

# 林达大型低压甲醇合成塔在陕西渭河 20 万吨/年装置上的应用

范立明<sup>1</sup> 孙振江<sup>1</sup> 杨忠绪<sup>1</sup> 崔志杰<sup>2</sup> 周传华<sup>2</sup>

(1. 陕西渭河煤化工集团有限责任公司, 2. 杭州林达化工技术工程有限公司)

**摘要** 本文简要介绍了均温型甲醇合成塔在陕西渭河年产 20 万吨装置运行和考核情况, 运行实践表明林达 JW 均温型甲醇塔完全适用以水煤浆加压气化之躯合成气的工艺过程, 并具有较强的经济竞争能力。

**关键词** 均温型 甲醇合成 催化剂 升温还原 数学模型 模拟计算 校核

## 一、项目介绍

陕西渭河煤化工集团公司甲醇装置始建于 2003 年 7 月, 2006 年 5 月建成投产。装置采用 6.5Mpa 水煤浆加压气化技术生产以  $\text{CO}+\text{H}_2$  为主的合成气, 采用部分耐硫变换工艺及低温甲醇洗工艺制备甲醇合成所需要的合格工艺气, 甲醇合成为等压低压合成工艺, 甲醇精馏采用改进的节能型三塔双效精馏工艺, 精馏塔采用规整填料。甲醇合成塔采用杭州林达公司的 LDJW 型合成塔, 催化剂选用南化 NC307, 装填触媒 78.3t, 甲醇合成系统公称压力 5.0 Mpa。整个装置包括空分、气化、变换、净化、甲醇精馏、甲醇罐区等。

## 二、甲醇合成流程

从制气净化系统来的温度  $\sim 40^\circ\text{C}$ , 压力为 5.5~5.7MPa(G) 的原料气, 与来自循环气压缩机的循环气混合, 进中间换热器壳程与废热锅炉来的  $155^\circ\text{C}$  反应气换热升至  $100^\circ\text{C}$  左右后, 进甲醇合成塔, 经冷胆管吸收管外催化床中反应热进一步升温至反应所需温度后进入催化剂床层, 进行甲醇合成反应。

出合成塔气体温度  $250^\circ\text{C}$  左右, 进入废热锅炉副产蒸汽后, 经中间换热器管程加热入塔气并使自身进一步降温, 然后进入甲醇水冷器使反应气温度降至  $40^\circ\text{C}$ , 进入甲醇分离器。分离后的粗甲醇经闪蒸槽减压闪蒸后送甲醇精馏工段, 分离后的气体大部分经循环机提压后重新进入甲醇合成塔反应, 一小部分作为弛放气通过弛放气洗涤塔洗涤后后经弛放气压缩机加压后送往合成氨界区。流程框图见图 1。

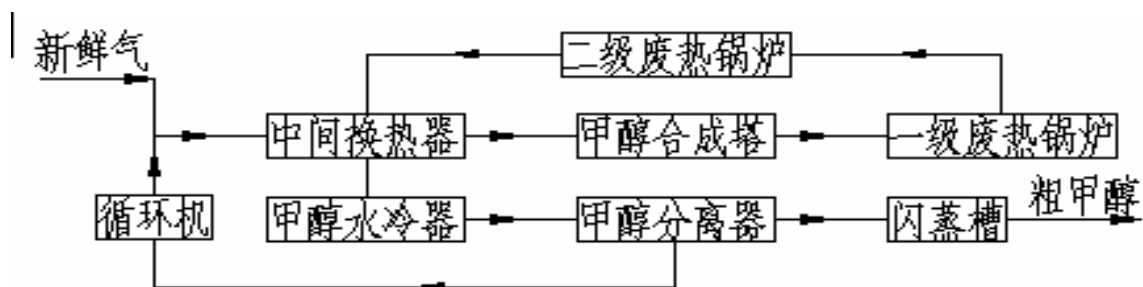


图 1 低压甲醇合成流程框图

### 三、甲醇合成主要设备

表 1 甲醇合成主要设备

设备名称	设备规格	台数
甲醇合成塔	φ 3000×14000, 催化剂: 46.5m <sup>3</sup>	1
开工加热器	φ 1200×28×5643	1
一级废热锅炉	φ 11488/ φ 2400×44/25×10399	1
二级废热锅炉	φ 11488/ φ 2400×44/25×11399	1
中间换热器	φ 1600×40×16008	1
甲醇水冷却器	φ 1600×56×13653	1
甲醇分离器	φ 2400×12×6520	1
闪蒸槽	φ 2400×16×7316	1
离心式循环气压缩机		1

### 四、均温型甲醇合成塔结构

均温型甲醇塔结构简图如下，合成塔由上下封头、壳体和内件、支撑架等组成。经塔外换热的合成气由进气口 1 进入合成塔，从顶部小封头进气管进塔内顶部分气管进入隔板分布到多根引气管 6，再进入上集气环 8 分布到下行冷管 10，先并流换热，再经下集气环 12 分布到上行冷管 9 上升与触媒层 17。冷管由多层集气环连接，保证气流分布均匀。冷胆下部由支撑架支承。下封头设有卸料口及锥形帽来保证触媒卸料操作。

