

# 卡萨利合成塔一床预还原催化剂 更换升温还原总结

潘光耀

(山西兰花科技创业股份有限公司田悦化肥分公司)

**摘 要:** 本文通过讲述了对卡萨利合成塔内件进行拆装,只更换合成塔一床预还原态催化剂,二三床催化剂保持原状不变,在保持二三床催化剂不受损害的前提下,对一床预还原态催化剂进行升温还原的全过程,在整个合成催化剂更换、升温、还原过程中遇到各种问题,但是都顺利解决,最终确保合成新旧催化剂合理搭配使用,大量节约企业生产成本。

**关键词:** 卡萨利合成塔;预还原;氮气保护;装填密度;水汽浓度

山西兰花田悦分公司在2017年6月份,计划对已经使用10年的氨合成塔催化剂进行全部更换,但是根据平时合成塔二三床的温度分布情况,以及昂贵的催化剂费用,经过综合考虑分析,认为二三床的仍然有使用价值,若只对一床预还原态催化剂进行更换,能够满足我们现有装置的需求。经过公司领导多方商讨研究,最终决定只更换一床预还原态催化剂,新催化剂型号DNCA(A207)-H,粒径1.5-3.0mm,装填容积9.28m<sup>3</sup>,触媒重量22.2吨,二三床的A110-1型催化剂39.52m<sup>3</sup>保持原状。通过专业队伍的掏装,以及后期厂

内技术人员和厂家人员对催化剂更换升温还原的全过程把控,开车后取得良好的运行效果。

## 1 卡萨利合成塔的降温置换工作

(1)按照要求规范,合成塔停车后必须降压、氮气置换、循环降温,塔内降温至 $\leq 50^{\circ}\text{C}$ ,合成塔系统只需N<sub>2</sub>供入,严格控制其它气体进入。

(2)田悦公司本次检修由于合成气压缩机汽轮机故障检修,属于紧急停车,合成系统无法循环降温,在降压、氮气置换后,结合催化剂的供货周期,采用的氮气边置换边降温的自然降温措施,催化剂床层温度由480 $^{\circ}\text{C}$ 降到60 $^{\circ}\text{C}$ ,前后共计15天

时间。

## 2 合成塔一床催化剂掏装前的准备工作

### (1) 氮气保护措施:

①锅炉给水预热器封头拆下,用临时法兰盲板代替,法兰盲板上装 DN50 的短接,在现场接临时氮气管至锅炉给水预热器封头短接处,从合成塔出口通氮气。

②从合成升温管线导淋通过临时氮气管,充入氮气,合成塔进口通氮气。

③从现场接一根临时氮气管线到合成塔顶部大盖处,作为大盖口的临时氮气保护使用。

④联系液氮车到厂,避免厂内的氮气不能满足用量,加热装置安装结束,将液氮加热为 10℃ 氮气后配管至合成塔顶部,伸入一床触媒框内的专用氮气管道内。

(2)将合成塔顶两组热电偶法兰拆除,用行车将两组热电偶缓慢拔出,全部拔出后,用布条将两组热点偶固定在合成塔北侧栏杆处,每层护栏处均进行固定,防止热电偶随风摆动造成损坏。

(3)用液压装置将合成塔大盖所有螺栓拆除。用行车吊开大盖,将大盖放置于合成塔下地面上。吊出合成塔大盖前,提前打开锅炉给水预热器临时封头上的氮气阀,从合成塔底部持续补氮,确保正常工作时 100m<sup>3</sup>/时以上氮气供应。

(4)施工人员带上防护面具进入合成塔内,将合成塔内一床、二床冷副线管线和开工加热炉工艺气进口管线拆除,然后将一床丝网压板拆除(丝网和合成塔内做好标记,标明方向),用棉布保护好密封面,用海绵覆盖耐压外壳及环隙。用棉布包住一床、二床冷副气入口及开工加热炉进口管。一床、二床、开工加热炉管线放至放到安全位置,热电偶套管用棉

