

均温型甲醇合成塔的应用和我国甲醇合成工业的发展¹

楼寿林 卢慕书

(浙江工业大学 杭州市 310014)

摘要 介绍了 $\phi 700$ 、 $\phi 1000$ 均温型甲醇塔在不同厂家的详细应用情况；论述均温型甲醇塔在单醇合成中的应用前景；提出 30MPa 甲醇合成—甲烷化合成氨工艺。

关键词 均温型甲醇合成塔 应用前景 等压联醇—甲烷化 工艺流程

The application of methanol reactor with homogenous temperature profile and the development of methanol synthesis in China

Lou Shoulin Lu Mushu

Abstract The paper is discussed specifically on the application of methanol reactor of homogeneous temperature profile type at different plants, with application prospect of methanol reactor of this type to the single methanol synthesis process, and an integrated process of methanol making with ammonia synthesis and methanation at 30 MPa is then put forward.

Key words Methanol reactor with homogeneous temperature profile, Application prospect, Isobaric integration of methanol synthesis and methanation, Process flowsheet

¹ 摘自《氮肥设计》1995年第33卷第2期, P49~54

1 均温型甲醇合成塔应用效果及进展

从 1990 年我们设计的第一台均温型甲醇塔开始在工厂应用至今 4 年多时间内, 已制造了 100 余台均温型塔分布在全国 20 多个省、市的用户中, 并从小氮肥厂进入了大中型化工厂, 从小塔到大塔, 江西二化、云南沾益、广州氮肥厂、河南宣化等一批 $\phi 1000$ 、 $\phi 800$ 均温型甲醇塔已经投产或将要投入使用。使用结果表明, 均温型甲醇塔有效地解决了过去甲醇合成中普遍存在的铜基触媒在强放热反应中易过热失活而引起的触媒使用寿命短、产量低的问题, 其中太仓化肥厂等厂的使用效果已作过详细报道。下面对衢化

合成氨厂使用的 $\phi 700$ 均温型塔和江西二化的 $\phi 1000$ 均温型塔进行分析。

1.1 衢化 $\phi 700$ 均温型塔

衢化目前使用的是 $\phi 700$ 短塔, (内件触媒设计容积 1.7m^3 , 实装 2.5 吨) 用于联醇生产, 原料气为水洗气和碳化气, 未经精脱硫。甲醇合成不配循环机, 触媒还原时调用氨合成工段 1 台循环机。衢化的使用总结指出, 该塔在触媒还原中平面温差 $<5^\circ\text{C}$, 轴向温差 $<10^\circ\text{C}$ 。整个还原过程充分利用还原反应热, 电炉功率少, 热点温度低, 还原结束热点温度为 250°C , 底部为 248°C , 总出水量 520.5kg , 还原出水完全。

衢化 $\phi 700$ 均温型塔使用情况已由衢化

合成氨厂在 1994 年 6 月该厂召开的现场会上作了全面的介绍和总结，应该说明的是我们以“均温”作为我们所开发的这一甲醇塔的特征并不意味“均温”或缩小触媒层温差是我们的最终目的，而只是我们从甲醇合成的强放热反应和铜基甲醇触媒耐热性差这一矛盾和特点出发，通过反应器的科学设计和计算，使得甲醇合成中实现“均温”来产生良好的甲醇合成效果。而事实如何，还得由工厂实际效果来证实。从衢化 $\phi 700$ 塔换气投产后 9 个多月的实况可看出均温型甲醇塔的实际效果：

(1) 触媒活性好

触媒的活性的好坏反映在 CO 转化率的大小上，一般联醇实际生产中，铜基甲醇触媒在不同使用阶段的 CO 转化率有明显变化（见冯元琦主编的联醇生产），在触媒使用初期 10 天为 80%，使用中期前 20 天为 70%，后 30 天为 60%，使用后期 < 50%。而衢化 $\phi 700$ 均温型塔投产后 3 个月内 CO 转化率却在 80% 以上，使用 8 个多月后仍保持在 60% 以上，这样长时间保持如此高的转化率在联醇生产中是很少见的，目前国内不少联醇塔使用不到 2 个月 CO 转化率低于 40% 就需要换触媒了。

