

XNC-98 系列合成甲醇催化剂 使用说明书

西南化工研究设计院有限公司

2019 年 12 月

目 次

一.	催化剂的主要物化特性.....	2
二.	催化剂的使用条件.....	3
三.	催化剂装填.....	3
四.	催化剂的升温、还原.....	3
五.	操作注意事项.....	6
六.	停车.....	6
七.	卸催化剂.....	7
八.	其他.....	7

XNC-98 系列合成甲醇催化剂 使用说明书

XNC-98 系列催化剂是我公司研制和开发的一种高活性、高选择性的甲醇合成催化剂。用于低温低压下由碳氧化物与氢合成甲醇。可适用于各种类型的甲醇合成反应器。具有低温活性高、热稳定性好的特点。常用的操作温度为 210~310℃，操作压力 3.0~15.0MPa，空速 5000~20000h⁻¹（最佳空速 8000~12000h⁻¹）。

本催化剂可广泛适用于各种原料生产的合成气。

一. 催化剂的主要物化特性

1. 催化剂主要物理性质

外观:	有黑色金属光泽的圆柱体
外形尺寸（直径×高），mm:	6×（4.5~5）
堆密度，Kg/L:	~1.25
径向抗压碎强度，N/cm:	≥200

2. 催化剂化学组成

催化剂主要化学组成列于下表:

组 分	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃
含量，(wt%)	≥52%	≥20%	≥8%

3. 催化剂的活性

按本催化剂质量检验标准规定，在下述活性检验条件下:

催化剂装量:	4mL	粒度:	20 目~40 目
反应压力:	5.00±0.05MPa	空速:	10000±300h ⁻¹
反应温度:	230±1℃、250±1℃		
气体组成:	CO 12×10 ⁻² ~15×10 ⁻² ， CO ₂ 3×10 ⁻² ~8×10 ⁻² 惰性气体 7×10 ⁻² ~10×10 ⁻² ，其余为 H ₂ 。		

催化剂活性为:

230℃时，催化剂的时空收率≥1.50Kg/L·h;

250℃时，催化剂的时空收率≥2.0Kg/L·h。

4. 催化剂的使用寿命

在正常条件下运转寿命为 3 年以上。

二. 催化剂的使用条件

XNC-98 系列催化剂在下列条件范围内使用

反应压力:	3.0~15.0MPa	
反应温度:	还原好的催化剂在 190℃ 就具有较好的活性, 一般使用温度是 200~300℃。	
空速:	5000~20000h ⁻¹ (最佳空速 8000~12000h ⁻¹)	
进塔气组成:	CO	1×10 ⁻² ~20×10 ⁻²
	CO ₂	1×10 ⁻² ~16×10 ⁻²
	N ₂ +Ar+CH ₄	3×10 ⁻² ~25×10 ⁻²
	其余	H ₂

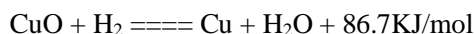
硫、氯、铁或镍的羰基化物、不饱和烃和油类等都能使催化剂中毒。要求入塔气中总硫含量 $<0.1 \times 10^{-6}$, 氯应净化到比硫含量更低, 油类等杂质也应尽量脱除。

三. 催化剂装填

1. 催化剂在运输过程中会被磨损、破碎。在装填前应进行过筛, 除去粉尘和碎粒。最好的方法是将催化剂经过一个倾斜的筛子过筛(如果催化剂颗粒保持完整, 则可以选择不进行筛选)。
2. 催化剂装入合成塔之前, 应清除塔内的堵塞物和污染物。
3. 合成塔内的操作人员按照图纸要求装填瓷球和催化剂。一定要控制装填速度, 将催化剂缓慢、均匀地装入塔内, 防止催化剂架桥。在装填过程中, 防止操作人员踩碎催化剂。
4. 操作人员进入反应器内进行装填时, 必须戴防尘面罩, 并避免直接踩在催化剂上, 应站在木板上, 防止催化剂破碎。
5. 催化剂装填完毕后, 应用空气(或氮气)进行吹除, 催化剂粉尘清除干净。

四. 催化剂的升温、还原

催化剂还原后才具有活性, 因此使用前必须先进行还原。催化剂中主要是氧化铜被还原。氧化铜的还原是强放热反应。反应式为:



还原过程必须控制好温度以获得最好的活性。还原反应是用氢气或 H₂ 与 CO 的混合物在惰性气体如 N₂ 或天然气气氛中进行。

1. 还原气体的要求:

