



一段转化催化剂装填方法综述

编译：元玉新

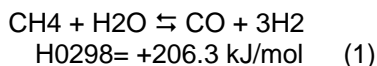
北京荷兰荷丰技术公司，北京
sales@hofung-technology.com

[摘要] 在蒸汽转化炉的炉管内，催化剂装填的均匀、结实程度是实现转化操作高效，和延长炉管寿命的一个十分重要的先决条件。现将最近发布的一项新的催化剂填充技术展示大家。

[关键词] 转化炉、催化剂、装填、水碳比

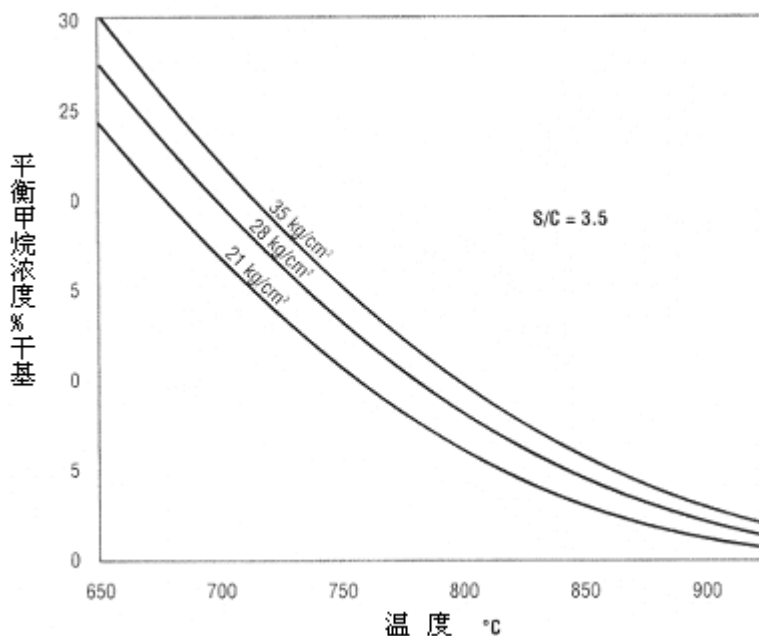
1.0 背景

如下面方程式 1 所示，通常情况下，一段炉内的蒸汽+烃的转化反应是：蒸汽与原料天然气的混合气体，一起通过悬立在转化炉膛内，从上而下的装添着催化剂的炉管，此时就将发生天然气的转化反应。因为此反应是一个强的吸热反应，因此对热能的要求非常大，无论是在热能的数量，还是质量（温度等级）。因此无论用其它的何种方法都不能达到令人十分的满意。



如果仅从转化炉的结构和经济方面考虑，当发生一段炉内的转化反应时，反应的压力越高越好；但是由于正反应方向是一个体积增大反应，增加压力会使反应平衡向着逆反应方向移动。所以这种负面影响，就只能通过提高反应的温度来进行补偿。图 1 显示了反应平衡时甲烷的残余含量（浓度）与压力和温度之间的相互关系。其中原料混合气中，初始的水碳比（蒸汽与碳）的摩尔比是 3.5。

图 1：甲烷平衡时温度和压力的影响



在合成氨厂中，工艺气体中含有一定量的残留甲烷（约为 13 vol-%）是十分必要的。因为工艺气体从一段转化炉中出来后，将进入到二段转化炉，在此与注入的工艺空气中的氧气反应。而此处注入工艺空气的目的，是向工艺气体中引入后续合成氨反应所必需的氮源。同时，也为进一步的转化反应提供了必需的和能完成整个转化反应需要的反应热。而甲醇厂都没有设计二段转化炉，因为空气和氮气在这种工艺里是不需要的。因此，为尽量降低残余甲烷的浓度，就必需设计出操作条件更加苛刻的转化炉。

