

# 均温型低压甲醇合成塔应用初步情况

杭州林达化工技术工程有限公司 姚泽龙 冯再南 崔志杰

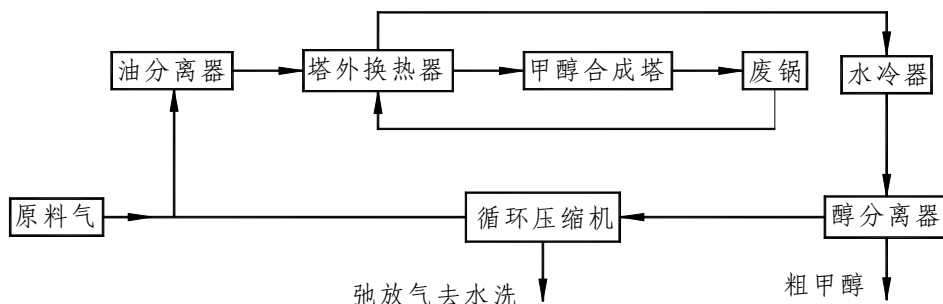
邯郸新阳光化工有限公司 陈瑞霞

摘要：杭州林达化工技术工程有限公司有自主知识产权的低压甲醇合成塔已成功投产 6 套，其中 3 套为水煤气制原料气。实际使用证明林达低压甲醇塔不仅适用于高惰性气原料气，而且适用于气质好的低惰性气原料气。

## 1. 项目背景

新阳光化工有限公司隶属邯郸市滏阳化工集团，原主产品为苯胺。苯胺工程于 2000 年 5 月投运成功，但受滏化集团供氢制约，该工程未能充分发挥效益。为此，公司新建了一套煤气化制氢装置，以解决苯胺装置的用氢问题。但自 2002 年 5 月以来，受国际石油价格持续上涨的影响，苯胺的主要原料石油苯价格居高不下，导致苯胺装置开工率不高。为了充分发挥制氢装置的生产能力，增强市场抗风险能力，公司于 2003 年新建一套年产 2 万吨的低压甲醇装置，采用的是杭州林达公司的低压甲醇合成技术，于 2004 年 3 月一次投产成功。

## 2. 甲醇合成工艺流程



从压缩机来的 5.3MPa 原料气与循环气混合，进油分离器分离油水后，在塔外换热器中被从废锅来的反应气加热到 $\sim 110^{\circ}\text{C}$ ，进甲醇合成塔进行甲醇合成反应。出合成塔的反应气 $\sim 220^{\circ}\text{C}$ 经废锅副产 $\sim 0.6\text{MPa}$  低压蒸汽回收部分反应热后，进塔外换热器加热



进塔气。从塔外换热器出来的反应气 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，经水冷器冷却到 $40^{\circ}\text{C}$ 以下，进醇分离器分离出粗甲醇。分离后的气体大部分进循环压缩机升压，返回合成系统，小部分作为弛放气，经水洗去氢回收系统。

### 3. 主要设备规格

该项目由湖南化工医药设计院设计，主要设备规格如下：

表 1 主要设备一览表

设备名称	设备规格	单位	数量
油分离器	DN1200、H=4370	台	1
合成塔	DN1400、H=8400	台	1
废热锅炉	DN1400/2000、L=6000	台	1
塔外换热器	DN600、H=7260	台	1
水冷器	DN600、H=7260	台	1
醇分离器	DN1400、H=4370	台	1
电炉	500KW	台	1
循环机	14m <sup>3</sup> /min	台	2

### 4. LDJW 均温型低压甲醇塔特点

(1) 气体在合成塔的触媒筐向并流连续移热，大幅度缩小触媒层的轴向温差，使之在目前铜系甲醇触媒活性温度范围较窄的情况下，增加触媒层整体活性，提高了甲醇合成率，并有利于延长使用寿命。