O ₂	$<0.1 \times 10^{-2}$
S	$<0.1 \times 10^{-6}$

Cl $<0.01 \times 10^{-6}$

NH₃ $<10 \times 10^{-6}$

不含重金属等有害杂质，不饱和烃和油雾极微量。

2. 还原条件

压力 0.5MPa（表压）

温度 最高 230℃

空速 1000~2000h⁻¹

还原气 含 1×10^{-2} H₂（或 CO+H₂）的 N₂

整个升温还原过程耗时约为 60~70 小时。

3. 还原操作

(1) 催化剂在升温还原前应对系统试漏，然后用氮气吹除系统至氧含量低于 0.1×10^{-2} ，并升压至预定压力。

(2) 还原操作程序（供参考）

XNC-98-5 型催化剂还原程序表

还原阶段	温度区间 (℃)	升温速率 (℃/h)	所需时间 (h)	累计时间 (h)	氢含量 (10 ⁻²)
升 温	室温~80	≤20	4	4	0
	80~120	≤8	5	9	0
	120~170	≤20	3	12	0
	170	0	1~2	14	0
初 期	170	0	1~2	16	0.2~0.5
	170~180	2~3	5	21	0.5~1
主 期	180~190	~	≥26	47	0.5~1
	190~200	2~3	4	51	1.5~2
后 期	200~220	5	4	55	2~4
	220~230	≤5	2	57	2~4
	230	0	1~2	59	3~5
	230	0	1~2	61	6~10
	230	0	1~4	65	15~20
降 温	210	10	2	67	/

(3) 在还原过程中必须严密监视床层温度（或出口温度）的变化，当床层温度急

剧上升时，必须立即停止或减少氢（或 $\text{CO}+\text{H}_2$ ）的气量；加大气体循环量；断蒸汽喷射器蒸汽；置换、降低汽包压力等措施进行处理。

(4) 还原过程的关键是控制还原反应的速度，还原反应速度主要与氢浓度和温度有关。因此要严格控制氢浓度在允许范围内，并要求升温平稳、出水均匀。

(5) 在还原过程中应遵守“提氢不提温、提温不提氢”的原则，控制循环气中 CO_2 含量 $<10\%$ （建议 5% ），如 CO_2 含量 $>10\%$ ，应开大补 N_2 阀，通过放空阀排出过多的 CO_2 。

(6) 还原过程中，出水量约为催化剂重量的 $16\times 10^{-2}\sim 20\times 10^{-2}$ ，其中物理水占 $3\times 10^{-2}\sim 5\times 10^{-2}$ ，化学水占 $13\times 10^{-2}\sim 15\times 10^{-2}$ 。如果还原气含 CO ，则生成的水较小。测量排出水量，是鉴别还原是否完全的一个手段。

(7) 还原终点的判断：当合成塔进出口氢浓度基本相等，进出口 H_2 浓度相差值 $\leq 0.1\%$ 时，排出的还原水与计算的还原出水相近，且几乎不再生成水，出水量小于 2kg/h （仅供参考），整个床层各点温度基本相等，可以认为还原达到终点，还原过程结束。

(8) 还原所用载气 N_2 气源中 O_2 不合格时，立即切断补充 N_2 气源及高浓氢气气源，系统继续循环。复原时，要对管道的残存气体放空，置换合格后再投用。

(9) 升温还原操作预案：催化剂升温还原过程中，时刻监控床层热点温度和反应塔出口温度的变化，若有热点温度或者反应塔出口温度突升趋势、压缩机故障停车、系统断电等情况发生，应立即启动预案系统紧急停车。

(a) 升温还原过程中热点温度突升趋势、压缩机故障停车紧急停车步骤：立即切断还原气气源；根据炉温上涨情况减少升温蒸汽用量直至停用，必要时开大汽包放空降低汽包压力；适当开启系统放空阀门，继续补入氮气，降低 H_2 浓度；待系统恢复正常后，分析 H_2 浓度合格后再继续升温还原操作。

(b) 升温还原过程中合成系统断电紧急停车步骤：立即切断还原气气源；立即关闭开工用蒸汽阀门，汽包停用蒸汽并适当放空；立即打开系统放空阀门进行卸压，继续补入氮气置换 H_2 ，防止热点温度升高；待系统 H_2 置换完毕后维持氮气循环，保持温度稳定或适当降低；待系统正常后，逐步恢复至故障前状态，继续升温还原。

(c)、系统泄露着火事故预案：系统出现可燃气体泄露着火后，应立即通知调度及值班领导，启动应急预案；立即联系压缩机停止补入还原气，停止加入升温蒸汽；打开系统放空进行系统卸压，并继续补入氮气对系统进行置换；现场应急消防人员根据火情及时采取灭火措施协助将剩余明火扑灭；氮气置换系统合格后，重新升温继续进行升温还原。

(10) 还原结束后，待催化剂床层温度在 $210\sim 220^\circ\text{C}$ 稳定后，引入合成气，控制每小时升压速度 \leq 设计操作压力的 10% 或者**控制升压速率为 $0.05\text{MPa}/\text{min}$** ，防止床层温度升高过快，使催化剂中 Cu 晶粒烧结。如果压缩机故障，导致反应器出口温度升高时，应尽快停止导气，尽快将系统卸压，控制卸压速率为 $\leq 0.1\text{MPa}/\text{min}$ （根据设备要求确定，建议 $0.02\sim 0.03\text{MPa}/\text{min}$ ），保证催化剂床层有足够气流通。若能及时处理，则启动开