限制操作压力与操作温度的最终因素，是制造填充催化剂的转化炉炉管所使用材料的材质。因为，即使是今天所能获得的最好的高温合金钢，在正常的操作条件下，也会发生老化。并最终经过所谓的“蠕变”而报废。因此所设计的转化炉管，应当具有一个特定的使用寿命，通常是 100,000 操作小时。仅仅通过增加炉管管壁厚度的方法，来延长炉管的使用寿命并不具有多大的实际意义。原因在于必须保持炉管的内壁表面能够获得必需的热能通量，只要增加管的壁厚，就必须相应提高炉管的外表面温度，而这同时也加速了转化炉管的老化速度。

由于蒸汽转化反应是一个强的吸热反应，无论在哪里发生，它的温度都会下降。因为热能被吸收掉和被转化成了化学能。如果催化剂的任何一部分距离热源太远，它的温度就可能根本不能达到维持正常的反应速度所需要的温度点。结果是所有通过这里的原料气体，保持原样而不发生任何变化。因此，像这样要求几乎接近于恒温和有效绝热的反应条件，即使是目前盛行和被应用于大多数吸热反应的床层反应器，也显得不能适应。因为天然气的蒸汽转化反应不是一个自持的反应过程。

管状反应器具有很大的传热面积。而其最长的传热路径就是反应管的内径表面总长。反应管外壁表面的温度则与许多因素有关，比如，反应管本身的壁厚、导热系数、催化剂载体的热传导性能（它是管子的内表面与管子的轴向区域之间唯一的传热连接），以及通过反应管的转化气体流速等。但是，正象在任何其它非均相催化的气相反应一样，催化剂的设计是必须要有足够的空隙和空间，因为不仅要为在其表面上所发生的反应提供足够大的表面积，而且还必须保证反应气体能够在压降最低的情况下通过。

由于管式反应器的截面积比较小，而有效床层的深度又比较大，因此使用整装的催化剂块是毫无可能的（虽然它具有最高的导热性能）！不管它的孔隙率是多么的高：仅仅是压降太高这么一项就被否决。因此转化反应用的催化剂总是颗粒状的。并且每个颗粒又通常都是多孔的，这些细孔的小通道使得工艺气体能够均匀流过。这在很大程度上折衷了催化剂的热量传递，因为热能只在相互接触的两个颗粒间传导，而即使是在单个颗粒上的热传递，也要受颗粒上的这些细小凹孔的限制。

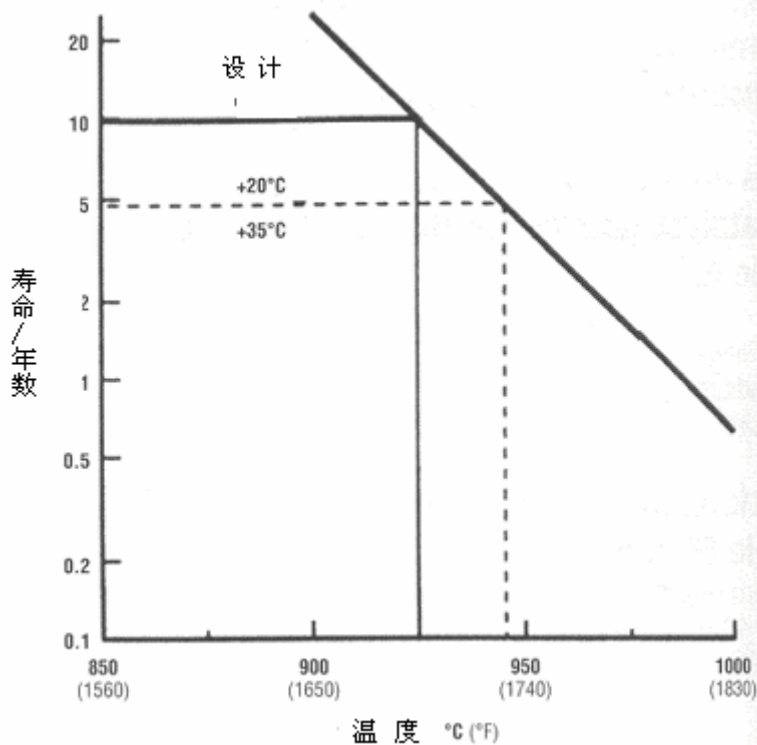
还由于转化催化剂工作的条件十分苛刻，因此催化剂的载体材料就必须由粗糙的、耐久的耐火材料制成（硅或铝）。而其热传递性能改善的可能性就变得极小。但是可以通过设计催化剂颗粒的形状，使得颗粒间的接触面积达到最大。特别是要通过使用先进的填充方法，使得催化剂的颗粒能够被相互紧密接触、堆积，最后被均匀地装填在反应管内。事实上，这也正是转化催化剂制造商，在完成了催化剂的结构设计之后，所要进行的最为重要的工作之一。

