

甲烷-二氧化碳-水蒸气转化制甲醇合成气 催化剂 Z412W/Z413W 的工业应用

种道文 牛春德 王 昊 程玉春 郝树仁

(中国石化齐鲁石化公司研究院, 山东 淄博 255400)

摘要:总结了甲烷-二氧化碳-水蒸气转化制甲醇合成气用催化剂 Z412W/Z413W 的工业运行情况。4 年工业应用表明,该催化剂的使用强度、转化活性及抗结碳性能均满足高生产负荷、低转化水碳比、低出口转化温度的工艺要求,增产降耗的经济效果明显。

关键词:甲烷;二氧化碳;转化;催化剂;甲醇合成气

中图分类号:TQ426.94

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)09-0051-04

Industrial application of Z412W/Z413W catalyst for methanol syngas by methane steam reforming with carbon dioxide supplement

CHONG Dao-wen, NIU Chun-de, WANG Hao, CHENG Yu-chun, HAO Shu-ren

(Research Institute of Qilu Petrochemical Co., SINOPEC, Zibo 255400, China)

Abstract: The application of Z412W/Z413W catalyst for conversion of CH₄-CO₂-H₂O to synthesize methanol was summarized. Four years of industrial application proved that its strength, conversion activity, anti-carbon ability were able to meet the technological requirement for high production load, low conversion mol ratio of water/carbon, and low conversion temperature of outlet. The profit from the production increased and consumption reduction was obvious.

Key words: methane; carbon dioxide; conversion; catalyst; methanol syngas

以天然气或油田伴生气为原料,水蒸气一段转化制甲醇合成气是目前国内外甲醇厂广泛采用的一种制气工艺。由于所用原料气的主要成分为 CH₄, 氢碳比(摩尔比, $f = \frac{n(\text{H}_2) - n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)}$)比其他烃原料高,故由该工艺制取的粗合成气普遍存在因氢过量而导致氢碳比偏高的缺点。使得合成气中的过量氢在合成回路中循环而不能被充分利用,在一定程度上增加了工厂的动力消耗,同时也降低了装置的生产能力。

中国石化四川维尼纶厂(以下简称川维厂)新建 100 kt/a 的甲醇装置,采用一种烟道气回收 CO₂ 技术,将提纯的 CO₂ 于炉前补入,与天然气、水蒸气混合后通过装有 Z412W/Z413W 型油田气转化催化剂的转化炉进行转化,使制取的粗合成气有效成分明显增加,氢碳比更趋于合理,且降耗增产效果显著。4 年工业应用实践表明,在制气过程中起关键作用的 Z412W/Z413W 型催化剂的各项性能指标都满足

工厂调优后的高生产负荷、低转化水碳比、低出口转化温度运行的工艺要求。

1 催化剂性能、工艺流程及转化炉参数简介

Z412W/Z413W 型催化剂是中国石化齐鲁石化公司研究院 20 世纪 90 年代在开发出系列轻油蒸汽转化催化剂的基础上,紧密跟踪国内外转化催化剂最新发展趋势研制成功的一组新型催化剂。该催化剂以高温 α -Al₂O₃ 为载体,镍为活性组分,稀土及其他氧化物为助剂,采用浸渍-沉淀制备工艺制成,具有使用强度高、几何外表面积大、易还原、活性稳定、抗积碳性能好等特点;适用于以油田伴生气、天然气、炼厂气等气态烃为原料,蒸汽转化制取氨合成气、甲醇合成气、氢气等其他工业气体的一段转化炉装置。Z412W 催化剂装于转化管上部,Z413W 催化剂装于转化管下部,二者按一定比例组合装填使用。

催化剂的物理化学性质、转化炉工艺参数及装置工艺流程分别见表 1、表 2 和图 1。

收稿日期:2004-04-06; 修回日期:2004-07-09

作者简介:种道文(1953-),男,大学,高级工程师,主要从事烃类蒸汽转化及贵金属选择加氢催化剂的研究开发,0533-7542710,013012701512, bosch1977@163.com。

表 1 Z412W/Z413W 催化剂的物理化学性质

催化剂	Z412W	Z413W
规格(外径/mm × 高/mm)	16 × 9	16 × 16
侧压强度/N · 颗 ⁻¹	≥ 350	≥ 500
堆密度/kg · L ⁻¹	1.05 ~ 1.15	1.05 ~ 1.15
NiO 质量分数/%	≥ 13	≥ 13

