

# 甲醇装置转化炉前补碳技术研究

李晓娜

(黑龙江省大庆油田化工有限公司甲醇分公司,黑龙江 大庆 163411)

**摘要:**以大庆油田甲醇分公司的1套甲醇装置为例,阐述了转化炉前补碳技术的化学反应原理、甲醇合成反应过程及需要解决的关键技术,并对该方案的优势、工艺特点等进行了分析。经过实际运行,装置生产负荷由原来的11 454 Nm<sup>3</sup>/h降至9 800 Nm<sup>3</sup>/h,粗醇产量由原来的396 t/d提高到415 t/d,运行效果很好。

**关键词:**甲醇装置;炉前增湿;转化炉前补碳;甲醇合成

**中图分类号:**TE64

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2011)07-0066-03

## Research on carbon addition technology prior to reformer furnace of methanol unit

LI Xiao-na

(Methanol Branch of Daqing Oilfield Chemical Co., Ltd., Daqing 163411, China)

**Abstract:** The mechanism, process and key technical problems of the carbon addition technology prior to reformer furnace are introduced taking a methanol unit of methanol branch of daqing oilfield as an example. The advantages and characteristics of this solution are analyzed as well. The practical operation results show that, the production capacity decreases from 11,454 Nm<sup>3</sup>/h to 9,800 Nm<sup>3</sup>/h, and the crude methanol production increases from 396 t/d to 415 t/d. The methanol unit works well.

**Key words:** methanol unit; moistening prior to furnace; carbon addition prior to furnace; methanol synthesis

以天然气为原料,采用蒸汽转化工艺合成甲醇的方法存在合成气中氢含量过剩问题,影响甲醇合成反应。为解决这一不足,传统生产工艺一般采用联产氢气工艺方法、加二氧化碳一段转化法、加纯氧二段转化法等手段进行调节。对同以天然气为原料的甲醇装置和合成氨装置,如果能够一起进行优化设计,共同规划原材料互补及产品外供方案,甲醇装置实现补二氧化碳的一段蒸汽转化法,合成氨装置实现氢气作为产品外送,将是一个很好的技术路线。此技术可以大大降低甲醇装置天然气单耗,实现2套装置的经济效益最大化。

本文研究的是甲醇装置转化炉前增湿、补碳技术。下面以大庆油田1套甲醇装置的前补碳工艺路线的实际应用来介绍一下该技术的研究及实际应用状况。

### 1 甲醇前补碳生产技术采用条件

大庆油田甲醇分公司的甲醇装置采用20世纪90年代典型的天然气蒸汽转化法生产甲醇,采用转化炉前饱和和减湿、转化炉后补碳技术。装置工艺分2部分:一为甲醇装置,以天然气为原料,通过一段蒸汽转化、低压合成、三塔精馏生产甲醇;另一部分为制氢装置,采用PSA(pressure swing adsorption)变

压吸附技术,以转化气为原料生产氢气,外供炼化公司,同时将甲醇合成的氢碳比降至2.05~2.10。

此装置附近有1新建合成氨装置,该装置满负荷运行时可副产12 400 m<sup>3</sup>/h体积分数为99.99%的H<sub>2</sub>和7 135 m<sup>3</sup>/h体积分数为98.98%的CO<sub>2</sub>。其配套建设的20万t/a醋酸装置CO<sub>2</sub>用量不能完全消耗合成氨装置的产能。在合成氨装置满负荷运行时有2 800 m<sup>3</sup>/h的CO<sub>2</sub>处于放空状态,造成了资源浪费。目前该装置因副产品放空量大、生产成本过高一直在40%负荷下运行,所产CO<sub>2</sub>1 500 m<sup>3</sup>/h及H<sub>2</sub>2 000 m<sup>3</sup>/h左右放空。根据物料平衡计算,若将合成氨装置负荷提至60%以上,将副产品CO<sub>2</sub>作为碳源用于甲醇装置调整合成氢碳比,将副产的H<sub>2</sub>用于外供炼化公司,可使甲醇装置的PSA装置停车。

这些工艺条件给甲醇装置前补碳技术的应用提供了基础。按照这些工艺状况来进行对比分析,转化炉前增湿、补碳可作为工艺优选。

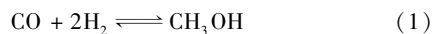
### 2 前补碳生产技术原理

#### 2.1 化学反应原理

前补碳就是通过在原料天然气中添加一定量的CO<sub>2</sub>,改变转化、合成反应进程,以达到调整气体

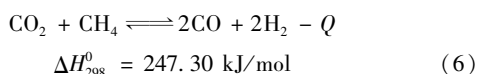
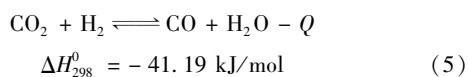
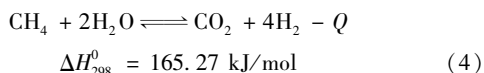
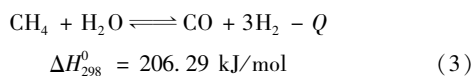
成分的目的,促进化学反应过程的优化。它对甲醇生产过程中化学反应的影响可分为两个关键步骤,一是天然气蒸汽转化反应;二是甲醇合成反应。对天然气蒸汽转化反应过程中气体成分的优化主要是两个方面,一是转化气中氢碳比的控制;二是转化气中  $\text{CO}_2$  比例的控制。

