

B202 型低温变换催化剂

本标准适用于合成氨及制氢装置中一氧化碳加水蒸汽生产氢的低温变换催化剂 B202 型。

物理性质	外 观	黑色光泽圆柱体
	直 径,毫米	5.0
	长 度,毫米	4.5~5.5
	堆密度,公斤/升	1.4~1.5
	比表面,米 ² /克	60~80(使用前)
化学成分 (原基)	氧化铜(CuO)含量, %	>29
	氧化锌(ZnO)含量, %	41~47
	三氧化二铝(Al ₂ O ₃)含量, %	8.4~10

1 质量指标

本产品的活性及机械强度须符合下列要求:

初活性:出口 CO	<0.4 %;
耐热后活性:出口 CO	<0.4 %;
机械强度:平均侧压强度	≥16 公斤力/厘米。

2 验收规格

2.1 本标准内的产品由生产厂技术检验部门检验,生产厂应保证所有出厂产品符合本标准的要求,每批出厂产品都应附有一定格式的产品合格证。

2.2 每月检验不少于 2 次,每次代表量不大于 10 吨。

2.3 取样方法:由检验部门负责在每批产品的 20% 的桶中取出 3 升左右的代表性样品,放入带塞玻璃瓶中,取出的代表样经充分混合均匀以四分法取平均样,分成化学分析、活性、强度评价及保存样,在样品瓶上贴标签,注明产品名称、型号、批号、代表量、取样日期、取样人。其中保存样需保存一年以备考核。

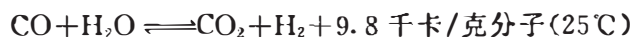
2.4 如果产品检验不合格时,应对检验装置、温度控制仪表、流量及分析仪器等进行校正重新检验。如仍不合格允许按 2.3 规定在该批产品中重新取样检验。重新检验结果,即使只有一项指标不符合本标准要求,也不能作为合格产品出厂。

2.5 使用单位对收到的催化剂的质量有异议时,有权按第 1 章质量指标及 2.3, 3.1, 3.2 规定的检验规则和检验方法进行检验,核验其指标是否符合本标准要求,或者请有关单位仲裁。

3 检验方法

3.1 活性测定

3.1.1 原理:一氧化碳与一定比例的水蒸气在低温变换催化剂的催化作用下生成氢和二氧化碳,其化学反应式:



