80 万 t/a 甲醇工艺运行总结

崔志丹　郑树强（山东华鲁恒升化工股份公司，山东　德州　253000）

摘　要：本文主要介绍了 80 万 t/a 甲醇装置在一个催化剂运行周期之间，装置的具体运行情况及出现的问题等，并提出相应的改进措施，对同类型的大甲醇装置优化有一定的借鉴意义。

关键词：甲醇；运行；优化

1 工况概述

某公司甲醇装置，运行负荷为 80 万 t/a（设计负荷为 90 万 t/a），采用水冷串气冷的反应工艺，压缩机靠汽轮机拖动，机组设置为一缸两段式。前工序约 24 万 Nm^3/h、4.9MPaG 的新鲜气，经过压缩机压缩段加压至 6.5MPaG 后，进入系统与循环气换热器出口循环气混合，约 110℃的混合气经气冷反应器管程，加热至 220℃，与水冷反应器出口气体在中间换热器再次换热升温至 235℃左右后，进入水冷反应器床层进行一次反应，（水冷反应器热点温度设计在 250~270℃之间）反应后的气体经过中间换热器，降温至 220℃左右，进入气冷催化剂床层再次反应（气冷初期热点为 225℃，末期为 265℃），两次反应后的气体进行冷却降温分离后，粗醇送入精馏工序，循环气进入压缩机循环段进入循环气预热器，进行循环反应。

2 运行情况

长期跟踪该装置运行情况，就实际运行数据，包括水冷和气冷反应器床层热点温度，系统转化率及水冷反应占比，吨醇副产蒸汽，驰放气放空量等定期进行收集处理，完成了催化剂运行周期内的完整数据采集，得到了一系列的数据变化趋势。根据该变化趋势，可以直观的了解催化剂在不同阶段的使用及变化情况。

2.1 水冷反应器催化剂床层测点分布

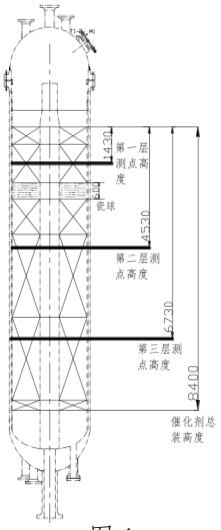

图 1

水冷反应器中，催化剂装填高度共 8.4m（其中包括上部高度为 600mm 的瓷球），催化剂床层温度测点分布见图 1。由图可见，当催化剂热点温度降至第三层时，距离底部催化剂高度仅有 730mm 高度，此时水冷反应器催化剂已进入末期，反应后移明显。

2.2 水冷、气冷反应器床层热点温度变化

开车初期，因甲醇系统中循环气换热器出现泄漏，导致大量循环气未经过催化剂床层直接进入压缩机循环段进口，系统循环比仅 0.9 左右，水冷反应器在开车初期热点温度最高达 287℃。由数据得出，在运行 5 个月后第一层热点温度出现快速下降，运行至第 14 个月时，水冷反应器热点由第一层下降至第二层，在运行 21 个月后，水冷反应器的上层温度与进口气体温度一致，且第二层热点温度出现下降趋势，说明上层催化剂活性已无活性，反应的主要区域集中催化剂床层的中下部，即水冷反应器催化剂使用处于中后期，运行至第 29 个月时，热点下降至第三点，水冷反应器催化剂进入末期阶段。在催化剂运行周期的前 20 个月中，气冷反应器承担的反应负荷较小，热点温度从 221.7℃上涨至 235.5℃，变化较缓慢。检修完成后，系统循环量增大，循环比由 0.9 左右上涨至 1.4 左右，第 21 个月起，热点温度上涨至 244.9℃。运行至第 29 个月，热点温度由前一月的 248.6℃上涨至 255℃，此时，水冷反应器热点温度下降至第三层，反应后移明显，同时对比下文中同期转化率情况，发现此时水冷反应器单程转化率降至 50% 以下，水冷反应占比降至 67.56%。

通过水冷和气冷床层温度的变化，可以看出整个运行过程中，催化剂的消耗是先水冷，后气冷，两反应器的催化剂消耗不同步，且在更换催化剂前，气冷催化剂热点仍位于第三层，气冷催化剂利用不充分。但因后期装置运行负荷受限，消耗增加，经济效益已明显变差，不得不进行催化剂整体更换。

2.3 系统转化率及水冷反应器反应占比变化

因该装置较配套前工序工艺包设计偏早，故甲醇装置设计适用负荷较大，催化剂装填量大，水冷反应器装填催化剂 $45m^3+45m^3$，气冷反应器装填催化 $60m^3$，但随着公司整个产品结构调整，实际运行负荷较小。

开车初期，因换热器泄漏造成循环比较小，压缩机压缩段及循环段负荷不匹配，为保证机组运行，反应器进口气体成分中 CO 控制 18%~19%，且因循环量小水冷热量分散差，反应过于剧烈，故初期装置单程总转化率达 90% 以上，其中水冷单程反应占总反应的 86% 以上，即绝大部分的反应在水冷中进行，导致水冷床层温度最

高达 287℃，粗醇中未知在 0.9% 以上，乙醇达 3000ppm 以上。

运行至末期，水冷单程转化率降至 45%，单程总转化率降至 73.5%，水冷反应占比在 61.2%。

随着水冷反应负荷的下降，气冷反应负荷的上涨，因水冷催化剂进入末期，气冷床层温度又较高，导致装置的粗醇成分也受到影响，粗醇中未知组份由前期的 0.16% 逐渐上涨至 0.28%，乙醇含量由前期的 0.09%，涨至末期的 0.2%，粗醇质量的下降，直接影响精醇的产品质量及精馏装置的蒸汽消耗。