表 2 转化炉参数

项目	参数(设计值)
炉型	顶烧底冷式方箱炉
转化管尺寸(外径/mm × 厚/mm × 高/mm)	114 × 12.5 × 13648
炉管数量/根	200
烧嘴数量/只	70
进口温度/℃	500
出口温度/℃	865
入口压力/MPa	2.68
出口压力/MPa	2.28
水碳比(摩尔比,下同)	3.5
催化剂装量/m ³	15.2
甲烷空速/h ⁻¹	790
CO ₂ 补加量/m ³ · h ⁻¹	1972
出口甲烷体积分数/%	≤ 2.72



图 1 川维厂甲醇装置工艺流程简图

2 炉前补碳研究及工厂优化试验结果

以天然气为原料进行的水蒸气催化转化制甲醇合成气过程由以下 4 个主要反应构成:



由上述 4 个反应可知,按化学计量反应生成的产物中存在着氢含量高而碳含量不足的问题,不能

满足甲醇合成对新鲜气的氢碳比 $f = 2.1 \sim 2.3$ 的要求。因此为制得用于甲醇合成的合成气,从有利于化学平衡移动的条件看,在其他工艺条件不变的情况下,增加参与转化和变换这 2 个反应的 CO₂ 的初始浓度,即采用在转化前补加一定量 CO₂ 的方法,可促进反应(4)这一强吸热转化反应的平衡向生成更多 CO 和 H₂ 的方向移动,同时补加过量的 CO₂ 也能促进反应(3)的平衡逆向移动。为此,齐鲁石化研究院针对川维厂在原料气中补加 CO₂ 进行蒸汽转化的工艺条件,在小型加压转化装置上应用 Z412W/Z413W 型催化剂,考察了不同温度、压力、水碳比以及 CO₂ 加入量等工艺参数对制取粗合成气质量的影响,并对催化剂的适用性等相关性能进行了研究。中国石化兰州设计院用装置流程模拟系统进行了相应的模拟计算^[1],川维厂在优化操作参数时对 CO₂ 补加量也进行了优化试验,部分结果分别列于表 3、表 4 和表 5 中。

表 3 原料气中不同 CO₂ 补加量对粗合成气组成的影响

CO ₂ 补加量 (体积分数)/%	粗合成气各组分体积分数/%				氢碳比
	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	
1.8	2.4	12.8	8.5	76.3	3.18
16.0	1.3	12.9	11.4	74.4	2.59
28.0	1.1	13.3	15.2	70.4	1.94

注:试验条件为 $p(\text{出口}) = 2.0 \text{ MPa}$,空速 = $3\ 500 \text{ h}^{-1}$,水碳比为 3.5, $T(\text{出口}) = 870^\circ\text{C}$ 。

表 4 不同 CO₂ 补加量对粗合成气组成及甲醇能耗的影响

CO ₂ 补加量/m ³ · h ⁻¹	0.00	1200.00	1800.00	2400.00	3000.00
H ₂ 体积分数/%	73.89	72.20	71.38	70.57	69.78
CO 体积分数/%	13.06	13.72	13.98	14.20	14.38
CO ₂ 体积分数/%	8.87	10.67	11.56	12.43	13.30
CH ₄ 体积分数/%	3.92	3.16	2.83	2.56	2.30
N ₂ 体积分数/%	0.26	0.25	0.25	0.24	0.24
氢碳比	2.97	2.52	2.34	2.18	2.04
精甲醇产量/t · h ⁻¹	11.41	13.04	13.77	14.51	15.09
甲醇能耗/GJ · t ⁻¹	43.78	39.11	38.21	37.35	36.79

注:工艺条件为 $p(\text{出口}) = 2.2 \text{ MPa}$,水碳比 3.5, $T(\text{出口}) = 865^\circ\text{C}$ 。

表 5 不同 CO₂ 补加量的工业试验结果

工况	天然气量/ m ³ · h ⁻¹	CO ₂ 补加量/ m ³ · h ⁻¹	$p(\text{出口})/$ MPa	$T(\text{出口})/$ ℃	出口气体各组分体积分数/%					氢碳比	精醇产量/ t · h ⁻¹
					CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂ + O ₂ + Ar		
A	10700	—	1.96	816	3.78	10.73	10.65	74.25	0.59	2.97	11.70
B	12000	1850	1.97	816	3.31	12.23	12.30	71.86	0.30	2.36	13.15
C	12480	2300	2.01	820	3.25	14.54	11.99	69.85	0.37	2.18	13.96

上述模拟研究和工厂优化试验结果均表明,在炉前原料气中补加过量的 CO_2 进行蒸汽转化,确能起到提高合成气中 CO 的体积分数,有效调节合成气的氢碳比,提高精甲醇产量,降低每吨甲醇能耗的效果。

