

# 我厂 200kt/a 甲醇装置长周期运行、JW 合成塔高产低耗情况

中海石油天野化工股份有限公司

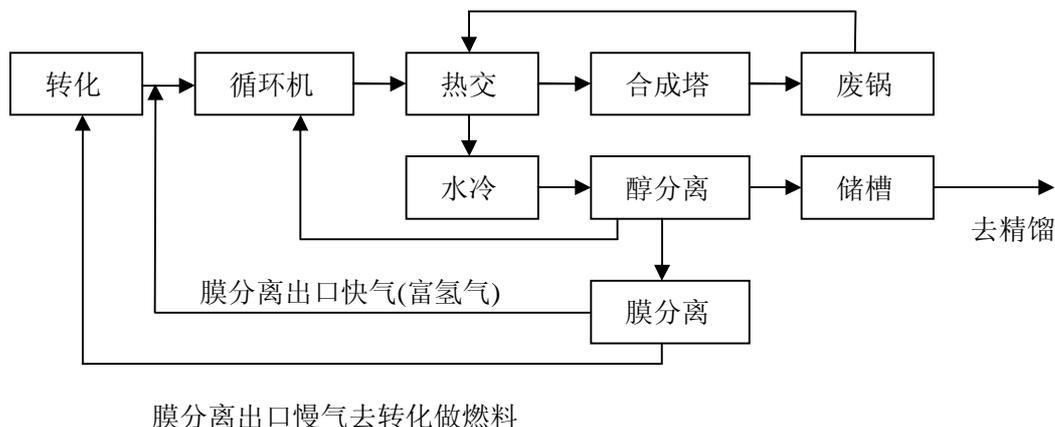
王瑞林 刘海波

## 1 概述

中海石油天野化工股份有限公司油改气联产甲醇，是五环科技股份有限公司总承包设计的一套以天然气为原料，年产 20 万吨甲醇的生产装置。主要工艺：一段蒸汽转化、操作压力 2.85MPa、炉前补碳；（林达均温合成塔）低压合成甲醇、操作压力 8.0MPa；3+1 塔精馏生产精甲醇；膜分离弛放气氢回收；MEA 烟道气 CO<sub>2</sub>回收工艺流程，CO<sub>2</sub>回收工序的碳源为一段转化炉的烟道气，回收的 CO<sub>2</sub>气体为甲醇装置和尿素装置补充 CO<sub>2</sub>气体，项目于 2005 年 12 月 11 日一次投料成功。本文主要结合装置长周期运行；合成塔适应气质范围宽；生产能力大，高产低耗；理论与实践相结合优化工艺参数提高产量，降低消耗进行阐述。

## 2.装置流程介绍

### 2.1 装置流程简图



### 2.2 林达均温合成塔介绍及主要工艺设计参数

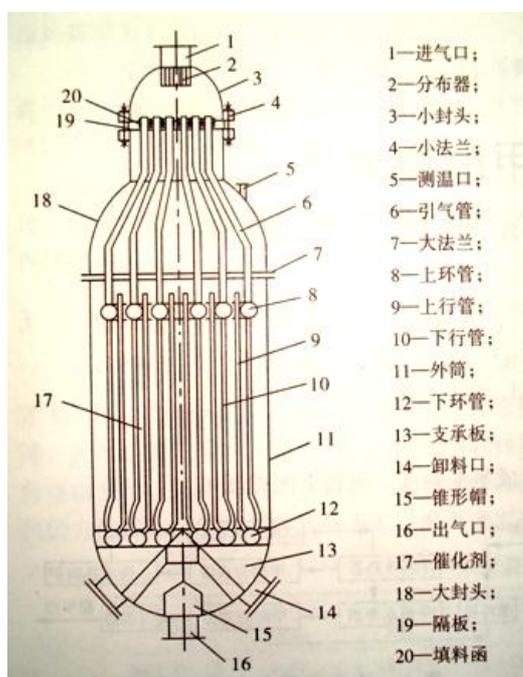
甲醇合成塔采用我国拥有自主知识产权杭州林达化工技术工程有限公司研发的 JW 型低压立式合成塔，林达 JW 型合成塔已广泛应用到各个领域，如陕西渭河煤气化制甲醇、中海石油天野化工天然气转化制甲醇、云南曲靖焦炉气制甲醇。