合成甲醇的反应式:



前补碳与后补碳(原技术)最大的区别是  $\text{CO}_2$  作为原料组分参与转化反应,生成  $\text{CO}$ ,可以提高甲醇合成反应的收率。在甲醇合成反应中, $\text{H}_2$  与  $\text{CO}$  合成甲醇的摩尔比为 2,与  $\text{CO}_2$  合成甲醇的摩尔比为 3<sup>[1]</sup>。合理的  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  比例需要根据甲醇合成操作条件及所使用催化剂特性进行调整。一定量  $\text{CO}_2$  的存在能提高铜基催化剂上甲醇合成反应速率,并且可以使催化剂呈现高活性;但是  $\text{CO}_2$  含量过高会造成粗甲醇中含水量增加,降低压缩机生产能力,增加单元能耗。以天然气为原料的转化气中氢碳比控制,理论上一般要求在 2 以上。前补碳后的转化气中氢碳比  $f$  控制范围理论上为 2.10 ~ 2.30;其中  $f = n(\text{H}_2 - \text{CO}_2) / n(\text{CO} + \text{CO}_2)$ ,氢碳比是通过  $\text{CO}_2$  的加入量来进行控制的,加入量一般控制在 20% 左右。

转化气中  $\text{CO}_2$  的比例主要是通过调整转化反应的反应条件来控制。混合  $\text{CO}_2$  的天然气和蒸汽在镍触媒的作用下进行吸热反应,主要反应方程式如下:



其中式(5)、(6)为  $\text{CO}_2$  参加的主反应。从热裂解机理和氧化—还原机理方面来解释,反应(5)是逆变换反应,为主反应。并且在高温、高空速条件下,此类反应在催化剂上的蒸汽转化很快,反应受内扩散控制,催化剂的活性是通过一层膜的扩散速度控制的。活性与几何外表面积密切相关。随着催化剂的外表面积增加,活性也将增加。加速式(5)、(6)反应向正反应方向进行是优化工艺参数设计的关键。

## 2.2 甲醇合成反应过程

Herman、Klter 等人用多种近代实验手段,研究了各种配方铜基甲醇合成催化剂的活性与其微观结构的关系及  $\text{CO}_2$  对铜基催化剂的作用,并且建立了数学模型。Herman、Klter 等人认为铜基催化剂中活性组分是一价铜( $\text{Cu}^+$ )与  $\text{ZnO}$  形成的固融体,而  $\text{CO}_2$  作为弱氧化剂,与  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  吸附在同一类活性中心。并且通过实验数据获得  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$  摩尔比在 2/28/70 时可以得到最高的反应速率,当  $\text{CO}_2$  逐步升高时,会由于  $\text{CO}_2$  的强烈吸附而阻碍反应。从以上反应机理可以推断, $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  都参加甲醇化学合成反应。在前补碳状态下,适当控制  $\text{CO}$  及  $\text{CO}_2$  体积分数可达到优化甲醇合成反应的目的。前补碳技术对转化反应影响较大,反应条件(反应物浓度、反应温度等)都发生变化。通过对此化学反应模型的重新优化设计,调整入合成塔反应气体的成分,达到增加甲醇产量的目的。

## 2.3 需要解决的关键技术

(1)装置物料平衡改变后, $\text{CO}_2$  作为原料参与转化反应,生产  $\text{CO}$ ,消耗过剩的  $\text{H}_2$ ,调整氢碳比,相对减少入合成塔气中的  $\text{CO}_2$ 。此项优化反应是通过反应温度、气体组分、反应物体积分数等各项参数进行调整。

(2)饱和减湿塔的饱和蒸湿流程改变后, $\text{CO}_2$  进入饱和塔起汽提作用。

(3)装置原料组成改变后,粗甲醇体积分数改变,蒸汽平衡及其他系统的平衡都发生了改变。优化操作的方式涉及装置操作的各个方面,关系到整套甲醇装置及合成氨装置优化设计的关键。

## 3 前补碳生产技术采用方案

本套甲醇装置原设计是  $\text{CO}_2$  直接参与合成反应,不直接参与转化反应,而本项目研究重点主要围绕  $\text{CO}_2$  参与转化反应方面。通过优化转化反应后的气体成分,达到增产降耗的目的。 $\text{CO}_2$  作为原料参与转化反应,装置物料平衡发生改变,操作模型随之变化。反应温度、气体组分、反应物浓度等各项参数需要调整。转化反应模型建立及在实践中修改完善、优化是前补碳技术能否能够实施的关键。