3 工业应用

3.1 催化剂运行概况

Z412W/Z413W 催化剂于 1996 年 12 月 21 日投用,至 2001 年 2 月 13 日停车更换,在满负荷生产条件下累计运行达 4 年。在长达 4 年的运行过程中,由于设备及其他方面的原因,转化系统开停车频繁,

一些工艺条件波动较大。此间催化剂虽受到 20 余次各种非计划停车的冲击,但其各项性能指标仍满足生产要求,始终保持良好的运行状态。运行数据总结见表 6。

表 6 中的运行数据表明,催化剂虽然经受了频繁开停车和工况剧烈波动的冲击,却始终保持着高的转化活性和良好的活性稳定性。转化炉出口温度 $\leq 820^\circ\text{C}$,比设计值(865°C)低 45°C ,特别是从 1998 年 11 月将水碳比由设计值 3.50 降到 3.00~3.18 的条件下满负荷运转以来,催化剂一直保持很高的活性,出口残余甲烷体积分数 $\leq 3.0\%$ 。

表 6 Z412W/Z413W 催化剂运行数据

日期	转化出口 温度/ $^\circ\text{C}$	转化出口 压力/ MPa	$\Delta p/\text{MPa}$	水碳比	CO_2 加入量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	管壁温度/ $^\circ\text{C}$	转化气各组分体积分数/%					氢碳比
							CH_4	CO	CO_2	H_2	$\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$	
1997 年 1~6 月	768	2.13	0.29	4.10	—	921	3.7	10.0	14.3	71.5	0.5	2.35
7~12 月	790	2.17	0.23	3.60	1600	926	3.3	12.3	12.7	71.3	0.4	2.34
1998 年 1~7 月	793	2.24	0.29	3.55	1600	926	3.1	12.1	12.0	72.3	0.5	2.51
11~12 月	811	2.19	0.26	3.07	2300	931	2.8	13.8	11.3	71.9	0.5	2.41
1999 年 1~6 月	812	2.30	0.28	3.18	2500	933	2.9	13.8	12.3	70.6	0.4	2.23
7~12 月	820	2.35	0.33	3.05	2500	937	2.7	13.9	12.8	70.3	0.3	2.15
2000 年 1~6 月	820	2.20	0.37	2.94	2500	940	3.0	14.2	12.2	70.2	0.4	2.20
7~12 月	819	2.20	0.44	3.03	2500	940	2.5	14.1	12.2	70.9	0.3	2.23
2001 年 1~2 月	811	2.23	0.44	3.16	2500	940	2.4	13.4	12.1	71.7	0.4	2.34
设计值	865	2.28	0.40	3.50	1972	981	2.7	13.9	11.9	71.2	0.3	2.20

3.2 催化剂的强度和抗工况波动能力

Z412W/Z413W 催化剂采用予烧结载体浸渍法制备,预先在 $\geq 1400^\circ\text{C}$ 的条件下烧制出体相结构高度稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体,保证催化剂具有良好的强度和抗工况波动能力。例如 1996 年 12 月 26 日,合成气压缩机在开车过程中由于操作人员操作不当使转化工况产生剧烈的波动,计算机跟踪的转化出口压力在 1 min 内由 1.32 MPa 突然降至 0.32 MPa。恢复正常后,没有发现床层阻力增加。也就是说压力

的瞬间突降,催化剂并无爆碎现象。在紧急停车后恢复开车时,仅用 1.5 h 的时间就把转化管的出口温度从 564°C 提高至 742°C ,天然气流量也从 $4100 \text{ m}^3/\text{h}$ 提高至 $10512 \text{ m}^3/\text{h}$ 。这样的提温、提量速率超过常规值的几倍,催化剂性能仍保持良好。至 2001 年 2 月 13 日,Z412W/Z413W 催化剂在川维厂已运行 4 年。对运行 4 年的 Z412W/Z413W 催化剂分段取样测定强度,结果列于表 7。

表 7 Z412W/Z413W 催化剂在川维厂运行 4 年后的强度变化

转化炉部位/m	Z412W 催化剂						Z413W 催化剂				
	入口	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5	5~6	6~7	7~8	8~9	9~10
用后样侧压强度/ $\text{N} \cdot \text{颗}^{-1}$	374	361	345	318	346	357	547	536	525	517	575
新鲜样侧压强度/ $\text{N} \cdot \text{颗}^{-1}$			375						560		
平均保留率/%			93						96		