(2) 通过对生产数据进行计算机模拟处理，对触媒筐冷管结构进行优化设计，增强传热效果，及时移去甲醇合成反应热，防止触媒层超温，烧坏触媒，并减少副产物的生成。

(3) 测温管、引气管与盖板之间采用膨胀石墨密封，二者均可自由伸缩；同时冷管胆的上环管置于还原后触媒层上方空间。这些结构可靠地避免了冷管根部焊缝因温差应力被拉裂的弊病。

(4) 合成塔整体结构紧凑，触媒装量多，高压空间利用率达 75% 以上。

### 5. 触媒的还原

甲醇合塔内装南化研究院 C306 低压合成甲醇催化剂 12 吨。C306 甲醇触媒主要活性



成分是氧化铜。氧化铜需还原成单质铜才有催化活性，还原反应是强放热反应，如不能控制还原反应的速度，不能及时移走还原反应的反应热，还原好的单质铜晶体就会长大，比表面积减小，导致触媒活性降低。根据现场实际情况，为了保护好触媒的活性，决定采用低氢还原方案，预先制定了如下还原方案（见表2）。

表2 还原方案

2004年3月19日上午9时系统置换合格（ $O_2 \leq 0.2\%$ ）后电炉通电开始触媒的升温还原。触媒的还原按照预定方案进行，并根据出水量调节升温速率，必要时触媒层恒温。当触媒层温度升到75℃时开始出水。调节电炉，控制升温速率在5℃/h。在20日凌晨4时触媒热点温度升到175℃后恒温7小时，缩小床层轴向温差，出尽物理水，共出物理水505Kg。20日11时36分开始向系统配氢进行触媒还原。因无在线氢流量测量，而且补氢阀较大，在最初补氢时阀门一度开启过大，使触媒床层温度快速升到204℃。此时立即切断氢源，降低电炉功率，开冷气副线将触媒层温度压下。到14:30共出水186Kg，平均出水62Kg/h。当出水量持续减小后再微调补氢阀，由于氢源是从气柜经压缩机升压送来，氢气压力不稳，使出水速率有所波动，出水速率总体维持在40Kg/h左右。在22日8

阶段	时间 (h)		热点温度 (°C)	升温速率 (°C/h)	进塔气 H <sub>2</sub> %	压力 (MPa)	空速 (h <sup>-1</sup> )	出水量 (Kg/h)
	时数	累计						
升温阶段	I	2	2	室温~60	20~25	0.5		
	II	12	14	60~120	5	0.5		
	III	8	22	120~170	6	0.5		
恒温		2	24	170	0	0.5		
还原主期	I	15	39	170~190	2	~0.5	0.5	>1000 <35
	II	40	79	190~210	0.5~1	0.5~1.0	0.5	
	III	5	84	210~230	4	1~2	0.5	
恒温		2	86	230	0	8~25	0.5	
降温		1	87	230~220	10	0.5		
换气		2	89	220		5.0		

时35分，一台循环机出现故障，此时床层温度已经升到219℃，还原共出水2342.1Kg。为此切断氢源，调节电炉功率，维持触媒床层温度。在循环机故障修复后，继续升温还原。到23日凌晨1时，触媒床层底部温度升到230℃且连续两小时无出水，还原结束，共历时89个小时。表3是摘录的一组还原操作时触媒床层温度分布数据：

触媒还原共出水2443.8Kg，占触媒重量的20.36%。而触媒厂方提供的数据为出水总重量为触媒总重量的17%左右，约2000Kg。多出来的水主要来源有两个：一是从气



柜来的氢气带来了少量水汽，二是触媒还原过程中系统一直没有放空，同时触媒中的少量碳酸盐分解出来  $\text{CO}_2$  会在触媒具有活性的时候进行甲醇合成反应，生成的少量甲醇被计算在总出水量内。

触媒升温时，整个床层的温差无论轴向还是径向温差都非常小，均在  $2^\circ\text{C}$  范围内。在补氢还原时径向温差同样非常小，轴向温差也不超过  $10^\circ\text{C}$ ，热点位置随着还原的进行依次从上往下移动。充分体现了均温型甲醇塔的易操作、易控制，触媒还原彻底的特性（见表 3）。