(2) 出塔气温度和出塔甲醇浓度高

在进塔气温度为 20℃ 左右的情况下，出塔气温绝大多数维持在 100℃ 以上，操作记录多次有在 200℃ 以上的数据。出塔气温高意味着合成甲醇含量高，按合成 1% 甲醇绝热温升 29℃ 计，则当出塔气温比入塔气温高 150℃ 时，出塔气中甲醇浓度有 5.17%。上述情况尚未计及因热损失导致出塔温度降低。出塔气中甲醇浓度高即意味着甲醇合成能力

提高，而出塔气温高则为热量回收创造了条件。

(3) 产量和触媒生产强度大

由衢化使用总结算得 $\phi 700$ 均温型塔的产量为 35.8t/d，如果将 CO₂ 生成的甲醇也计算在内，进塔气量 30000m³/d，入塔气中 CO 4.2%，CO₂ 0.9%，出塔气中 CO 0.8%，CO₂ 0.4%，则甲醇产量为 41t/d。上述均按 100% 甲醇计。南化提供的 C207 触媒指标其生产强度为 0.5L/h·L 触媒。现衢化该塔按 35t/d 计为 1.07 L/h·L 触媒，比上述指标提高了一倍，比西德 Lurgi 等温塔生产强度 0.75 L/h·L 触媒还要高。衢化各甲醇塔没有单独计算，现取 3 月 19 日到 20 日在 1# 和 4# 塔停开德 24 小时，六机气量全部进均温型塔，约 36000m³(V_n)/h，进塔气温 24 小时平均 30.25℃，出塔平均 160.92℃，温升 130.67℃，计算得出塔甲醇浓度 4.5%，甲醇日产量 48.2t/d，另一台以油制气为原料高浓 CO 的甲醇塔计算产量为 40.1t/h。3 月 19 日和 20 日只有这两台甲醇塔生产，2 台塔实际产量为 3 月 19 日 120m³，3 月 20 日 112m³ 粗甲醇，可见计算值与实际值相符。

(4) 操作工艺条件范围大和正常操作时间长

工厂提出该内件的工艺条件是进塔气 CO 浓度 (1.6~6.8) %，进塔气量 6000~24000m³(V_n)/h，不带循环机操作，后期尽量不开电炉，实际使用超过这一范围。例如 1994 年 4 月 6 日在触媒使用第 125 天，入塔气 CO 浓度低达 1.1%，热点温度 240℃ 仍不开电炉自热生产；1994 年 3 月 17 日 CO 浓度高达 9.3%，主线入塔气量 4000 m³(V_n)/h，入塔气温 22℃，出塔气温高达 209℃，出塔

甲醇计算浓度 6.4%，触媒热点未超过 300℃；进塔气量曾经长期在超过 24000 m³(V_n)/h 下操作，如 1994 年 3 月 16 日 6 台压缩机约 36000 m³(V_n)/h 气量全部送入该塔，在这样大的气量下出塔温度最高时达 198℃，计算得甲醇浓度为 5.62%；触媒使用正常操作时间长，在触媒于 1993 年 12 月 3 日还原结束换气生产到 9 月 12 日为止的 284 天中，除了 1994 年 2 月 26 日停车 2.5 小时和 3 月 23 日 7 时至 24 日 11 时停车 29 小时外，其余时间一直在正常使用中，若按 35.8t/d 计算，达到产量 10024 吨，每吨触媒生产甲醇 4010 吨。衢化认为该厂 3#甲醇塔属不带循环机的联醇流程，工艺条件比较苛刻，均温型甲醇塔能成功应用于此是该塔的一大进步。