3.1.2 活性检验流程:如图 1 所示

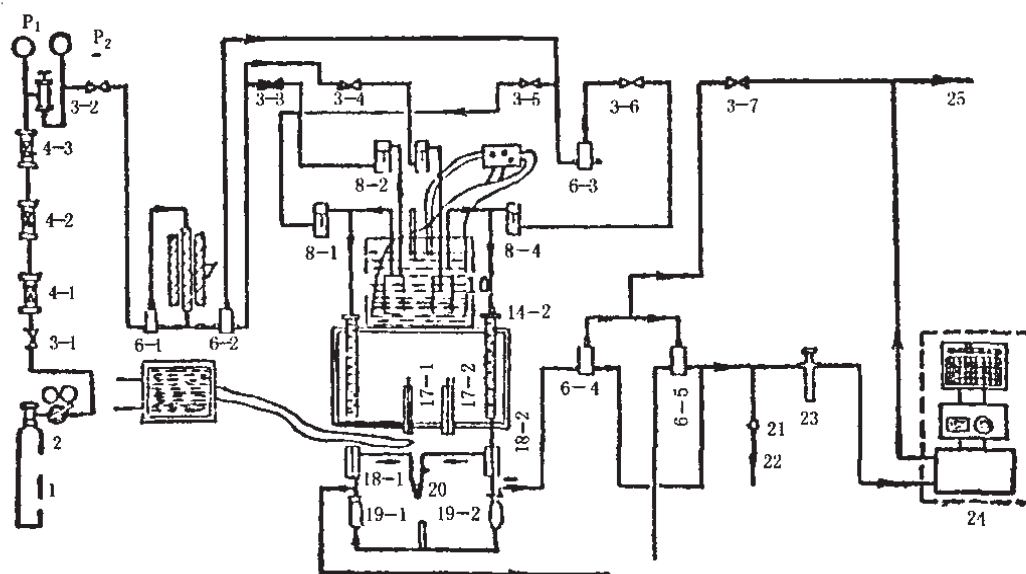


图 1 CO 低温变换催化剂活性检验流量

1—原料气钢瓶;2—减压阀;3-1—钢瓶出口阀;3-2—气阻阀;3-3、3-4—湿气阀;3-5、3-6—干气阀;3-7—放空阀;4-1—硅胶干燥器;4-2—活性炭脱硫器;4-3—分子筛净化器;5—波纹管稳压阀;6-1~6-5—电磁阀;7—脱硫炉;8-1~8-4—转子流量计;9-1、9-2—饱和器;10—水浴;11—精密温度计;12—可调电接点温度计;13—电子继电器;14-1、14-2—反应器;15—加热炉;16—温度记录仪;17-1—测温热电偶;17-2—控湿热电偶;18-1、18-2—冷凝器;19-1、19-2—气水分离器;20—下水槽;21—玻璃考克;22—红外分析仪校验用标准气零点气、入口;23—硅胶干燥管;24—红外线 CO 分析器;25—放空 P_1 、 P_2 压力表

3.1.3 检验条件:

催化剂装置:3 毫升(粒度 20—40 目)。

压力:常压。

空速:4000 小时⁻¹。

温度:200℃。

H_2O (汽)/CO:6。

原料气组成: $CO_4 \sim 5\%$, $CO_2 \sim 2\%$, 余为氢、氮比为三的纯净气体(干气)。

耐热温度与时间:400℃2 小时。

3.1.4 检验过程

a. 将样品砸碎并过 20~40 目筛,用 10 毫升量筒紧密堆积 3 毫升,然后称重,求得堆比重。

b. 装炉:有预先处理干净的石英砂(16~18 目)紧密堆积至规定尺寸,再将称量好的 3 毫升催化剂倒入反应器内(见图 2),用木锤轻轻敲动反应器使其表面平整,再将石英砂加至反应管口,将螺帽拧紧,反应器接入系统。

c. 将热电偶插入等温层内,相当于催化剂层下端 5 毫米处。

d. 升温还原

由铜、锌、铝的氧化物组成的 B 202 型催化剂必须采用 H_2 或 CO 将其氧化铜还原成金属铜才具有活性。氧化铜的还原热相当于 21 千卡/克分子铜。由于会释出大量热,而且,铜催化剂对热比较敏感,为了获得良好的催化活性必须严格控制还原温度。

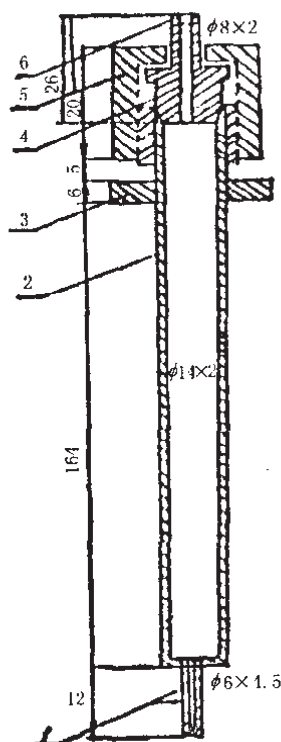


图2 反应器结构示意图

1—出气管;2—筒体;3—四方;4—由壬芯;5—螺帽;6—进气管

低变催化剂对硫、氯等毒物也很敏感,若原料气中含有硫,则必须先将脱硫炉升温,使原料气经脱硫炉脱硫,硫含量低于1PPM,而后再进入低变反应器。

升温还原条件:常压,原料气 500 小时⁻¹(干气)。

升温速度:室温至 120℃,1.5 小时;

120℃至 200℃,4 小时。

切换湿气(带水气)稳定 2 小时后可进行活性测定。

e. 活性测定:在催化剂还原期间可将水浴箱加热到所需要的水气温度,待还原结束后切换湿气,在炉温为 200℃,汽/CO=6,空速 4000 小时⁻¹的条件下,稳定 2 小时后进行初活性测定。一般分析出口 CO,每半小时一次,分析 5~6 个以上数据,若连续 3 次分析出口 CO 相差值不大于 0.02%,可认为分析稳定。初活性测定完毕后迅速(1 小时左右)将炉温升至 400℃耐热 2 小时,再降回 200℃,稳定 2 小时后可进行耐热后活性测定,按上述规定分析出口 CO,分析结束后即停炉。

f. 停炉:先切断系统一切电源,再将气体总阀关死,将转化器出口皮管拔掉。

3.2 机械强度测定

使用 QZ-20 型催化剂压力测试仪,采用“随机投骰”取样法,从代表样中取出不少于 20 颗样品,用千分卡量其每颗长度(厘米)。用测压仪器测量每颗催化剂的侧面压碎荷重(公斤)。每颗压碎荷重除以各颗长度所得之商,即为各颗催化剂侧压强度(公斤力/厘米)其平均值为平均侧压强度(公斤力/厘米)。