我公司合成塔塔径 3000mm，触媒装填高度 7860mm，合成塔总高约 14000m，塔内触媒装

填总重量为 66.6t (第二炉)。冷气通过塔顶部小封头的 18 根引气管均匀地将气引入 6 个环形上集气管内, 冷气再经过上环形集气管内侧两根管进入下环形集气管后从下环形集气管外侧两根管返回触媒上层, 预热后的合成气进入触媒层进行反应。塔内设置了四组热电偶温度探头, 外 1 环和 2 环之间对称安装了两组, 2 环和 3 环之间对称安装了两组, 每组轴向布置了七个测点, 每层四个温度测点, 运行中通过 28 个温度点很清楚地观察到触媒层温度变化情况, 并判断每层触媒反应状况及每层触媒的活性。

合成塔结构简图

合成塔主要设计工艺参数



项目	合成塔入口	合成塔出口
操作压力 MPa	8.0	7.58
入口温度 °C	130~159	220~280
流量 Nm <sup>3</sup> /h	487798	448045
气体组成% (设计值)		
H <sub>2</sub>	63.91	58.91
CO	10.03	8.30
CO <sub>2</sub>	10.04	9.11
CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>	15.56	16.94
CH <sub>3</sub> OH	0.4	4.87
H <sub>2</sub> O	0.06	1.88

### 3、装置长周期运行、产量创纪录

甲醇装置自 2005 年 12 月投产以来, 由于设计上的不足和设备存在的缺陷, 一直制约着甲醇装置不能长周期稳定运行。车间组织技术攻关, 利用 2008 年大修进行了大量的技术改造, 解决了一些长期影响装置稳定运行的瓶颈问题。如下猪尾管技改、重要换热器更新改造; 将原始安装时材质不合理的导淋、排气、法兰进行了更换, 降低了主工艺管线附件因腐蚀泄漏导致装置停车的风险。经过不懈的努力, 截止 2009 年 7 月 11 日装置连续运行 146 天, 而且在 2 月份停车 15 天的情况下 (市场原因), 上半年生产甲醇 108484 吨, 创下投产以来的最好成绩。

#### 4、合成塔近几年来入口气质对比（%）

表一

合成塔入口气质	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub>
2007 年	71.05	5.12	7.99	15.86
2008 年	76.62	5.04	7.29	14.05
2009 年	65.59	6.39	11.62	17.57

#### 5、优化工况提高产量降低消耗

以理论为基础，通过实践不断分析摸索，结合触媒的活性温度，首先调整合成塔入口气组份，优化氢碳比使碳的转化率达到最佳；合理控制温度的同时，调整优化进出口惰气含量，提高空速和合成塔入口压力，使产量提高消耗降低。详见表二表三表四。

##### 5.1 入塔气氢碳比

甲醇合成最理想状态下的氢碳比为： $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)=2.1\sim 2.2$ ，通过实际生产中，对比各个氢碳比与 CO、CO<sub>2</sub> 单程转化率的关系，得出氢碳比高时 CO、CO<sub>2</sub> 转化率相对较高。我公司氢碳比的调整是通过转化炉前补碳来实现的，通过炉前补碳可以改变转化气气质，增加补碳量的同时可以抑制转化气中 CO 变换反应，从而提高转化气中 CO 含量。在触媒活性初期，氢碳比控制低些（2.8~3.0），CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 合成甲醇时生成一部分水，有利于触媒温度的控制防止超温，富余 CO<sub>2</sub> 的存在可以抑制二甲醚的生成。但氢碳比过低二氧化碳转化率增大，一氧化碳转化率相对减小，必然影响粗甲醇产量，而且触媒活性下降后，很难维持触媒层温度，热平衡容易被破坏。如补碳量少转化气中 CO 含量降低，氢碳比高会导致系统压力升高，产量下降循环压缩机动力消耗增大；虽然高氢碳比，有利于甲醇合成，减少副反应的生成，但要保证产量使综合能耗降到最低，就必须根据触媒活性温度的变化来调整氢碳比。

另外在触媒后期床层温度高，副反应增多，有目的地提高氢碳比，一方面减少副反应的生成，控制粗甲醇中杂质，不必增大精馏时杂醇油采出量；另一方面提高碳的转化率，因为高氢碳比有利于甲醇合成，从而提高产量。