2.0 催化剂完美装填的重要性

对于整个转化炉的运行以及转化炉管中的催化剂的寿命来说，催化剂在转化管内的堆放方式是极其重要的。当颗粒变形，形成楔形堆积、或者在一起形成了拱形，或桥形结构时，就会在催化剂中间出现无效的空隙。基于催化剂颗粒的形状，这些桥状结构一旦出现，还会变成极为稳固的结构构架。

如果没有催化剂的存在，原料气/蒸汽的混合气体就不能发生充分的反应。而这就意味着，它将无法按照设计的传热速率吸收热能。如果靠近管壁的地方存在空隙的话，那么传导到管子外表壁面上的热能，就不可能被从其内表壁面上传递下去，结果是该转化管的此部分管壁，发生过热而变成一个“热点区域”。由于管子的正常工作状况与其材料的冶金极限极为接近，因此即使是一般的过热现象 - 可能仅仅升高 10-20 - 都将极大地缩短转化炉管的工作寿命（见图 2）。

图 2：管壁的温度对管子寿命的影响



催化剂填充结构上的孔隙，虽然有时并不严重，但确实影响了管壁到管子中心轴线之间的温度梯度，这还将导致催化剂本身产生局部的过热现象。相应的后果是，当转化炉在较低的水碳比（蒸汽/碳比率）工况下运行时，就会发生碳的沉积，即所谓的“结碳”现象。而这部分催化剂的活性也因此失去。从而使得在转化管中出现不同程度的“热带”，这都是由于转化管管壁出现的不同程度的局部过热现象所引起的。

如果催化剂某些转化管内的分布比较均匀，而在其它管子内的分布不很均匀，此时转化炉管之间的压降就会发生变化。结果是转化炉管之间的工艺气流分布得不均匀，从而导致一些炉管的温度就会比另外的高些。转化炉管子之间的哪怕是 10% 的压降偏差，如果相比于填充得比较紧密的转化炉管来说，所使用的寿命将会缩短数年，甚至更多。

3.0 催化剂的装填方法

3.1 概述

转化催化剂是非常娇贵的。当其颗粒即使是从 15cm 以上的高度降落时，它们就很容易受到物理损害。由于转化炉的转化管通常都有近 10 米长，因此绝对不能简单地用从管顶部直接下落的方式填装催化剂。

3.2 传统装填方法

早期较为温柔的转化催化剂装填方法有，把催化剂落入到装满水的管子里的装填法，以及袜袋式装填法。把催化剂落入充满水的管子内的方法，所存在的缺陷就是随后必须很仔细地把催化剂干燥。因此，袜袋式填装法就成了使用最广泛，也最实用的方法。催化剂或被装填在又细又长的的塑料袋里(袜袋里)运往工作现场，或者在工作现场直接填装。这些袜状袋子要比装填催化剂的转化炉管的内径小 15mm

左右，且每个袜袋里都要装填相同的和预先算好的催化剂的量。袜袋子装填完毕后，从其顶部 20cm 处折叠起来。或者通过结一个绳结，或者穿过一个“活绳笏”，把一个强度较大的细杆子系到袜袋子的另一端。然后把袜袋子的折叠一端续入到转化反应管内，并让它尽量落入管子最深处，接着用力狠拽一下细杆子，打开袜子底部，此时催化剂就会从袜袋子转移到转化管内，最后把袜袋子抽出来。