工加热蒸汽，维持反应器出口温度 200℃ 以上，等待故障排除后，重新导气。若不能及时处理，则待系统卸压至 0.4MPa 左右，通入低压氮气，对合成回路中的碳氧化合物进行置换，并保持合成系统内氮气正压。

五. 操作注意事项

1. 当引入合成气(或合成气存在)时，催化剂床层温度不应低于 200℃，在低于 200℃ 温度下运行，特别是在低空速下，可能会增加石蜡生成的风险，生成的石蜡，一部分将永久存留于催化剂中，覆盖催化剂的活性表面，导致催化剂活性衰退。

2. 引入合成气后，逐渐提压至能维持轻负荷生产的压力，在较低的 CO 含量下运行数日后，即可转入正常生产。在达到所需产量的情况下，催化剂床层温度尽可能低。因为温度愈高，催化剂中铜晶粒的烧结速度越大，会缩短催化剂的使用寿命，这点对新鲜催化剂尤为重要。

3. 在合成甲醇过程中，应严格控制工艺操作条件，严禁催化床层温度急剧变化，温度大幅度波动会造成床层局部过热，而加速催化剂活性衰退。

4. 必须严格控制使催化剂中毒的物质：

硫：进入环路的合成气硫含量以 H_2S 计 $< 0.1 \times 10^{-6}$

氯：任何形态的氯化物（游离 Cl_2 或化合态）都是极强的毒物。要求合成气中基本不含有氯，而且绝对不允许它进入任何一个有工艺气体经过的设备。特别注意，在装置安装、试车和维修过程中，不能用氯化物作溶剂或除油剂而进入合成气生产工序和合成环路中。

金属：重金属或碱金属、砷以及羰基铁都会使催化剂中毒。应将设备和管道都彻底除锈，以减少羰基铁生成。羰基铁在合成甲醇反应温度下，分解成的活性铁沉积于催化剂表面，将增加副产物烃类化合物生成并加速甲烷化反应。

油：油沉积于催化剂表面，会堵塞催化剂孔隙、使催化剂减活。因此对入塔前的气体要加强油的分离、过滤，防止进入催化剂床层中。

六. 停车

1、短期停车：停车时间在 24 小时以内，不影响合成环路，其操作步骤如下：

(1) 停止进合成气。

(2) 继续开循环压缩机至系统中 CO、CO₂ 反应完，系统中 CO+CO₂<0.2%。

(3) 一旦温度开始下降，启动开工蒸汽，以维持催化剂床层温度在 200℃ 以上。为达到所需循环量，有可能需要卸压，或者在进行了第一步和第二步后停止循环，把压力降到正常开车所需的压力范围。

(4) 维持这些条件，直到合成气恢复正常。

2、正常停车(长期停车)：停车时间超过 24 小时，均按正常停车程序进行：

- (1) 按短期停车步骤 (1)、(2) 两项进行。
- (2) 降低压缩机转速到最小工作转速, 降低系统压力和温度, 降温速度 $< 50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (建议 $25^{\circ}\text{C}/\text{h}$)。
- (3) 用 N_2 气 (99.95×10^{-2}) 置换系统使 H_2 含量 $< 1\%$, 然后停循环压缩机, 在整个停车期间, 保持系统 N_2 气压力大于 0.4MPa 左右, 防止空气进入催化剂内。

3. 非计划停车

如果压缩机故障, 合成气仍留在环路里, 这时前述操作步骤不适用。一般应将系统泄压, 控制卸压速率为 $\leq 0.1\text{MPa}/\text{min}$ (根据设备要求确定, 建议 $0.02 \sim 0.03\text{MPa}/\text{min}$), 保证催化剂床层有足够气流通过, 并启动开工蒸汽 (维持床层温度在 200°C 以上), 等待故障排除。若不能及时处理, 则待系统卸压至 0.4MPa 左右, 通入低压氮气, 对合成回路中的碳氧化合物进行置换, 并保持合成系统内氮气正压。

七. 卸催化剂

需要更换催化剂时, 在卸出催化剂之前, 必须对催化剂进行缓慢钝化处理, 以防止催化剂与大气接触时剧烈氧化。钝化介质为 N_2 气, 下述钝化程序供参考 (也可以根据实际情况进行编制调整):

反应器出口温度, $^{\circ}\text{C}$	≤ 120	≤ 120	≤ 120	≤ 120
反应器进口氧含量, $\times 10^{-2}$	0.1	0.5~1	3~4	全部空气
需要时间, h	≥ 3	~16	~8	~8

钝化后的催化剂在冷却到小于 60°C 后, 即可卸出, 卸出的催化剂注意喷水保护, 避免过热。

八. 其他

西南化工研究设计院有限公司拥有该催化剂使用说明书的解释权。