

红外气体分析术在甲醇生产在线分析中的效用

肖 演 达

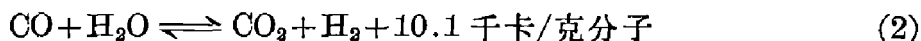
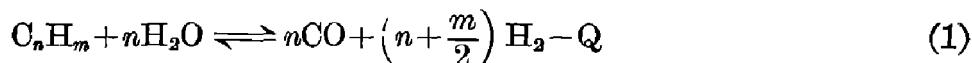
(上海吴泾化工厂)

近年来, 从国外引进的大型合成氨装置及国产三十万吨合成氨厂都采用天然气或油作原料, 由于工艺先进, 自动化程度高, 对气体成份的在线分析也提出了更高的要求。本文着重介绍红外气体分析仪在吴泾化工厂甲醇生产在线分析中的应用和所取得的经济效益。

1. 甲醇生产及 CH_4 、 CO 的控制

吴泾化工厂用轻油与水蒸汽转化法制气生产合成甲醇, 在这个生产工艺中, 水蒸汽与轻油, 借助于镍催化剂, 在一定的温度压力下转化成 CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , 由于反应温度决定其转化率, 故尚有部分未转化的轻油以甲烷形式存在。

典型反应如下:



简单的工艺流程是: 来自炼油厂的轻油, 经离心式油泵增压到 30 kg/cm^2 (表压), 流入界区, 由二只并联的油过滤器除去机械杂质, 与合成塔送来的含氢气体在混合器中混合, 进入气化炉加热, 然后进入脱硫槽, 在 WT-1 催化剂的作用下, 温度为 $350^\circ \sim 400^\circ\text{C}$, 将油中的有机硫加氢转化成无机硫, 所生成的硫化氢由氧化锌脱硫剂吸收, 使油中的残硫含量在 0.2 ppm 以下, 再与五倍油重量的饱和水蒸汽混合, 进入原料油蒸汽过热器, 加热到 $430 \sim 500^\circ\text{C}$, 经转化炉管, 在镍催化剂的作用下, 生成转化气, 主要成份为 H_2 , CO , CO_2 及未转化的残余 CH_4 。转化气经热交换器和汽水分离器排除冷凝液后, 经压缩机增压, 送甲醇合成塔, 在合成塔内, 一氧化碳, 二氧化碳和氢气在催化剂作用下合成甲醇。



从反应式(1)与(2)可知, 轻油、水蒸汽转化反应受压力(P)、温度(T)及水碳比(R)等条件变化而改变(水碳比指参加转化反应时加入水蒸汽分子数与原料油中的碳原子数之比)。

为了保证生产的稳定及减少盲目操作, 必须严格控制气体中残余的 CH_4 的成份及 CO 的含量。由于转化反应式(1)与(2)是可逆反应, 式(1)是吸热反应, 式(2)是放热反应, 它们反应进行程度取决于 CH_4 的转化率(甲烷转化率指反应后 CH_4 分子数与转化前的碳原子数之比的百分数), 转化率越高, 反应越完全, 转化气中残余的 CH_4 越少。由于 CH_4 的转化率高受到温度、压力及水碳比的影响, 而三者的关系又相互牵制, 互相影响(例如同样是反应后

CH₄ 含量的下降,但转化气中的 CO 有的上升,有的下降,氢气波动时大时小),因此,生产上难以准确判断其原因,也难以确定调节哪一项参数才能达到最佳的操作条件。光凭经验操作将会造成生产的波动,且滞后现象严重,造成产品成本提高,因此对气体成分的连续在线分析就显得十分重要。为此,在大型连续化的化工生产过程中,用奥氏气体分析仪分析混合气组份,已愈来愈不能适应生产的要求,即使用气相色谱分析仪也只能作间断分析,分析周期要数分钟,远远不能满足连续生产的需要。

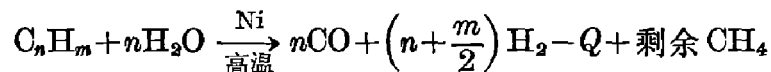
近年来,随着红外技术的不断发展,红外气体分析技术在化工生产中的作用也越来越显著,它不但可以解决原先人工分析和色谱仪分析中存在的问题,而且具有分析对象广泛、灵敏度高,反应速度快、精度高,能连续分析及操作简单,维护方便等优点,因此在我厂甲醇生产工艺中得到了应用。