4 包装、标志、贮存、运输

4.1 B 202 型低变催化剂应装于内衬塑料袋的铁桶内,包装前必须过筛,以除去成品中的粉末及碎片,每桶催化剂净重为 50 公斤。

4.2 包装桶应漆蓝色,并用黄漆刷上牢固的标志,内容:产品名称、型号、净重(公斤)、毛重(公斤)、批号、生产厂名称,并注明“小心轻放,严防受潮”字样。

4.3 包装好的产品应做到密封,并贮存在干燥的仓库内以防受潮和污染。运输时严禁滚动、甩打。

附 录 A

反应器温度控制及等温层的测定

(参考件)

A1 反应器温度控制:反应器温度控制可采用镍铬-镍铝热电偶与上海仪表六厂的 DWT702 型温度控制仪或其他温度自控仪配合使用。水浴箱采用导电表与继电器配合使用控制饱和器温度。

A2 反应器等温层的测定

低变催化剂型 B202 的反应管内径为 10 毫米的管式反应器,对于新制反应器必须首先测定其等温区,以确定催化剂所装位置。测定步骤如下:

A2.1 将反应管装满 16~18 目的干净石英砂,拧紧螺帽后接入系统。

A2.2 按检测流程接通后开始反应器和水浴箱升温,并通以空速为 4000 时⁻¹的低变原料气。

A2.3 当反应器温度达 200℃,饱和器温度 60℃左右,稳定 2 小时后开始测定等温区,并记下该温度,及热电偶插入转化器内的长度。

A2.4 先将热电偶向外拉,每次拉出一节瓷管(约 10 毫米)一分钟后待温度稳定记下温度和瓷管节数,直拉到温度明显变化为止,再将热电偶返回向里插,同样每插入一节瓷管记录一次温度,直到温度明显变化为止。为证实所测结果,按上述手续再测定一次。根据拉出和插入热电偶所得温度分布情况确定温度接近的点为等温区。若所测数据看不出有等温区,就需将反应器拆下重新调整电炉丝的疏密,然后再测,反应器的等温区要求长一些,对于 3 毫升装置的反应器来说要求在 45 毫米以上。

附 录 B

水蒸气与原料气之比测定及饱和水气温度的计算

(参考件)

B1 水蒸气与原料气之比测定

B1.1 测定原理:利用变换气与蒸气混合气中蒸气能冷凝成水而与变换气分离之原理。混合气先经冷凝管冷却,使蒸汽凝结成水,集聚于有刻度的玻璃管中,而变换气则经湿式流量计计量后放空。本方法可在活性检验过程中直接连续测定反应器后尾气中的汽比。

B1.2 测定手续:按图 B1 所示流程,先放冷水通过冷凝器,再将反应器后尾气通过冷凝器,记下流量计上起始数,及流量计上气体温度和压力,并记下当时大气压,待刻度量管中收集的冷凝水为一定体积,停止通气。记录流量计上第二次读数,由流量计上两次读数之差,可以得出气体的体积。

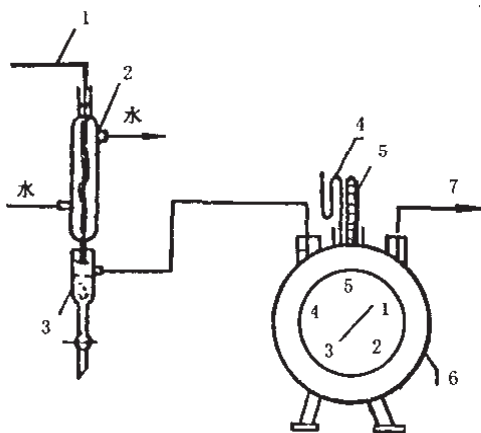


图 B1 水蒸气与原料气比例测定装置

1—变换气入口;2—冷凝器;3—冷凝水收集器;4—水银压力计;5—温度计;6—温式流量计

B1.3 计算:

$$\text{汽/变换气}, n = W_{\text{水}} \times \frac{22.4}{18} / V_{\text{标}}$$

当流量计温度较高时,必须对被气体带走的水蒸气进行校正。

$$\text{汽/变换气} = (W_{\text{水}} + W V_{\text{标}}) \times \frac{22.4}{18} / V_{\text{标}}$$

式中: $W_{\text{水}}$ ——所收集的冷凝水体积相对应的重量(克);