2.4 甲醇系统吨粗醇副产蒸汽变化

上文介绍，该甲醇装置在运行初期因换热器泄漏导致循环气量小，水冷反应器反应过于集中，故在初期，甲醇装置水冷反应器吨粗醇副产蒸汽达 1.3 左右，运行 21 个月后，甲醇装置检修，消除缺陷，粗醇副产蒸汽降至 1.15 左右，运行至末期，该值降至 0.93 左右。吨醇副产蒸汽值的下降，也直接表明了水冷反应器反应负荷的下降，装置的反应负荷明显转移至气冷反应器，导致气冷反应器出口工艺气温度升高，大量反应热进入循环水冷却器，增加了装置循环水量消耗。

2.5 驰放气量变化

由数据得知，在催化剂运行前期及中期，驰放气量相对稳定，运行至约第 29 个月时，系统驰放气量由原来的 8500Nm^3/h 左右，开始出现明显上涨，尤其到催化剂周期的最后半年时间，驰放气量上涨速率较快，驰放气量的增加，系统压力的上涨，导致该装置的吨醇耗气及动力消耗增加，最终驰放气量达到设计的最大值 12000Nm^3/h 左右，且在末期，为维持系统正常反应，需降低系统内惰性气含量，故渗透气并未随着驰放气量的增加而增加，部分渗透气送至燃料气管网燃烧，综合对比，系统的经济效益明显下降。

因该装置在运行过程中，受公司平台车间模式调整影响，甲醇吨醇耗气数据无法进行有效计量，未做统计。

3 运行中存在的问题及改进措施

3.1 催化剂还原床层温度不均匀，气冷还原温度受限

该甲醇装置设有两台热水循环泵，一开一备，每台泵设计水量为 350m^3/h，用于催化剂还原期间或停车保温时进行水冷反应器内锅炉水的强制循环换热，运行期间发现单台热水循环泵运行时水量不足，且存在两个水冷反应器进水量不均匀问题。气冷反应器床层靠水冷出口气体带入热量进行升温，床层上下部温差达 30℃，物理水脱除不够彻底，加氢还原床层温度最高 220℃。

后期水冷气冷还原，采用分段还原，除物理水阶段，可关闭 P2001A/B 出口串联阀，物理水脱除完成，除化学水阶段，先将出口串联阀打开，完成水冷的还原后，再关闭泵出口串联阀，防止水冷还原期间其中一台机泵跳车造成反应器局部无换热超温。

3.2 循环气换热器泄漏导致机组运行不稳定

因循环气大量泄漏，类似于压缩机循环段防喘振全开，对于一缸两段式机组，压缩段负荷大，循环段负荷偏小，导致压缩机轴向力大，机组运行不稳定，新鲜气进口经常性出现 1~2 万 Nm^3/h 气量波动。且催化剂初期反应剧烈，为防止水冷反应器超温，负荷加至 80% 后受限，无法进行满负荷生产。

进行换热器修复后，针对该类型的压差式换热器增加管壳程串联管线，在升降压过程中打开确保两侧压力变化速率一致。另外，在装置升降压过程中，严格控制升降压速率，防止设备单侧超压。

3.3 水冷气冷反应器催化剂消耗不同步

由上文系统转化率趋势可看出，更换催化剂前，水冷反应器仍承担整个单程反应的 60% 负荷，而气冷反应器热点温度最高 268℃，且始终位于第三层，催化剂状态仍处于中期，而水冷反应器已至末期。整个运行周期中，气冷反应器催化剂利用率不高，在催化剂更换时，气冷无法单独切出隔离，只能跟随水冷同步更换，造成较大浪费。

随着该公司产品结构优化调整，下一步甲醇负荷将继续减小，为调整水冷气冷负荷分配，充分发挥气冷反应器中的催化剂的作用，计划在压缩机出口新鲜气增加直接进气冷反应器床层管线，提高催化剂使用初期气冷反应器负荷，使水冷气冷催化剂同步消耗，稳定催化剂末期装置总体负荷，延长催化剂使用周期。

3.4 气冷床层温度不易控制

气冷反应器靠循环气体移热，该装置设有循环气换热器旁路，但因该旁路设计尺寸仅为 12 寸，阀门全开气冷进口冷气温度仅降低 2~3℃，降温效果有限，考虑将该旁路管线加粗，增加降温效果。

综上所述，随着甲醇合成工艺技术的发展和改进，设备制造水平的提高，单套甲醇装置的负荷将得以更大的突破，对于年产 100 万 t 以上的甲醇装置来说，传统的工艺流程设计已经很难满足生产负荷要求，主要受限原因在于甲醇反应器塔径大，在设计、制造和运输方面均存在一定问题，故将反应器组合的流程设计将是解决装置超大型化难题的一个重要方向，但组合反应器的流程在实际运行中也存在一定的设计缺陷。为此。针对该公司甲醇装置，从催化剂还原至更换催化剂，针对反应器床层温度、转化率、副产蒸汽等数据进行长期跟踪统计，发现生产变化的规律，找出装置运行存在的实际问题，在运行中通过操作调整或检修期间改造，逐一解决。争取从下一生产周期中的催化剂还原开始，使装置处于最优状态，维持装置稳定运行，延长催化剂使用周期。同时针对该系统遇到的生产问题及提出的解决措施，希望可对同类型装置提供一定借鉴作用。

参考文献：

[1] 胡毅 .1680kt/a 鲁奇甲醇合成系统运行情况与技术分析 [J]. 中氮肥 ,2017(6):31-34.

[2] 李保东 . 甲醇合成铜基催化剂催化活性及失活研究 [J]. 上海化工 ,2011(11):26-30.