1.2 江西二化 φ 1000 塔

江西二化 φ 1000 均温型甲醇塔用于该厂新建以煤为原料的年产 1.5 万吨的联醇生产装置，内件于 1993 年交货，今年 8 月甲醇装置开车。

1.2.1 触媒还原

这次江西二化 φ 1000 均温型甲醇塔实装南化催化剂厂 C207 触媒 8047kg，原计划采用低氢还原，实际上是在氢浓度（1~67）% 下进行还原，还原从 1994 年 8 月 27 日 23 时开始到 29 日 20 时结束，共用 46 小时，还原中使用 Tc450 透平循环机一台，还原压力为 2.5~3.5MPa，还原主要控制出水速度和升温速度，还原结束热点温度和底部温度均为 240℃，塔进出口氢含量不变，共出水 1439kg，加上因还原中检修堵塞的排水管道流失的 100 余 kg 水，总出水量约占触媒总重的 20%。在触媒还原期间触媒层轴向和平面温差均小于 5℃，东西各 6 点温度均打点在一直线上，

还原中触媒层温度平稳，操作方便。

1.2.2 投产情况

(1) 产量和 CO 转化率

触媒还原结束换气投产后，因受前工段供气能力限制维持轻负荷生产。在入塔气压力 10MPa 左右、入塔气量为 55000~57000m³(V_n)/h、入塔气中 CO（1.8~2.0）%、CO₂≤0.5%、触媒热点温度 245℃下，出塔气 CO（0.2~0.3）%，CO₂≤0.1%，CO 转化率在 80%以上，甲醇产量为 1.5t/h。

(2) 温差

在升温还原和换气投产后，触媒层温差很小，轴向和平面温差均小于 5℃，证明在规格为 φ 1000 这样的大塔上也达到均温的要求。

(3) 塔压差小

在升温还原时压差在 0.3MPa 左右，换气投产后在 0.4~0.5MPa。

(4) 操作易控制，塔稳定性好，升温还原时温度均打点在一条直线上。

(5) 塔自热性能好

在入塔气 CO 浓度低至（1.0~1.5）%，最低温度达 204℃下不开电炉就能恢复生产。这在甲醇生产中是很不容易的，在 240℃下能稳定自热操作。

2 均温型甲醇塔在单醇合成中的应用

均温型甲醇塔在联醇厂得到迅速推广，那么在单醇工艺条件下又如何呢。单醇与联醇一样，目前也应用铜基甲醇触媒，所不同的一是原料气中 CO、CO₂ 浓度可提高，例如低压法中 CO+CO₂>20%；二是我国单醇多为高压法，合成压力可高达 30MPa。这二者为

提高甲醇合成率增加产量提供了有利条件，而实际上我国高压单醇合成出塔气中 CH_3OH 只有 (3~4) %。例如据报导某厂 $\phi 800$ 冷激型甲醇合成塔设计值为入塔气量 $110000\text{m}^3(\text{V}_n)/\text{h}$ ，触媒容积 2.6m^3 ，空速 42300h^{-1} ，入塔气中 CO 4.0%， CO_2 0.8%，出塔气中 CO 1.6%， CO_2 0.2%， H_2 75.9%， CH_4+N_2 18.3%，年产甲醇 3 万吨，实际使用中入塔气 $97614\text{m}^3(\text{V}_n)/\text{h}$ ，空速 37544h^{-1} ， CO 3.2%， CO_2 0.8%，出塔气 CH_3OH 3.4%，触媒层进口温度 221°C ，出口温度 269°C 。其它单醇塔空速低的有 20000h^{-1} 多，高的有 $35000\sim 40000\text{h}^{-1}$ ，入塔气控制 CO (3~5) %， CO_2 (1~2) %。可见目前我国高压单醇都采用高空速低甲醇净值的方法。但这一高空速增加塔压差外还提高合成回路的系统压差，增加循环机电耗。高空速降低了甲醇塔的自热性，增加了开电炉操作时间和电耗。高空速又降低出塔气甲醇含量和气温，使热量难以回收。造成上述高压低净值的原因正是受甲醇合成的强放热反应和触媒耐热性矛盾的制约。否则就不需要在触媒使用初期将 CO 浓度压低到 3% 左右，有的厂虽然在触媒使用后期入塔气中 CO 、 CO_2 浓度很高，但出口气中 CH_3OH 不多，故反应热也不多。因此可见在高压单醇生产中甲醇合成的强反应热和触媒的耐热性的矛盾比联醇生产中更为突出，也就是说通过反应器合理设计，有效地降低单醇塔触媒层温差来解决触媒过热失活的问题，对提高甲醇合成率和产量，节能降耗，将会比在联醇生产中所取得的效果更显著。衢化的均温型甲醇塔在联醇生产中通过实现“均温”，在提高触媒活性、提高 CO 转化率、延长触媒寿命上取得的成果和经验是将均温