测试结果表明,Z412W/Z413W 催化剂具有良好的使用强度。

3.3 催化剂的活性和抗结碳性能

Z412W/Z413W 催化剂载体是由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温下烧结而成,故其体相结构具有很高的稳定性,尤其是又经过稀土改性处理,这不仅有效减缓了活性组分镍晶粒长大的速度,而且从根本上保证了催化剂的活性稳定性及抗结碳性能。

由于反应(4)为一强吸热转化反应,且具有“无水”转化的特征,在此条件下,降低水碳比则意味着对催化剂的抗结碳性能提出了更高的要求。实践证明,在 1999 年将水碳比降至 3.05 左右后,用于川维厂的 Z412W/Z413W 催化剂在高生产负荷条件下运行,至 2001 年 2 月停车更换催化剂。由于 Z412W/Z413W 催化剂具有较高的、稳定的转化活性,其抗结碳性能仍可满足要求。停车后取样,对运行 4 年多的 Z412W 催化剂进行定碳分析,结果列于表 8。

表 8 Z412W 催化剂在川维厂运行 4 年后的积碳量

转化炉部位/m	Z412W 催化剂					
	入口	0~1	1~2	2~3	3~4	4~5
积碳质量分数/%	0.19	0.24	0.39	0.33	0.00	0.00

分析结果表明,催化剂基本无积碳,具有良好的抗结碳性能。

3.4 经济效益

由于 Z412W/Z413W 催化剂的活性高且稳定,在出口温度为 820℃ 的条件下,炉管的壁温始终 $\leq 940^\circ\text{C}$,比设计值(981℃)低 41℃。由于转化管的投资约占整个转化炉的 50% 以上,显然催化剂拥有稳

定的高转化活性对延长转化管的使用寿命和降低转化炉的运行费用是非常重要的。

在补碳转化的运行过程中,水碳比是关系到运行安全的重要参数,它对转化气的气质、氢碳比、残余甲烷含量和炉内热负荷均有直接影响。在满足安全要求的前提下,适当降低水碳比对工厂实施节能降耗、提高经济效益具有实际意义。为此川维厂对该催化剂进行了水碳比优化试验^[2],结果列于表 9。

表 9 水碳比优化前后的主要参数对比

项目	水碳比	燃料天然气量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	残余甲烷体积分数/%	精甲醇产量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	中压蒸汽量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$
优化前	3.55	3520	3.1	12.71	32.6
	3.51	3480	3.3	12.83	32.3
	3.50	3496	4.1	12.79	32.3
优化后	3.30	3143	3.2	13.58	30.5
	3.20	2894	3.4	13.67	29.5
	3.00	2706	3.4	13.42	28.0

结果表明,降低水碳比可节省蒸汽、降低燃料天然气的消耗、改变转化气的气质、提高甲醇的产量。通过综合效益核算:其节约的蒸汽价值为 7 488 元/d,节约的燃料天然气价值为 9 360 元/d,增产的甲醇价值为 8 000 元/d,增加的综合经济效益为 24 848 元/d,平均可增效益 819.9 万元/a。川维厂使用 Z412W/Z413W 催化剂后,仅降低转化的水碳比一项就给厂家带来可观的经济效益。

参考文献

- [1] 蒋德军,唐宏青.[J].天然气化工,1994,19(6):29-37.
 [2] 马兵.[J].化工进展,2001,20(5):49-51. ■

(上接第 50 页)

超过设计能力。应用结果表明,只要选用的螺旋板换热器结构合理,采用合理安装方式,尽量减少溶液中的杂质含量,以及合理操作,完全能够保证螺旋板换热器正常、稳定地工作,螺旋板换热器应用于硝酸钾与氯化铵冷却结晶生产是完全可行的。

和传统使用的管壳式换热器相比较,它具有不易结垢、传热效率高、结构紧凑、造价低、体积小、生产能力大、能耗低、使用寿命长、自洁能力强和操作稳定方便等优点。但因为螺旋板换热器已整体卷制焊接为一体,所以一旦发生故障就很难检修,因此生

产时一定要严格按照要求操作。

目前,我国硝酸钾生产工业发展迅速,生产规模越来越大,如果在硝酸钾生产中推广使用螺旋板换热器,可以大幅度降低投资,减少用地面积,提高生产能力,降低能耗,这对提高我国硝酸钾生产技术水平和社会效益有重要意义。

参考文献

- [1] 化学工程手册编委会.化学工程手册[M].第 2 版.北京:化学工业出版社,1989.48-57.
 [2] 沈见宏,张罡,张一甫,等.[J].化工进展,2002,21(7):506-508. ■