W ——为室温下每升气体所带走的水的克数;

$V_{\text{标}}$ ——标准状况下通气的体积:

$$V_{\text{标}} = V \cdot \frac{273}{273 + t} \text{ (立升)}$$

V ——通气体积(立升)。

蒸汽与原料气之比由下式计算:

$$\text{汽/原料气} = n + (n+1)\alpha$$

式中: n ——水蒸气与变换气之比;

α ——反应了的一氧化碳百分浓度。

B.2 饱和器温度控制计算

按检测要求汽/CO=6,原料气中CO4%,

则汽/气=6×4%=0.24

设大气压力为760毫米汞柱,则这时的水蒸气压力为:

$$760 \times \frac{0.24}{1+0.24} = 147 \text{ (毫米汞柱)}$$

根据水蒸气压查表得147毫米汞柱的水蒸气压相应的温度为~60℃,该温度就是,汽/CO=6,CO4%时饱和器控制温度。

当汽/CO或原料气中CO浓度改变时须重新计算该条件下的水蒸气分压,查表得到对应的饱和器温度。

附 录 C
锐孔流量计的校正
(参考件)

C1 校正方法

使气体经锐孔流量计后通入湿式流量计,选用不同大小的锐孔调节压差至要求的气量,即测得所需空速。

C2 校正装置见图 C1

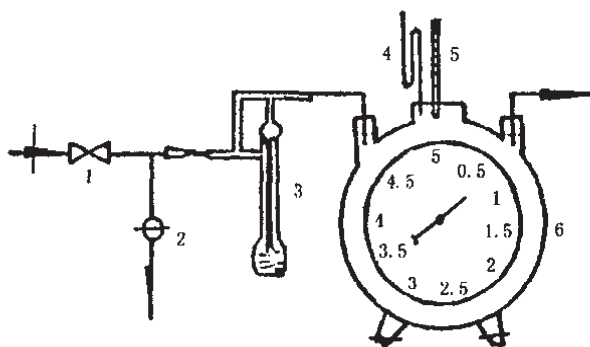


图 C1 锐孔流量计校正装置

1—来气考克;2—气量调节考克;3—锐孔流量计;4—水银温度计;5—温度计;6—湿式流量计

C3 校正步骤

C3.1 调节湿式流量计至水平状态,检查流量计水位,打开溢流孔考克。

C3.2 将标准状况下的气体流量换算为当时状况下的流量,换算式如下:

$$V_0 = SV \times V_{cat}$$

$$\text{由 } \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

$$\text{得 } V = \frac{P_0 V_0}{T_0} \times \frac{T}{P}$$

式中: V_0 ——标准状态下气体流量(毫升);

V ——当时状态下气体流量(毫升);

SV ——操作空速(小时⁻¹);

V_{cat} ——催化剂装填体积(毫升);

P_0 ——标准大气压(毫米汞柱);

P ——当时大气压— $t^\circ\text{C}$ 时的水蒸气压+ $P_{液}^*$;

T_0 ——标准状态下之温度(273K);

T ——当时状态下之温度($T=273+t^\circ\text{C}$);

$P_{液}^*$ ——流量表压力。

C3.3 打开原料气考克1,用考克2调节通过湿式流量计的气量,记下湿式气体流量计上的起始读数。同时按下秒表待通过计算好的气量时立即停秒表。看所测时间是否正好,若正好则重新核对一次,然后标上锐孔流量计压差高度,此压差即表示在当时的流量。正常检验以此压差高度为准。

假如时间与流量不是正好,则需调节锐孔流量计的压差或调换锐孔玻璃,直至通过的流量和时间符

合为止。

当室温变化较大,或活性检验出现反常现象时,均需对气体流量进行校正。

附 录 D
气体分析方法
(参考件)

低变催化剂活性检验过程中须进行原料气中 CO 及反应器出口 CO 的分析,分析方法可采用 QGS 型一氧化碳红外分析仪或气相色谱分析仪。原料气的全分析采用气相色谱仪或奥氏气体分析仪。

红外分析仪使用时须经常校正零点和灵敏度。气相色谱可采用 13X、5A 或碳分子筛作为分离柱,所采用的标准气浓度必须准确。奥氏分析所用吸收液必须定期更换。

关于原料气中微量总硫的分析,可采用有机硫化物在高温铂催化下加氢转化成硫化氢,再用氢氧化钾溶液吸收,吸收液中的硫离子以双硫脲为指示剂,用汞量滴定法测定,从而计算出总硫含量。
