,内蒙古通辽人,硕士,工艺工程师,注册安全工程师,研究方向:煤气净化装置管理。

置产生的粗煤气通过变换装置催化剂的作用,将一氧化碳与水蒸气反应生产氢气,供煤直接液化装置及后续装置使用。利用变换反应将一氧化碳和水转换为氢气和二氧化碳,不仅可以实现传统煤化工生产中对一氧化碳净化处理的需要,重要的是可以通过改反应过程达到制氢的目的。

## 2. 一氧化碳变换催化剂的发展及应用情况

在众多类化工生产中,一氧化碳变换反应是化工生产主要的化学反应之一,随着化工产业的不断发展,根据不同的反应需要,出现了很多种类的变换催化剂<sup>[9]</sup>。1914年由外国科学家博希和怀尔德发明了用于水煤气变换反应的铁-铬系催化剂,这类催化剂是高温变换催化剂发展的基础。该催化剂可以在约400℃至600℃的高温条件下完成变换反应,此后又增加了中温两段变换,操作温度可控制在320℃~360℃。经过50年不断研究发展,英国科学家发明了钴钼系变换催化剂,此后一些国家、研究单位分别申请了硫化态Co、Mo、Ni耐硫变换催化剂,钴钼系变换催化剂开始正式得到广泛应用。

1986年,国内第一次引进钴钼系耐硫变换催化剂,其型号为K8-11型催化剂。与此同时,国内各设计院开始研究耐硫变换催化剂,均取得一定成效。1988-1992年齐鲁石化公司研究院加大了耐硫变换催化剂的研制,并开发出QCS系列耐硫变换催化剂,可部分替代国外进口K8-11变换催化剂。打破了该项技术的垄断。后续又有青岛联信开发的QDB-05低水气耐硫变换催化剂等,均在国内得到广泛应用,目前国内研发的国产耐硫变换催化剂在应用的过程中,以其优异抗毒性能和较高的变换率及强度,基本取代进口催化剂的使用,并以低廉的价格和良好的使用效果赢得了国内、国际市场<sup>[10]</sup>。

## 3. 煤制氢变换催化剂使用中存在的问题

在粗合成气进行一氧化碳变换反应过程中,变换催化剂是反应的重要载体,而在变换催化剂的使用与研究过程中,不但要考虑到催化剂活性提升问题,同时还有考虑变换催化剂的使用寿命、操作稳定性的各方面要求,这样才能不断满足科学发展技术的需求,而且在一定程度上也能为生产企业节能降耗。经过调查,煤制氢工艺主要大量的应用于中国,变换催化剂使用过程中存在的问题也在同类型装置中大量的出现,因此相关工作人员对变换催化剂的使用情况进行了细致的研究与数据分析,并根据研究成果和实际工作经验提出了很好的改进思路<sup>[9]</sup>。在国家能源集团神华鄂尔多斯煤制油分公司变换装置中的催化剂在使用的过程中,发现的问题主要归纳于几个方面:

1、变换催化剂失活速度快,催化剂使用寿命降低。一般一氧化碳变换催化剂使用寿命在三年到五年之间,但是在催化剂的使用过程中,由于工艺操作条件、操作水平及物料组成等众多因素,都会造成催化剂不能达到预期使用寿命,出现催化剂活性降低时,变换装置将不能达到预期变换率,装置能耗增加,物料浪费。

2、变换催化剂床层出现偏流。正常变换催化剂为密相装填,床层整体分布均为,气流能均匀通过催化剂床层。当工况出现波动或催化剂带水以及装填不均匀等问题时,催化剂床层就会出现板结或沟流,导致催化剂床层偏流<sup>[6]</sup>。出现催化剂床层偏流时,床层温度难以控制,变换率明显下降,变换装置能耗大幅增加。

3、变换催化剂强度下降,催化剂颗粒粉化,床层阻力增加。随着催化剂的使用时间增长,气流不断冲刷,或催化剂带水等不当操作,都会造成催化剂强度的下降、颗粒粉化,直接影响就是造成床层阻力大幅增加,不但增加了装置能耗,同时因为变换炉承压不均匀也存在重大安全隐患。

催化剂出现上述问题时会给装置的安全、稳定、高效生产带来严重影响,如果频繁更换催化剂,不仅费用增加,装置正常连续生产也将受到威胁。因此在日常生产过程中必须要注意变换催化剂的正常使用与保护。

## 4. 煤制氢变换催化剂影响因素分析

在大型煤化工行业中,煤制氢装置绝大部分使用Co-Mo系宽温耐硫变换催化剂,目前国内生产的Co-Mo系宽温耐硫变换催化剂活性相对稳定,应用范围广,抗毒性、抗破损性能良好。但是在使用过程中,因为各种原因会造成变换催化剂的活性降低,乃至完全丧失。因此,在变换催化剂的使用过程中,必须严格控制各项工艺指标,在工况出现波动的情况下必须首要保护催化剂。经过技术人员多年的使用经验和研发人员的研究,总结出影响钴钼系耐硫变换催化剂的主要因素有以下几点:

### 4.1 粗合成气洁净度对催化剂的影响

当上游装置生产的合成气含有粉尘、有毒物质等杂质时,随粗合成气进入变换装置后没有得到有效的分离,使合成气中携带的杂质随气流进入变换炉,各类杂质会附着于催化剂表面并积存于变换催化剂床层,催化剂床层阻力会随之增加,同时杂质附着在催化剂表面,影响催化剂孔洞,降低催化剂有效比表面积,阻碍一氧化碳与活性载体接触,降低变换效果,变换率随之下降。附着于催化剂表面的砷化物、硼化物、氰化物、氨、碳氢化合物、卤素、羰基化合物等有毒物质,直接导致催化剂中毒,降低催化剂活性,甚至彻底失活。因此