抽出袜袋子的动作对催化剂造成的损伤极小，而且催化剂就会像它在袜子里那样，紧密地堆积在转化管内。在袜袋子里所形成的孔隙，即使在振动了转化管之后，仍然能在炉管内得到很好地保持。

实际上袜袋子的最大长度约为 2m，因此完成一根反应管的装填将需要几只袜袋子的催化剂。

然后通过系在转化炉管法兰上的一个机械振动装置，并按照原来规定的时间进行震动，以确保管子中的催化剂能够堆积结实。理论上，在允许的转化管内径之间存在差别的情况下，各个管内的催化剂充填高度要尽可能地同一，以延长转化炉管的使用时间。显而易见，转化管顶部与催化剂填层顶部之间的距离差别，可以反应出每根炉管所装填的催化剂的结实程度，反应出催化剂间的孔隙率。此时，则可以使用锤子敲击炉管，使之避免形成颗粒间的桥状结构。最后把管内的催化剂装填到期望的高度。

让工艺气体均匀地通过每根转化管，对于转化炉的高效操作以及保护炉管本身都是非常重要的。因此必须对流过每根转化管工艺气体的压降数量进行准确测量。图 3 给出了用于此种测量的专用设备。建议在转化管只装填了一部分的催化剂时，就开始进行压力降的测量。因为根据此时的测量数据，能更容易采取正确的补救措施。特别是当测出的压力降数值过高时，就表明该根管子内的催化剂发生了破碎的情况。此时就必须彻底抽空该根管子，并对其进行再次的装填。

通常情况下，压降数值在 $\pm 5\%$ 范围内都是可以接受的，但是整个装填过程都必须非常小心地完成。

3.3 流行的 Hydro Unidense™ 装填方法

目前世界上流行 Hydro Unidense 技术是一种可控制地、连续而慢速地装填方法。它能够在无需振动的情况下，就提供一种高密度堆积，而均匀分布的催化剂装填。这种催化剂装填技术是由 Norsk Hydro 于 20 世纪 90 年代初期开发的。此后并被用到分布全球的至少 460 个合成工艺装置的催化剂装填，其中 150 个装置是 2002 年以后才投入使用的。此项技术可以从数名获得专利的装填专家那里得到。

其工作原理如图 4 所示。在一根线或绳索上面，横向固定一系列用弹簧制成的圆形刷子，然后将其悬挂到一个固定在炉管上面的填充漏斗里面，并沿着炉管的内部轴线垂直向下。刷子的长度要略小于管子的内径。催化剂颗粒被匀速倒入漏斗内，在其降落的过程中，通过接触，弹簧刷子能控制并停止催化剂颗粒的降落。然后猛拉绳索则可以加快催化剂颗粒的降落，而在催化剂填满转化管后将其抽出。