型塔应用于单醇生产中的很好借鉴。例如在衢化中压联醇条件下出塔气温度有多次超过 200°C 的记录，则如果在油制气单醇生产中从出反应器的高温气中回收反应热，就可产生蒸汽，改变目前我国高压单醇生产中反应热没有回收的状况。据我们承担的将广州氮肥厂 $\phi 1000$ 油制氨合成改产单醇的合成塔设计计算结果表明，在操作压力 28MPa ，空速 15000h^{-1} ，出甲醇塔的甲醇浓度 7.5%，产量 5 万吨/年以上，同时回收反应热产蒸汽 0.5 吨/吨甲醇以上，该塔预定在 1995 年 1 月投运。

在单醇生产中值得关心的问题一个是合成压力的确定，另一个是合成塔结构型式的选择，下面就此作些探讨。

(1) 甲醇合成用低压法可减少合成气压缩功，但在解决反应器的易热问题的情况下，提高压力可有效提高触媒生产强度。因为甲醇合成速度与压力平方成正比。例如在入塔气组成为 $\text{CO}+5\text{H}_2$ ，空速 5000h^{-1} ，文献记载铜基甲醇触媒生产强度 $R=0.05 p^2$ ，式中 p 的单位为 10^6Pa ，故在 5MPa 下 $R=0.125\text{t}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ ， 10MPa 下 $R=0.5\text{t}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ ， 20MPa 下 $R=2.0\text{t}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ 。日本三菱公司采用中压 10MPa 套管型超转化率反应器和高压 $20\sim 30\text{MPa}$ 冷管型反应器，由于甲醇合成率和甲醇平衡浓度随压力而提高，故可有效减少放空气量。如国内引进的某低压法甲醇装置，其放气量为 $691\text{m}^3(\text{V}_n)/\text{吨甲醇}$ ，其中 88.5% 为有用原料气，惰性气只占 11.5%。而在高压法弛放气中惰气含量可提高到 30% 多。随着目前我国原料气价格的提高，减少原料气消耗将可显著降低生产成本，尤其是我国的甲醇生产装置不论是联醇还是单醇，大多在合成氨厂中，而现有不少中小型氨厂多有氨

合成设备可用于改产甲醇。这些氨合成设备大多为 30MPa 高压设备，充分利用原有设备增建甲醇生产装置，无论从投资费用和建厂投产时间都大大少于新建低压单醇装置，经济效益十分明显。目前国外也很重视合成氨装置改产甲醇。