### 3.1 优势

可以优化转化气体成分,增加转化气中  $\text{CO}$  含量,促进合成触媒在优化状态下运行,提高合成粗甲醇的甲醇质量分数。

### 3.2 工艺特点

工艺流程见图 1。将新加 CO<sub>2</sub> 管线连接在压缩工段 CO<sub>2</sub> 缓冲罐前,经过补碳压缩机加压后在转化炉前并入原料气系统,与压缩增压后的原料气一起进入饱和减湿塔增湿后进入转化炉。在转化炉镍触媒的作用下,甲烷与水蒸气反应生成 CO 和 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 生成 CO 和 H<sub>2</sub>O。补入的 CO<sub>2</sub> 参加转化反应及饱和减湿塔的增湿过程,可起到充分利用饱和塔的增湿作用提高转化炉管的流量、保护转化炉管,并且减少入炉中压蒸汽补入量,节约自产蒸汽。

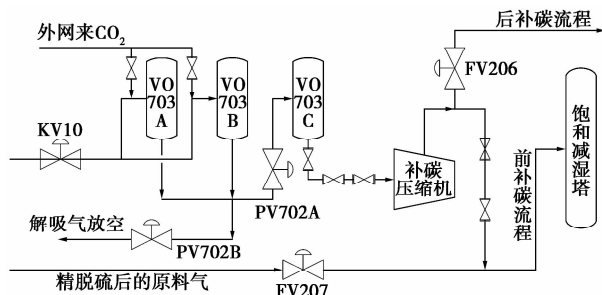


图 1 前补碳简单工艺流程

CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 反应为可逆反应,在高温、中低压下进行,此反应为吸热反应,因此控制一定的反应温度可控制反应方向的进行。原装置的制氢部分及解吸气系统停止运行。

### 3.3 实施方案所需要的条件

#### 3.3.1 合成系统 H/C 的控制

控制范围:氢碳摩尔比 2.05 ~ 2.40;

控制目标:氢碳摩尔比 2.10 ~ 2.30。

#### 3.3.2 相关参数

天然气负荷、补碳量、前补碳送出压力;解吸气控制压力设定放空值 15 kPa;粗甲醇醇体积分数 82%;合成循环量 22.5 万 ~ 23.2 万 m<sup>3</sup>/h;合成塔压力小于 5.15 MPa;转化汽包压力为 3.7 ~ 3.9 MPa。

#### 3.3.3 控制方式

人工手动调节或 DCS 自动调节控制、现场手动调整。

### 3.4 方案实施后的工艺调整

参数调整主要是改变合成氨供应的 CO<sub>2</sub> 量;调整补碳后的天然气、CO<sub>2</sub> 配比。此调整方法与生产负荷调整相对应,动作不宜过大。通过物料配比优化,控制 H/C 摩尔比在 2.2 左右,再依据此参数相应调整转化反应温度、合成塔反应压力等相关变量,达到反应平衡。

此方案执行后,由于合成反应平衡改变,相应生

产的粗甲醇质量分数会发生变化,精馏系统会进行相应的调整,包括加大侧线采出、减少萃取水流量的工艺调整方法。

## 4 方案实施后效果分析

本方案 2008 年 4 月 25 日进行实验,试运行效果良好,5 月 8 日正式投用,装置生产负荷由原来的 11 454 m<sup>3</sup>/h 降至 9 800 m<sup>3</sup>/h,粗醇产量由原来的 396 t/d 提高到 415 t/d,运行效果很好,见表 1。目前此装置一直沿用此方案运行。

表 1 方案实施前后主要技术指标对比

技术指标	制氢系统正常生产状态下 10 万 t/a 甲醇装置生产工况	采用转化炉前补碳技术设计指标	采用转化炉前补碳技术实际达到指标
生产负荷/m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	11454	9800	9800
燃料气量/m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	5300	5000	5100
补碳量/m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	4346	2000	2030
入合成转化气量/m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	41750	44500	45500
精甲醇日产量/t	335	340	340
粗甲醇产量/t	396	415	415
补碳前合成氢碳比	2.85	2.85	2.85
补碳后合成氢碳比	2.20	2.05	2.05
合成新鲜气体积分数/%			
CH <sub>4</sub>	4.31	3.50	1.73
H <sub>2</sub>	68.00	68.47	70.77
CO	18.30	14.81	16.87
CO <sub>2</sub>	8.48	12.59	10.35
N <sub>2</sub>	0.40	0.30	0.28

## 5 结束语

本研究项目投用实施后运行稳定,装置各项预期目标基本达到。甲醇装置转化炉前汽提增湿及前补碳生产技术,即将合成氨富裕的 CO<sub>2</sub> 气体采用前补碳工艺用于甲醇生产装置的工艺技术,是目前国内外甲醇增产的一项很有效的技术措施。尤其是在有富裕 CO<sub>2</sub> 的甲醇厂中,若采用合成氨—甲醇联产生产技术将会有更好的经济效益。

### 参考文献

- [1] 冯元琦. 联醇生产[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. ■