图 3 压降测量装置

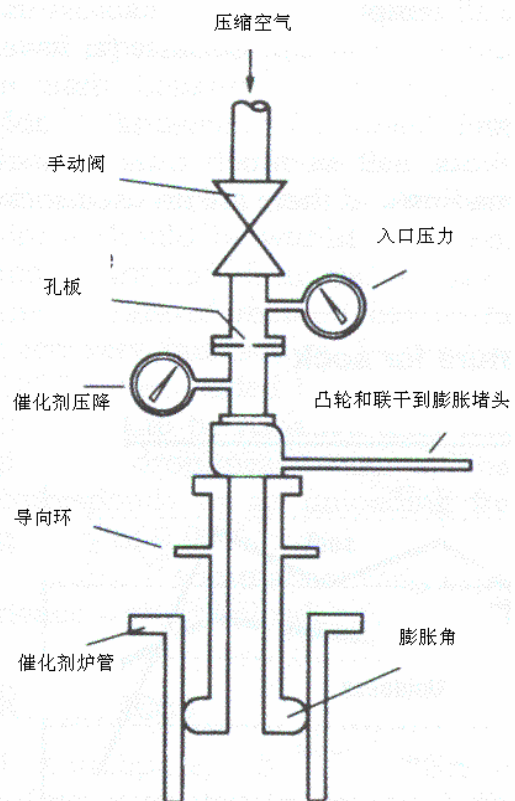
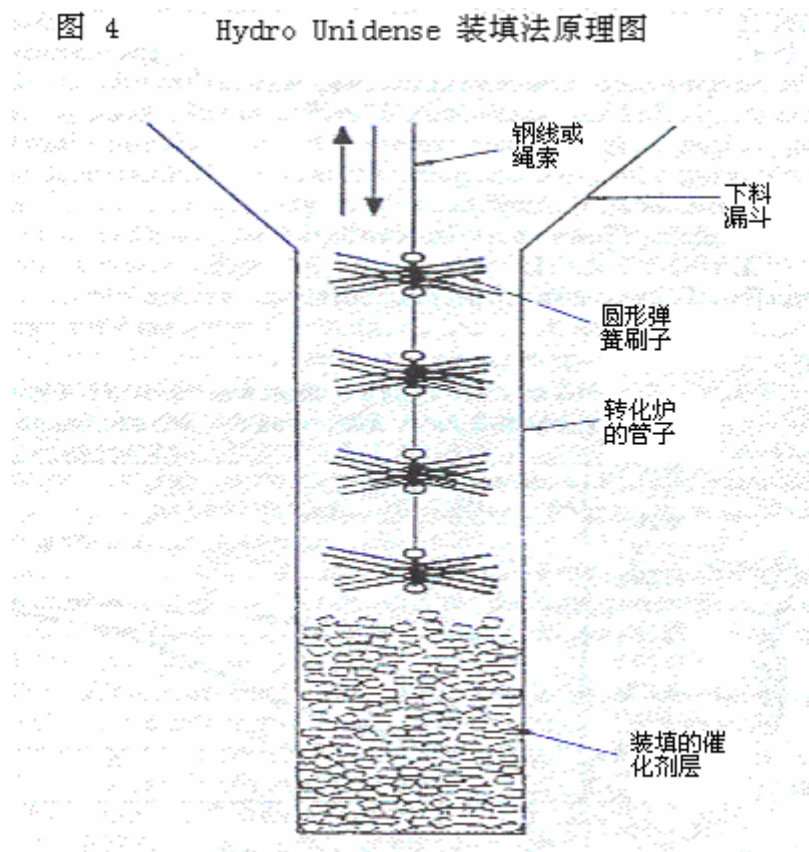
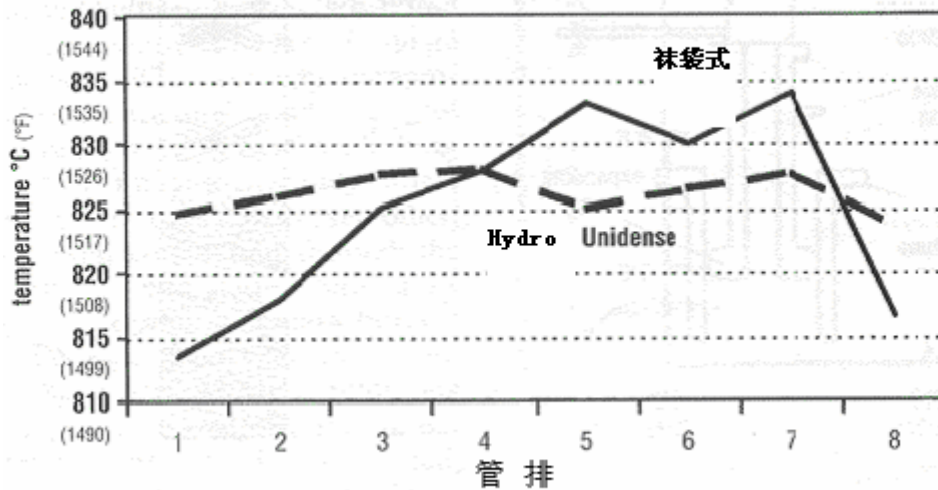