2. 红外气体分析仪在甲醇生产中的作用

我们在甲醇车间制气工段安装了三台 HQG-71A 型红外气体分析仪,及一台热导式氢气分析仪,分别测定转化气中的 CH₄, CO, CO₂ 及 H₂ 的成份。

由于红外气体分析仪反应灵敏及指示数值连续化,操作人员可以一目了然地了解工艺反应情况及趋势,从而准确判断、及时调整有关操作条件。

根据轻油、水蒸汽转化反应式



可以看出,转化气中剩余 CH₄ 的含量直接反映了瞬时的工艺生产的情况,当反应后气体中剩余 CH₄ 含量升高时,反应生成的 CO 及 H₂ 含量便下降;生产合成甲醇(CH₃OH)的产量就减少,因此,在相同投料情况下,正确控制 CO 及 H₂ 的含量决定了甲醇产量的高低,而 CO 及 H₂ 的成份与反应后 CH₄ 剩余量有一定的函数关系,所以控制反应后 CH₄ 的含量是整个转化反应中的关键所在。目前生产过程中,这一切变化情况都是利用红外气体分析仪来实现的。

根据合成反应式(3)、(4),我们希望反应后的 CO 及 H₂ 含量要高,CH₄ 含量要低,但它们成份多寡却受到温度(T),压力(P)及水碳化(R)的影响(在实际生产中,操作压力已在设

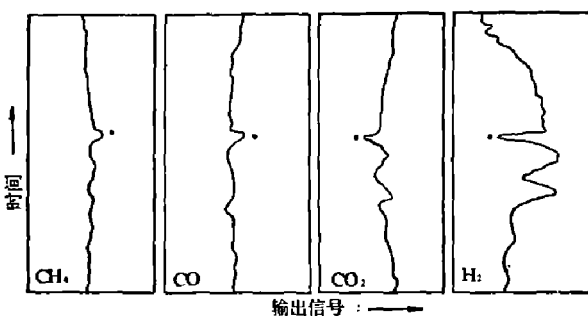


图 1

被记录现象: CH₄↑CO↑CO₂↓H₂↓(H₂ 变化明显);
工况条件分析: 反应温度(T)变化不大,水碳比(R)下降;

原因分析: 由于 R 的下降,不利于 CH₄ 的转化反应,故 CH₄↑H₂↓,而对反应式(2),由于 R 下降,故使 CO+H₂O → CO₂+H₂+Q,反应不利,使 CO₂↓,相对 CO↑。

操作处理措施: 提高水碳比,即增加参加反应的水蒸汽量。

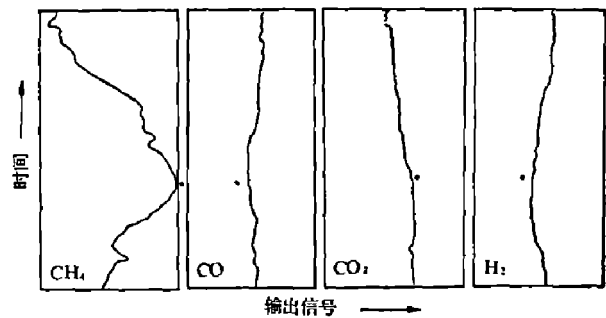


图 2

被记录现象: CH₄↑CO↓CO₂↑H₂↓(H₂ 变化不明显);
工况条件分析: 水碳比(R)不变,反应温度(T)下降;

原因分析: T 下降对反应式(1)不利,使平衡向右进行,因式(1)是吸热反应,故 CO↓H₂↓,转化率下降,剩余 CH₄↑,同时由于 T 下降对反应式(2)有利,故 CO₂↑

操作处理措施: 提高反应温度。

计时给定,实际变化的只有温度及水碳化),通过红外分析仪的分析以及它指示的曲线,可以把反应中复杂的关系显示得一清二楚。以下是我们摘录的在正常工况下改变反应条件的四种不同分析曲线,通过这四组曲线,可以帮助我们及时了解工况变化情况,并从中总结出温度、水碳比变化对反应的影响的变化规律,见图1~图4。