布塞紧,防止东西掉入。

(5)将拆掉的两组热电偶缓慢插入温度计套筒内,临时监测合成塔各床温度。

## 3 合成塔一床催化剂掏装步骤

### 3.1 外掏步骤

(1)控制一床塔内温度在 50℃ 左右, N<sub>2</sub> ≥ 99.5%, O<sub>2</sub> ≤ 0.5%, N<sub>2</sub> 量持续保持微正压状态。(当真空抽吸系统启动时,氮气量确保 100m<sup>3</sup>/h 补充,当停止抽吸系统时, N<sub>2</sub> 量持续微正压状态即可, 40m<sup>3</sup>/h)。

(2)放好软梯,作业人员通过顶部进入合成塔(一人在器内作业,一人器外监护),作业人员通过支架上的滑轮放下波纹抽吸管,放入第一层催化剂框抽卸。

(3)N<sub>2</sub> 置换真空泵系统,启动真空泵,将吸入管插入催化剂层,调节旁通阀,保持 0.04Mpa,真空泵出口管线气体分析 O<sub>2</sub> ≤ 1% 后,才能接上钢胶管返回合成塔。

(4)卸催化剂期间,如真空系统出现泄漏或泵出现故障,应停泵并关闭泵的进出口阀,维持塔内 N<sub>2</sub> 氛围,下次开泵前用氮气置换系统。

(5)作业人员在抽吸过程中,抽吸时应大体保持料面平衡,以防斜坡突塌造成触媒框损伤。

(6)催化剂掏出后,由铲车浇水降温后运送至指定位置。

(7)催化剂全部掏出后,由车间和相关部门对合成塔内件进行全面的检查,确认内件完好后,对内件催化剂筐进行清理,去除油污等杂物。清理结束后,准备催化剂的装填。

### 3.2 装填步骤

氨合成催化剂的装填质量的好坏,直接影响到催化剂的使用效果,也影响到工厂的使用效益。因

此,催化剂的装填是一项十分重要的工作,必须认真对待。

(1)装填前,应在塔内标高,以便回填高度的准确性。(同一水平度必须有三处以上标记,确保催化剂装填平整度)

(2)把催化剂装入吊桶。当吊桶装到预定的重量以后,把吊桶吊到塔顶,放入塔顶下料斗中。打开下料斗下部阀门,让催化剂沿布袋撒入催化剂筐,催化剂装填操作人员进入塔内(戴好空气呼吸器)进行装填。

(3)采用催化剂高度落差,用专用的催化剂装填分配器,摇动固定料斗上面的转盘,使催化剂均匀的抛洒于催化剂框内,达到需要催化剂装填密度,其有效的提高了催化剂装填速度和质量。

(4)每次吊装催化剂 1.2t 放入塔顶料斗,开四个下料器控制下料时间控制在 30min。

(5)装剂过程中有专人控制插板,确保四个装填分配器内的催化剂均匀平整的装填在床层内,每装填 400mm 高进行密度测算,满足催化剂装填密度要求 2.1 ~ 2.4Kg/L。

(6)将实际要装填的催化剂抽样过磅称毛重,装填时再抽样称空桶和剩下的催化剂,得出净重,做好记录。

(7)塔内作业人员切勿直接在催化剂料面上行走,而必须穿专用鞋。防止外力对催化剂的踩压而造成催化剂粉碎,同时塔内作业人员操作时要保护好合成塔内壁、热电偶及中心管等内构件。

(8)雨天催化剂的装填工作必须中止,合成塔人孔及催化剂包装物必须做好防雨措施。

(9)催化剂装填的全过程必须要有周密的方案及全程监控。最上层装填预还原催化剂,装填该层

催化剂时需氮气保护下装填,必须准备好足够氮气。一旦发现有升温现象,立即利用氮气置换。

(10)催化剂装填过程中,合成塔内外必须有人以控制好合理的装填速度,从而保证催化剂装填均匀、密实。

(11)催化剂装填结束后,管口、环隙、热电偶套管堵塞物清理后,验收合格后,抽出热电偶并固定保护,按照原先标明的位置和方向安装一床丝网压板(丝网和合成塔内做好标记,标明方向),然后安装合成塔内一床、二床冷副线管线和开工加热炉工艺气进口管线,全部安装完毕后,将合成塔大盖进行安装,最后将仪表两组热电偶回装。