图 4 Hydro Unidense 装填法原理图



采用 Unidense 法装填催化剂的散装密度，一般要比用袜袋式方法装填的大 5 - 8% 左右，而且在转化管之间压降的偏差却要小得多，从而使得转化炉管壁温度的分布更加平均和平稳（如图 5 所示）。由于 Unidense 装填法所需要的步骤比袜袋式少很多，因此完成同样数量催化剂的装填，Unidense 法所需的时间也短得多，大约只是袜袋式装填法的一半，而且没有处理破旧袜袋子的麻烦。

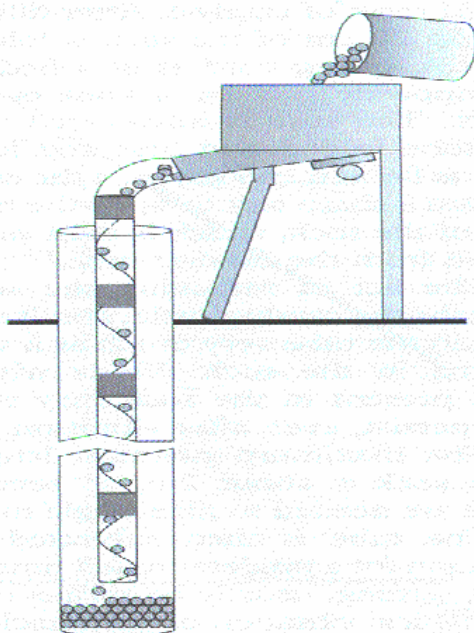
图 5 :采用袜袋式和Hydro Unidense装填法时,管壁的最高温度



3.4.1 最新开发的 Topsoe Spiraload™ 填装法

在 2003 年 9 月奥兰多举办的 AIChE 合成氨安全年会上, Haldor Topsoe 展出了一种更新的转化炉管催化剂装填方法。同 Unidense 装填法一样, 该技术的设计也是通过控制催化剂在已经装填的催化剂层面上的堆积速度进行填充, 这样不仅可以使催化剂颗粒受到的破损程度减到最小, 同时也能给予它们足够的时间进行理想的堆积排列。**需要再次重申, 在这里不需要振动或锤击。** Spiraload 方法十分简单, 在看过 Topsoe 人员所做的简短演示之后, 只要一个, 但最好还是两个操作工, 就能完成全部催化剂的装填工作, 且无需进行特殊的培训。

图 6 Topsoe Spiraload 装填法原理图



此装置 (如图 6) 包含: 一个直径小于催化剂管子内径的装填管, 一个振动式漏斗系统, 以及一个与其相连接的装填软管。关键是漏斗要以一预定的速度把催化剂颗粒加入到装填软管内。

装填管由一些直管段组成, 这些直管在两端可以相互连接而组成一根整的管子, 以满足转化管子内部深度的需要。每个短管的内部都衬有一个螺旋形的导向元件, 通常由一根杆子或带状物加工而成。其总的长度大约是炉管截面直径的 2-8 倍。当它们被箍在一起时, 每个直管段的螺旋导向元件与下一管段的螺旋元件相互串接, 并形成一条连续的螺旋推进通道, 从装填管的顶端开始一直延伸至下部的末端, 这样可以减慢和控制催化剂颗粒的下降速率。因为当催化剂颗粒开始堆积时, 每个颗粒都将受到一个切向的速度, 这有助于颗粒的均匀的堆积排列。

转化管内每段催化剂的装填和堆积与设备的装填软管是相互对应的。通过一个振动式漏斗, 把颗粒状催化剂装入到装填软管段中, 然后再进入到深度适当的转化管内。断开软管, 把装填管升高, 移走装填管最高处的部分; 重新连接漏斗, 而另一部分的催化剂也将通过漏斗被