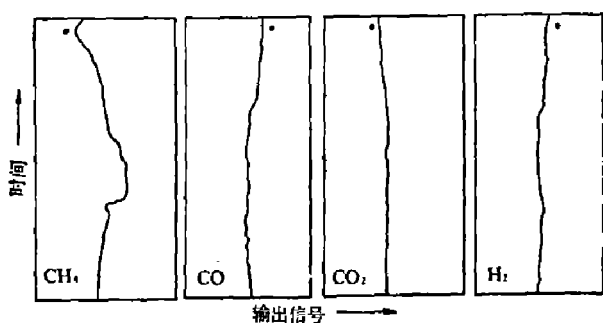


图 3

被记录现象: $\text{CH}_4 \downarrow \text{CO} \uparrow \text{CO}_2 \downarrow \text{H}_2 \uparrow$ (H_2 变化不明显);
 工况条件分析: 水碳化(R)基本恒定,反应温度(T)上升;
 原因分析: 由于 T 上升,对反应(1)有利,因式(1)是吸热反应,使反应平衡向右进行,因此, $\text{CO} \uparrow$, $\text{H}_2 \uparrow$,使转化率上升,残余 $\text{CH}_4 \downarrow$,但反应式(2)是吸热反应,对它不利,故 $\text{CO}_2 \downarrow$;
 采取措施: 适当降低反应温度。

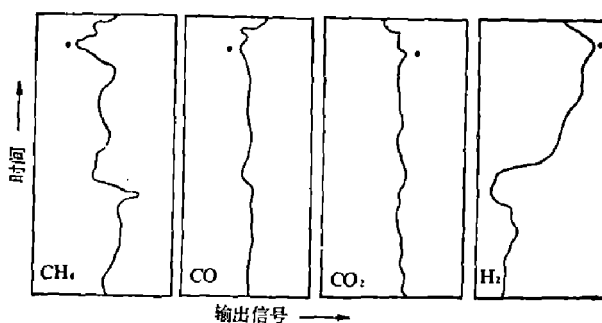


图 4

被记录现象: $\text{CH}_4 \downarrow \text{CO} \downarrow \text{CO}_2 \uparrow \text{H}_2 \uparrow$ (H_2 变化明显);
 工况条件分析: 反应温度(T)基本恒定,变化不大,水碳比(R)上升;
 原因分析: 由于 R 上升能提高 CH_4 转化率,故 $\text{CH}_4 \downarrow$, $\text{H}_2 \uparrow$,由于 R 上升,对反应(1)不利,对反应(2)有利,使气体中 $\text{CO} \downarrow \text{CO}_2 \uparrow$;
 采取措施: 适当降低调整水碳比。

归纳及分析上面四组曲线,我们总结出气体成份与温度、水碳比变化的关系表,见表1。

通过四组反应曲线和表1的分析,可以及时判别出瞬时反应情况与温度及水碳比的内在联系,可以有的放矢地调节温度或水碳比,使工艺生产的气体成份稳定,减少波动,提高产量,降低单耗。

表1 气体成份随温度(T)水碳比(R)变化关系

不变条件	变化条件	气体成份变化趋势				备注	图例
		CH_4	CO	CO_2	H_2		
水碳比恒定	T 上升	$\text{CH}_4 \downarrow$	$\text{CO} \uparrow$	$\text{CO}_2 \downarrow$	$\text{H}_2 \uparrow$	氢气波动不明显	图 3
	T 下降	$\text{CH}_4 \uparrow$	$\text{CO} \downarrow$	$\text{CO}_2 \uparrow$	$\text{H}_2 \downarrow$	同上	图 2
温度恒定	R 上升	$\text{CH}_4 \downarrow$	$\text{CO} \downarrow$	$\text{CO}_2 \uparrow$	$\text{H}_2 \uparrow$	氢气波动明显	图 4
	R 下降	$\text{CH}_4 \uparrow$	$\text{CO} \uparrow$	$\text{CO}_2 \downarrow$	$\text{H}_2 \downarrow$	同上	图 1

3. 使用红外气体分析仪的经济效益

我厂生产甲醇产品,原来每月消耗原料油 3700~4000 吨,燃料油 2800~3000 吨,由于采用先进的工艺技术及使用红外气体分析仪对生产进行在线控制,使产品单耗及能源消耗有了显著的下降。

电耗、油耗及蒸汽耗用量已低于国家规定,并超过历史先进水平。据统计:每产 1 千立方米转化气,油耗下降 13.7%,蒸汽消耗下降 30.8%;每产 1 吨甲醇,油耗下降 14.3%,电耗下降 17.3%。平均每月节约轻油近 400 吨,价值 13 万元。

(本文 1983 年 5 月 5 日收到)