在日常工艺生产中,必须保证上游气化装置过滤系统完好,能够有效将各类杂质去除,同时定期检测入变换装置粗合成气组分、变换工艺冷凝液等指标,发现异常及时进行有效处置,避免造成催化剂床层压差增加或催化剂中毒、失活。

#### 4.2 反硫化对催化剂的影响

Co-Mo系宽温耐硫变换催化剂是需要将氧化钴与氧化钼进行硫化,使活性组分钴和钼处于硫化的状态下催化剂才能具有活性,在使用过程中对系统中的硫含量要有一定要求,一般情况下不设置硫含量上限,但对硫含量的下限必须要有严格的指标,一般控制在600ppm以上,否则催化剂的硫化形态将逐渐下降,出现反硫化现象,当催化剂出现反硫化现象,催化剂可能发生活性失活。催化剂反硫化需要一定的条件才能发生。在正常生产过程中,如果出现同时出现床层温度偏高、水汽比偏高、系统中硫化氢含量较低的情况,就会发生催化剂反硫化。因此在日常操作过程中,必须要保证事宜的床层温度与水汽比,同时对原料气中的硫含量要定期分析,当出现原料气中硫含量偏低时,必须通过原煤配比及其他补充措施进行补硫,防止催化剂发生反硫化现象,造成催化剂失活。

#### 4.3 工艺冷凝液水质对催化剂的影响

一氧化碳多段变换工艺的低温变换部分多采用工艺冷凝液进行水汽配比,同时还起到淬冷降温的作用。如果工艺冷凝液中含有大量氨、钙镁离子等,在适宜的温度下,就会生成盐类,这些盐类会使在催化剂表层沉积,直接影响催化剂床层阻力,制约装置负荷与变换率提高,严重时气流无法通过,必须进行停车进行处理,影响装置安全、稳定运行。因此在日常生产过程中,必须严格控制变换工艺冷凝液的水质,要定期进行水质分析,降低冷凝液中各类离子组分。必要时通过增加凝液汽提装置进行水质提升,这对催化剂的保护具有良好的应用效果。

#### 4.4 合成气带水对催化剂的影响

在变换反应中,因为工况波动或液位分离装置故障等原因,会造成合成气夹带液态水,如液态水随合成气快速带入变换炉中,处于高温反应的变换催化剂温度将发生骤剧变化。此时变换催化剂内部烧结形成的毛细孔瞬间被水汽填充,水汽随着温度的急剧变化会瞬间汽化膨胀,膨胀的水汽对催化剂内部结构造成严重冲击,持续发生时催化剂将会不断出现破碎、粉化。催化剂活性剂强度会随之下降,催化剂床层阻力也会不断上升,直接导致催化剂损坏、失活。因此,在正常生产操作的情况下,必须严格控制各变换炉的入口温度。根据相关经验,各变换炉的入口温度应高于该压力下水

蒸气的露点温度20℃以上,并加强各低点位置的定期排凝,同时确保各气液分离装置的完好性,这样才能确保催化剂床层水汽的过热度,保证变换反应操作不带水。

#### 4.5 操作条件变化情况对催化剂的影响

在多变反应中,根据催化剂使用不同时期的活性特征,可以合理安排催化剂热点温度的控制,不但可以保证变换装置的变换率,还可以延长催化剂的使用寿命,将催化剂的活性发挥至最优状态。一般变换催化剂在催化剂的使用初期,应尽量使用催化剂的低温活性,既将变换炉的入口温度尽量控制低,但必须高于露点温度,防止催化剂带水。随着催化剂使用周期变长,活性降低,可适当将变换炉入口、热点温度调高,使用催化剂的高温活性,以达到较高的变换率。

在催化剂使用过程中,压力的平稳控制也是催化剂优化使用的重要指标。尤其在工况波动或开停工阶段,系统的充泄压过程中催化剂内、外表面要承受较大的压力差,当压力差达到一定程度时,催化剂将出现被动破碎情况。因此在变换系统压力控制上,必须缓慢进行,严格按照升、降压速率进行操作,一般控制在小于0.1MPa/分钟,避免压差过大对催化剂造成被动损伤。

国家能源集团神华鄂尔多斯煤制油分公司煤制氢装置气化与净化单元一对一串联配置。因此,变换单元随气化装置开停车频繁,并且由于气化装置属于壳牌粉煤气化,合成气中有效组分较高(一般可达85%以上),为了避免因开车过程系统波动造成的催化剂超温,装置采用大汽/气比、低压惰气的引气方法进行操作,经过多次开停车实践,效果显著。

### 5. 结束语

通过对变换催化剂使用情况的不断研究,针对不同工况及操作条件,选择合适的催化剂种类至关重要。同时在催化剂装填和使用过程中,要平稳操作,严格控制各项技术指标,而且还要不断优化、改进异常工况下的处理措施,保证催化剂处于较好的活性性能及物理状态,以达到延长催化剂使用周期的目的,为装置安、稳、长、满、优运行提供良好保障。

#### 参考文献

- [1] REDDY G K, SMIRNIOTIS P G. Water gas shift reaction: research, developments and applications [M]. Amsterdam: Elsevier B.V., 2015.
- [2] 李安学. 现代煤制天然气工厂概念设计研究 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 120.
- [3] 翁佳伟. CO等温变换技术的应用及优势 [J]. 化学工程与装备, 2014, 8: 65-67.
- [4] 王文善. 从CO变换工艺技术的历史演变看等温变换的历史性贡献 [J]. 化肥工业, 2013, 6: 24-27.