装填，进入转化管内，直到最后转化管中的催化剂达到了预定的高度。

在同一区域，两个同样的转化炉将由同样的操作人员装填同样型号的催化剂。一个采用袜袋式装填法，另一个则采用 Topsoe Spiraload™ 装填法。这样两种装填方法就具有可比性。最后发现用 Topsoe Spiraload™ 装填法所需的时间为袜袋式填装法所需时间的一半。另外，当采用 Topsoe Spiraload™ 装填法时，标准的压降偏差数值也是袜袋式填装法的一半，这表明采用 Topsoe Spiraload™ 装填法进行催化剂的装填时，催化剂的堆积更加均匀。

图 7 显示的是操作人员采用 SpiraLoad 装填法装填催化剂的情形。



图 7 把Spiraload 装填管段放入转化管内

在所有的早期装填中，一般来说所填装的催化剂还是比较令人满意的，因为获得的催化剂装填密度十分接近从转化炉管和催化剂颗粒尺寸计算出来的预计的密度数值。

由于 SpiraLoad 装填方法的自动化程度相当高，因此只需很少的操作人员就能完成。一旦催化剂被倒进了装填器内，无需操作人员的进一步工作就能完成全部任务。而其它的填充方法，就必须要操作人员监督整个填装过程，并不时地实施某些辅助行动。

通过对各种类型转化炉近 10000 多根转化管填装数据的研究发现，在装填结束后，和作过压降测量之后，大约有约为 2% 的管子的催化剂装填需要进行调整。根据所有的压降应是平均值的 $\pm 5\%$ 范围的标准，SpiralLoad 催化剂装填方法，到目前为止还是令人十分满意的。在最初装填的 1877 根转化管子中，只有 1 个管子在最后测量了压降之后，进行了重新装填。这与 0.05% 的返装频率相符合。

下面的表 1 对已经使用过 Spiraload 方法装填转化催化剂工厂的数据总结。

表 1: 七个使用的 Topsoe Spiraload™ 装填方法的转化炉数据统计				
转化炉类型	Kellogg	Foster-Wheeler	Topsoe	Selas
转化炉数量	2	1	3	1
转化反应管的总数量	882	345	588	62
转化管子内径 (毫米计)	76-92	102	108-128	102
装填形式	3 层	2 层	3-4 层	3 层
催化剂粒径(OD X H)	从 16×8mm 到 20×13mm	16×11mm	从 12×12mm 到 20×18mm	从 16×11mm 到 20×18mm
填装后的调整	无	1 个需要	无	无
所获得的压降差异	平均压降数据均在 $\pm 5\%$ 之内			
各管的有效填装时间	15-30 分钟			

4.0 结论

通过对转化催化剂多种装填方法的研究，和对其装填及运行结果的研究表明，Topsoe Spiraload™ 装填法确实是一种很科学和装填效果非常好的转化催化剂装填方法。它不仅可以提高合成装置一段转化炉的转化效率，同时又能延长那些非常昂贵的催化剂的运行寿命。很有必要在类似的合成氨厂和甲醇厂推广使用。

5.0 作者简介

元玉新，男，40岁。1965年3月25日出生，河南省辉县市人，工程师。1985年毕业于河南大学化学系。主要从事无机化工和化肥方面的生产和研究。联系电话：010-64357938

6.0 参考文献：

1. Rice, D.K.：“一段转化炉管催化剂的装填”，AICHE 合成氨年会 (1992年9月刊). 第85-89页
2. Damand, F.A.：“使用 Spiraload™ 方法装填一段转化炉催化剂”，AICHE 合成氨年会, (2003年9月刊)，第78-82页。
3. Haldor Topsoe：“催化剂装填方法和仪器”，AICHE 合成氨年会, (2003年9月刊)，第105-107页。

附件：

Title： General Study of Primary Reforming Catalyst Loading

Synopsis： Even, dense catalyst loading is one of the essential prerequisites for efficient operation and long tube life in a primary steam reforming furnace of all ammonia and methanol synthesis factory. A new loading technique method was released recently.