(2) 甲醇塔结构型式。国内应用的甲醇塔主要是 ICI 公司的冷激型合成塔和 Lurgi 公司的管壳式等温甲醇塔，Lurgi 等温塔设计的着眼点在取得触媒层等温反应，实际使用结果温差小触媒生产强度高。但反应器内触媒装填系数小投资大。Lurgi 塔利用反应热副产蒸汽，但受反应温度的限制壳层的蒸汽—水压力只有 4~5MPa，若管程的合成压力提高，则壳程和管程的压差增加而管子需加粗加厚，管板也要加厚，不仅使设备费增加，也给设备制造带来困难。另外根据报导国内引进的年产 10 万吨 Lurgi 甲醇塔前 6 炉催化剂过早失活使产量没有达到要求，1992 年更换触媒型号后失活仍较快，其原因主要因触媒中毒和受热后触媒晶粒长大。后来触媒厂建议在甲醇塔顶堆放 4m³ 保护性触媒而形成 0.7m 高的绝热层，然后增设顶部绝热层后必将显著增加床层温差，使 Lurgi 塔失去原有的优越性。英国 ICI 冷激塔原在甲醇合成中占了主导地位，但近年来英国 ICI 公司一再在会议技术交流会论文中推荐 ICI 冷管型塔。最近发表的 ICI Kataco 公司甲醇工业部经理的文章说“与其它类型甲醇合成塔相比，急冷式（即冷激型）合成塔确实需要比较大的催化剂体积，而且热量回收受到较多限制，这就引起为提高甲醇产量和能量效率而对其进行改造，更彻底的改造方法是将急冷式合成塔内件完全拆出，用管束代替，改造的这

种合成塔称为管冷式合成塔”。这种冷管式合成塔在 1988 年申请了美国专利，实际上 ICI 的这种塔属于单管逆流塔。我国在冷管型甲醇塔的设计制造、使用方面积累了比国外更多的经验，工艺性能要比 ICI 提出的冷管塔好，均温型甲醇塔已取得了较好效果。

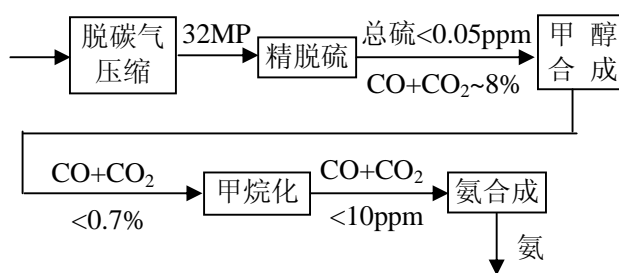
3 等（高）压联醇—甲烷化和均温型甲醇塔

我国许多中小型合成氨厂建立联产甲醇装置后取得了明显的经济效益，联醇生产技术也取得许多重大技术进步和丰富经验，例如近年来提出的甲醇化串甲烷化装置取代铜洗净化工艺同时产得甲醇。这里讨论一下如何选择甲醇化和甲烷化的操作压力以达到最佳经济效益。目前我国中小型氨厂的联醇装置均保留铜碱洗微量净化工艺，故联醇操作压力与铜碱洗一样均为 12MPa 左右的中压，现以 $\phi 600$ 系列甲醇合成装置进行讨论， $\phi 600$ 塔筒体空程高 9.8m，内装铜基甲醇触媒 1.4m³，各种工况的计算结果见附表。当为联醇生产时，在入塔气中 CO 5%，CO₂ 0.2%，入塔气量 20000 m³(V_n)/h，触媒层进口温度 250℃，操作压力为 12.5MPa（工况 1），其产量可达 18.6t/d，出气塔的 CO+CO₂=2.64%，现若维持操作压力在 12.5MPa 下，采用甲醇化和甲烷化，取消了铜洗，因甲烷化要求进甲烷化炉的进口气中 CO+CO₂<(0.5~0.7)%。为达到这一要求，方法之一是采用中压低空速，即降低空速增加反应时间。例如当入塔气量减少到 10000 m³(V_n)/h，在同样的入塔气成分下，CO 转化率提高（工况 2），甲醇产量减少到 14t/d，出塔气中 CO+CO₂ 1.21%，仍超过甲烷化炉对进口气成分的要求。方法之二是中压低 CO 浓度，即空速不变，入塔