表二（100%负荷入塔气组份）

H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H/C	CO	CO <sub>2</sub>
%	%	%	%	%		转化率%	转化率%
65.59	6.39	11.62	17.09	0.48	2.99	49	18
65.12	5.93	11.54	16.1	0.53	3.10	46	21
68.38	5.35	9.34	14.33	0.48	4.02	51	23
70.84	5.05	7.77	13.96	2.38	4.92	64	25

## 5.2 控制入塔惰气含量，提高空速和合成塔入口压力

合成甲醇主反应：



从合成甲醇的反应方程式可以看出，提高压力可增大 CO、CO<sub>2</sub> 转化率，有利于提高产量。

有关文献介绍压力与甲醇产量的关系式为： $R=0.05P^2$

R-----单位催化剂的甲醇产量，Kg/m<sup>3</sup>

P-----合成压力 MPa

我公司的工艺流程是通过调整氢回收普里森膜出口慢气的量来调整合成环路压力的，减少去转化做为燃料的慢气量，提高环路压力增加空速，但入塔气中相应要增加一部分惰气量，这部分惰性气体不参加反应，既增加了循环压缩机的动力消耗，又降低有效气体的分压。控制的关键是将惰性气体含量调整在一个合适的范围内。既要考虑产量、天然气单耗，又要考虑循环压缩机的动力消耗，平衡这几个量到一个最佳点，即增加产量又控制消耗，使总体消耗得到降低。实践中在触媒活性初期系统压力较低时，将入塔气中惰气含量控制的高些，触媒活性后期有效气体转化率降低系统压力高，可将入塔气中惰气含量控制的低些，提高有效气体的分压来提高转化率增加产量。

触媒初期活性好，惰气量高可以抑制反应速度，有利于床层温度的控制；后期降低惰气含量降低空速减少热量被带出，维持床层热平衡。

一般控制原则：在催化剂使用初期活性较好，或者是合成塔的负荷较轻，操作压力较低时，可将循环气中的惰性气体含量控制在 20%-25%左右，反之控制在 15%-20%左右。控制循环气中惰性气体含量的主要方法是排放粗甲醇分离器后的气体。排放气体计量公式如下：

$$V_{\text{放空}} \approx (V_{\text{新鲜}} \times I_{\text{新鲜}} / I_{\text{放空}})$$

式中：V<sub>放空</sub>——放空气体的体积，m<sup>3</sup>/h

V<sub>新鲜</sub>——新鲜气的体积，m<sup>3</sup>/h

I<sub>放空</sub>——放空气中惰性气体含量，%

I<sub>新鲜</sub>——新鲜气中惰性气体含量，%

表三（100%负荷、微量氮气忽略）

项目	入塔气流量 NM <sup>3</sup> /h	入塔压力 MPa	入口 CH <sub>4</sub> %	出口 CH <sub>4</sub> %	CO 转化率%	CO <sub>2</sub> 转化率%	甲醇日产量吨
活性	520000	6.47	17.09	19.23	49	18	690

初期 活性 中期	505635	6.85	15.06	17..3	47	35	660
活性 后期	480389	7.3	14.45	16.75	49	34	620

单位催化剂、单位时间合成甲醇的产量即催化剂时空产率，从上表可以算出，林达均温塔时空产率最高可达为 0.57t/（m<sup>3</sup>·h）以上。

通过不断优化和调整，2009 年前半年装置的产量和消耗相比 2008 年各项指标均有大幅度降低，部分指标低于设计值。

表四（吨甲醇主要物料消耗）

项目	天然气 NM <sup>3</sup> /h	电 KW	精制水 吨	循环水 吨	3.9MPa 蒸 汽吨	0.44MPa 蒸 汽吨
2008 年 实际单耗	1089	156	3.30	294	1.54	1.40
2009 年 实际单耗	1042	131	3.1	221	1.23	1.06
设计单耗	978	132	2.88	263	1.26	1.04

## 6、小结

通过以上合成塔触媒装填量、入塔气质的对比、空速、产量和消耗，得出林达均温合成塔具有装填系数大；适应气质范围宽；生产能力大；整体消耗低等特点。

由于低压合成甲醇原料气及合成塔形式的不同，使合成甲醇的气体组成和工艺调整都存在一定的区别，所以技术人员要根据入塔气组份、工艺流程、反应器的结构原理，通过实践不断优化总结才能制定出适合自己装置的操作法。以上论述是针对天然气转化、林达工艺、低压合成甲醇实践中的一些总结，希望能给同行提供一些帮助和借鉴。