#### 4 合成塔一床催化剂的升温还原

预还原催化剂的还原实际上只是钝化膜的脱除。由于被钝化部分的氧含量仅占未还原催化剂氧含量的 8% ~ 10% (随颗粒大小而略有不同),而且钝化膜中氧与铁的结合较为松弛,因而在催化剂还原时很容易脱除,还原温度比氧化态催化剂大约低 120℃ 左右。随着还原的进行,可利用产氨反应热来弥补加热器能力之不足。还原时间一般为 34 ~ 44h,缩短大量的非生产时间,相对增加了合成氨的有效生产时间,降低开车费用。预还原催化剂还原期间,尤其是初期 200 ~ 300℃ 期间,需持续向系统补入液氨(或预先在高压氨分中补氨),注意系统进口氨含量变化,保持系统氨含量在 2% 以上,可以有效吸收气体中的水分,氨水的冰点较低,从而可以尽量降低氨冷温度,以便分离除气体中的水,降低水汽浓度,否则催化剂刚开始还原时,无氨的生成,此时氨冷温度过低,会存在生成的水冻结在设备中的现象。

催化剂出水性能:

还原性能 (预还原态)	起始出水温度℃	180~220
	还原主期温度℃	200~370
	还原后期温度℃	370~450
	还原末期温度℃	450~480

1000kg 预还原氨合成催化剂的理论出水量为 30kg。

#### 4.1 还原过程控制

(1)升温前提早煮废热锅炉(即开放蒸汽阀向锅炉补入蒸汽),待全部准备工作做好后,再次检查开工加热炉正常后,开始升温。开工加热炉入口循环气量大于 35000m<sup>3</sup>/h,主线气量大于 35000m<sup>3</sup>/h。

(2)升温期的温度为常温~200℃,升温速率为 25~30℃/h。升温时控制触媒平面温差≤10℃。

(3)160℃开启水冷,200℃开启氨冷,使氨冷温度降至指标以内,以便分离除净气体中的水,并开启注氨泵(或预先在高压氨分中补氨)保持水中氨含量。

(4)确保合成塔入口水汽浓度尽可能的低,应控制在 0.1g/Nm<sup>3</sup>以下。要想达到这个效果,氨冷温度要严格控制。催化剂刚开始还原时,无氨的生成,此时氨冷温度过低,会存在生成的水冻结在设备中的现象。

氨水的冰点是:

氨水溶液浓度(%NH <sub>3</sub> W/W)	温度(℃)
4	-5
7	-10
9.5	-15
12	-20
14	-25
16	-30

(5)180℃开始水汽浓度分析,每半小时一次。合成塔的出口水汽浓度不能超过极限,通常讲,预还原催化剂还原时水汽浓度的极限是 1.0g/Nm<sup>3</sup>。

(6)当触媒层温度升至 100℃时注意热电偶测温有无异常,如有应检查热电偶套管上端是否出现水汽冷凝,应擦净水汽,使之正常。

(7)还原开始温度为 200~220℃,催化剂开始出水,尽量加大气量增大开工加热炉负荷。控制催化剂床层平面温差≤10℃。

#### 4.2 一层催化剂还原

(1)一层温度 200~370℃,此阶段为触媒出水主期,循环氢提至 72%以上,水汽浓度<0.8g/m<sup>3</sup>,氨冷温度<-10℃。控制好水汽浓度是触媒还原好坏的关键。水汽浓度的平稳是靠触媒层温度的平稳,此阶段提温速率一般小于 12℃/h,保持压力稳定至关重