气中 CO 浓度降低一半至 2.5% (工况 3), CO 转化率 56.6%, 产量 10.8t/d, 为原来的 58%, 出塔气 CO+CO₂=1.16% 仍高于上述的指标要求。方法之三是中压低空速低 CO, 入塔气量为 10000 m³(V_n)/h, 入塔气 CO=2.5% (工况 4), CO 转化率为 82.5%, 这时出塔气中 CO+CO₂=0.51%, 符合甲烷化炉的要求, 甲醇产量 7.6t/d, 为工况 1 的 41%, 对总氨为 5 万吨/年的生产规模, 进甲醇—甲烷化气量 20000 m³(V_n)/h, 则需用 φ 800 系列, 设备增加一倍, 产量为普通联醇的 80% 左右。因为甲醇合成系在低空速低 CO 浓度条件下进行, 因此提高醇氨比来提高甲醇产量会导致经济效益下降。方法之四是采用高压联醇, 即不降低空速和 CO 浓度工艺条件下进行, 而将压力提高到 30MPa (工况 5), CO 转化率提高到 94.2%, 出塔气中 CO+CO₂=0.28%, 低于规定指标, 甲醇产量 40.9t/d, 为工况 1 的 2.2 倍。由以上计算结果可见, 中压下甲醇—甲烷化是通过降低进甲醇塔 CO 浓度和降低空速来实现进甲烷化炉 CO+CO₂ 的要求。在同样的设备条件下, 甲醇产量不到联醇流程的一半, 而采用提高压力即高压联醇甲烷化, 用提高 CO 转化率的办法可以同时达到比中压联醇增加产量降低出塔气中 CO+CO₂ 浓度以符合甲烷化要求的目, 此乃一举二得之良策, 同是 φ 600 系列设备, 由中压改为高压, 产量增加一倍多。由于我国中小型氨厂联醇装置中甲醇合成多用 30MPa 压力等级设

备, 缺乏相应的 12MPa 压力标准系列设备, 故采用高压联醇能更合理地利用原有设备。目前合成氨厂因改为联醇装置而引起压缩机六段进气量减少, 造成压缩机五、六段容积不匹配而失去平衡, 增加能耗, 影响正常操作, 采用高压联醇则能克服这些缺点。

上述等 (高) 压联醇的具体工艺是将脱碳后的合成气经压缩机压缩到末段 30MPa 左右出口, 进入甲醇合成塔, 在高压下 90% 多的 CO 和 CO₂ 转化为甲醇, 醇后气去甲烷化炉将残余的 CO 和 CO₂ 转化为甲烷, 使 CO 和 CO₂<10×10⁻⁶, 完成进一步精制后去氨合成系统。工艺流程见附图。



附图 等压联醇工艺流程框图

甲醇合成是一个强放热反应, 而目前使用的铜基甲醇触媒耐热性差, 使用温度范围狭窄, 一些现有中压联醇触媒常因过热而失活。因此关键的问题是设计适用于高压联醇的甲醇合成塔, 近几年已在国内众多工厂使用的均温型甲醇塔可以达到这一要求, 我们在此基础上已设计出可应用于高压联醇的均温型甲醇塔。

附表 各种工况的计算结果

工况	压力 MPa	入塔气量 m ³ (V _n)/h	气体成分			产量		CO 转化率 %
			CO 进	CO 出	CO 出+CO ₂ 出	t/d	t/d	
1	12.5	20000	5.0	2.51	2.64	18.6	5580	47.3
2	12.5	10000	5.0	1.13	1.21	14.0	4210	74.6
3	12.5	20000	2.5	1.0	1.16	10.8	3249	56.6
4	12.5	10000	2.5	0.37	0.51	7.6	2283	82.5
5	30.0	20000	5.0	0.26	0.28	40.9	12262	94.2