表 3 还原时触媒床层温度分布数据摘录

时 间	触媒床层温度（1-6 南侧，7-12 北侧，对应点均为同平面）											
	1 (1.1m)	2 (2.2m)	3 (3.4m)	4 (4.6m)	5 (5.8m)	6 (7.0m)	7 (1.1m)	8 (2.2m)	9 (3.4m)	10 (4.6m)	11 (5.8m)	12 (7.0m)
3.20 11:00	171.8	171.8	172.1	172.3	171.6	170.9	171.7	171.9	172.9	172.8	171.4	171.1
3.20 12:00	185.0	202.7	188.7	188.3	188.1	180.4	188.5	200.7	187.6	187.6	181.3	180.6
3.21 11:00	188.0	190.7	191.7	199.4	203.2	197.0	189.1	192.1	193.1	200.6	201.8	196.3
3.21 12:00	186.1	188.7	189.6	195.8	202.9	195.9	187.4	190.3	191.2	197.5	201.4	195.7
3.22 11:00	204.8	203.0	201.4	201.4	201.1	200.4	204.4	202.1	202.1	202.1	200.8	201.3
3.22 12:00	172.4	181.6	190.8	195.3	195.4	194.6	173.2	182.3	190.5	194.7	194.9	193.5
3.23 1:00	239.9	234.6	236.0	235.2	234.3	233.5	237.8	233.0	234.9	234.1	232.6	231.7

## 6. 使用情况

邯郸新阳光 2 万吨甲醇工程自 3 月 23 日投产来，合成塔的各项指标都在设计范围内。因造气的限制，此时的负荷只是设计负荷的 75%，在新鲜气量  $\sim 5500\text{Nm}^3/\text{h}$ ，CO 含量 20~25%，惰性气含量 5~6% 的操作条件下，日产精甲醇 45 吨。表四是 4 月 12 日摘录一组的生产操作数据，触媒床层热点温度波动是因为原料气 CO 浓度波动。从表五可以看出，LDJW 均温型甲醇合成塔有比较宽的操作弹性，在较低的操作空速 ( $6000\text{Nm}^3/\text{m}^3\cdot\text{cat}\cdot\text{h}$ ) 下，LDJW 均温型甲醇合成塔平均平面温差  $< 5^\circ\text{C}$ ，轴向温差  $< 20^\circ\text{C}$ 。在增开一台循环机，新鲜气量增加到  $7000\text{Nm}^3/\text{h}$ ，操作空速  $9000\text{Nm}^3/\text{m}^3\cdot\text{cat}\cdot\text{h}$  条件下，触媒床层温度分布会更理想。此时触媒床层热点温度在合成塔的上部，在增加负荷增大



空速后，可以将床层底部的温度拉高，使整个床层的触媒都处在最佳活性温度范围内。

表 4 生产数据摘录（1 点和 7 点为气相温度）

时间	压力 MPa	塔压 差 (KPa)	触媒床层温度（1-6 南侧，7-12 北侧，对应点均为同平面）											进 塔 (°C)	出 塔 (°C)	新鲜 气 Nm <sup>3</sup> /h	循环 气 Nm <sup>3</sup> /h	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11					12
8:00	4.38	67	201	223	242	239	233	222	204	230	243	237	失灵	224	122	214	5267	39070
9:00	4.52	66	199	223	239	237	230	219	203	227	240	235	失灵	221	122	209	5996	40049
10:00	4.68	65	196	218	236	234	227	216	200	224	238	233	失灵	219	123	208	5857	41197
11:00	4.45	68	201	228	242	239	233	222	204	230	243	237	失灵	223	120	213	5473	39731
12:00	4.50	67	200	225	240	238	231	219	203	229	242	235	失灵	221	123	212	6158	40440
13:00	4.58	67	198	222	238	236	229	218	201	225	239	234	失灵	220	123	209	5317	40228
14:00	4.57	67	198	222	238	236	230	218	202	226	240	234	失灵	221	122	210	5193	40768
15:00	4.72	68	198	222	238	233	230	218	201	226	240	234	失灵	221	122	210	4653	40780