DNCA-H 氨合成催化剂还原控制参数

阶段	时间 h	热点温度℃			升温速率℃/h			氨冷温度 ℃	系统压力 Mpa	循环氢 H <sub>2</sub> %	水汽浓度 g/m <sup>3</sup>	
		一床	二床	三床	一床	二床	三床				入口	出口
升温期	7	0~200	≤180	≤160	25~30			室温~0	7.0	≥70		
还原期 (第 20 小时 升二 床)	13	200~370	≤300	≤280	10~15	/	/	0~-5	7.0	72~76	≤0.01	≤0.8
	8	370~450	300~380	≤330	~10	~10	~10	-5~-10	7.0	72~76	≤0.01	≤0.8
	4	450~490	380~420	≤380	~10	~10	~10	-10~-15	7.0	72~76	≤0.01	≤0.8
	4	490~495	420~480	380~460	0~3	~15	~20	-10~-15	7.0~8.0	70~75	≤0.01	≤0.3
末期	8	495	480	~460	/	/	/	≤-10	8~10.0	65~70	≤0.01	≤0.2
轻负荷	48	485	450	415	/	/	/	正常	≤12.0	60~65	/	/

要,调节补充气阀和塔后放空阀控制压力波动在0.1MPa以内,提温与提压应错开进行。一层还原主期,下层温度应控制在300℃以下。

(2)主期过后,以10℃/h的升温速率逐步升温到480℃以上,并尽量保持较低压力,尽量提高一层零米温度,最低要求430℃以上,力争达到450℃以便顶层触媒能够彻底还原,所以应坚持低压还原的原则。

(3)还原过程中如果出现平面温差大,应及时采取恒温的方式消除温差,平面温差应小于15℃。

#### 4.3 二、三层催化剂还原

(1)一层还原结束后逐步提高二三层温度,将二段提到480℃以上,三段提到460℃以上,减少上层催化剂出水对下层催化剂的影响。

##### (2)还原末期

本阶段的热点温度495℃,适当提高压力,利用反应热加大循环量,尽量提高下层温度,使其彻底还原,然后降温转入轻负荷。确认还原结束后即将径向层热点温度降至正常操作温度,(降温速率小于5℃/h),逐渐关小开工加热炉,直至停开工加热炉完全自热运行,投入轻负荷生产期。

##### (3)轻负荷生产

还原结束后,调整工艺指标,以60~65%的负荷投入轻负荷生产48个小时,使催化剂的晶格形成稳定的结构后,便可转入正常生产。投产的初期应尽可能控制催化剂的温度低一些,以后随着使用时间的延长,逐渐提高温度,这样将有利于延长催化剂的使用寿命。

#### 4.4 紧急情况处理

还原过程中难免有外部条件突然发生变化的情况。如何及时正确地进行处理,这对保护催化剂起着重要的作用。

(1)突然停电:还原进行过程中,特别是处于出水主期,系统水汽浓度较高时,突然发生停电情况,除按正常步骤操作外,系统必须放空,必要时还应当进行系统置换,以降低水汽含量。在卸压操作中应注意,卸压速度不得过快,防止在催化剂颗粒内外造成过大压差,导致催化剂的破碎粉化,此外还应当防止产生静电火花以及发生气体倒流。

(2)开工炉故障:还原过程中开工炉出现问题时不可以立即停循环机,应适当减少循环量降温,当确信系统水汽较低时,方可停车卸压进行修理。

(3)循环机故障:循环机发生跳车停运时,应急停开工加热炉,停止补气,开塔后放空泄压,及时检查投运循环机。

(4)气质差:往往由于净化工序出问题,导致合成气中微量跑高,这时应酌情减量乃至切气。

#### 5 检修运行效果

(1)经过6月份对合成一床预还原催化剂的更换,经过两天的四机低负荷生产后,以及系统逐步的优化调整后,系统运行良好。合成塔的压力为14.3MPa,比检修前下降0.5MPa,一床的温升为98℃,主线阀门开全,一床冷副线开30~40%,二床冷副线开40~50%,一床的热点温度控制480℃,二床的热点温度控制450℃,系统的甲烷控制8.3~8.7%,氢气控制64~66%,合成塔出口氨含量为12.3%。

(2)检修后氨产量682吨/天、尿素产量1150吨/天、甲醇产量40吨/天;原料煤消耗1110kg/t氨醇、燃料煤消耗210kg/t氨醇、动力电消耗762KW/t氨醇。和检修前进行对比,在检修后气温上涨5~9℃的条件下,合成氨产量和尿素产量基本持平,甲醇产量提高4吨/天;两煤消耗均下降16~30kg/t氨醇,动力电耗下降10~20KWh/t氨醇。