陕西渭河 JW3000 均温型甲醇合成塔触媒层测温热电偶采用铠装热电偶，内设有 4 组共 28 个测温点，合理的测温点分布能够在生产过程中更好的监测触媒层温度分布情况，更加全面的掌握甲醇合成的反应情况。

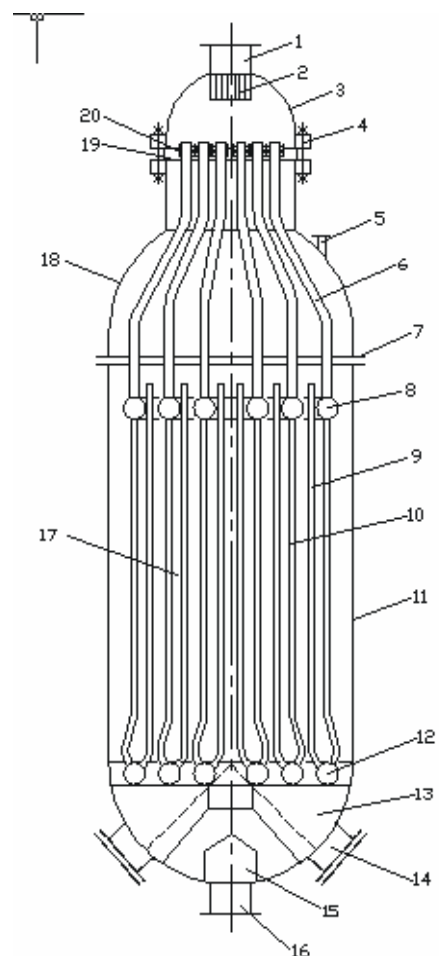
合成塔内件由杭州林达开发设计并加工制造，外壳有杭州林达与渭化集团联合开发。

### 五、催化剂的升温还原

升温还原的好坏将直接影响到催化剂的使用效果。升温还原基本原则是：严格控制水汽浓度不超过 3.0g/Nm<sup>3</sup>，尽量做到低温下多出水。由于水汽浓度测定存在一定的滞后性和误差，因此一般以小时出水量来控制升温还原速度。

甲醇合成催化剂的升温还原十分重要，为此渭河煤化工集团公司专门组织公司技术人员、催化剂厂家、林达公司开会讨论，并确定以下要求：

1. 甲醇合成触媒在 170℃ 开始配氢还原；



1-进气口, 2-分布器, 3-小封头, 4-小法兰  
5-测温口, 6-引气管, 7-大法兰, 8-上环管  
9-上行管, 10-下行管, 11-外筒, 12-下环管  
13-支承板, 14-卸料口, 15-锥形帽, 16-出气口  
17-触媒, 18-大封头, 19-隔板, 20-填料函

图1 甲醇反应器简图

- 2.每半小时放水一次，并称重；
- 3.根据催化剂升温还原对空速的要求，升温还原压力>1.0MPa；
- 4.触媒还原末期温度在 220~230℃；
- 5.把合成塔入口氢浓度、氢耗作为重要参考指标；
- 6.酒精擦拭测温内套管及测温热电偶，并经氮气吹干后回装；
- 7.触媒层温差控制：轴向<10℃，径向<5℃；
- 8.初期配氢出水量应<140Kg/h，之后出水控制<180Kg/h；
- 9.还原末期热点不超过 230℃；
- 10.升温还原末期控制氢含量在 25%左右，合成气置换时床层温度降至 220℃。

升温还原自 2006.5.5 20:00 开始至 2006.5.12 15:00 结束，累计耗时 163h。2006 年 5 月 12 日 23:00 甲醇系统导气，13 日 0:30 甲醇分离罐出现液位，生产出产品甲醇。升温还原过程中系统压力基本维持在~1.0MPa，循环量 75000Nm<sup>3</sup>/h。整个升温还原过程中触媒层温度分布均匀，平面温差<3℃，轴向温差<10℃，出水均匀，整个升温还原过程累计出水 13780.97Kg，180℃之前出水合计 12486.15Kg，占总出水量的 90.6%，做到了低温下多出水。升温还原数据摘录及触媒层温度分布数据见表 2、表 3：

**表 2 升温还原过程触媒层温度分布数据**

时 间	触媒层温度/℃						
	1	2	3	4	5	6	7
5.6 22:00	141.8	146.7	146.2	146.1	146.1	147.3	146.4
	140.2	143.9	144.5	144.5	142.9	143.8	143.8
	不准	145.3	145.4	143.2	146.0	145.7	145.2
	143.9	145.7	145.5	145.3	145.4	145.3	144.7
5.7 16:00	173.6	173.7	174.1	173.9	173.8	174.1	174.1
	170.0	172.8	173.5	173.9	174.1	174.1	174.2
	170.0	170.7	171.4	171.8	172.1	172.1	172.1
	169.9	173.4	173.9	174.1	174.3	174.4	174.3
5.10 10:00	178.4	188.3	189.1	188.8	188.7	188.8	188.7
	98.9	187.0	187.9	189.4	188.4	188.7	188.8
	184.9	185.0	185.9	186.4	187.3	186.9	186.7
	103.8	188.4	189.4	189.7	190.0	189.0	189.2
5.12 11:00	225.1	225.7	225.9	225.6	225.6	225.8	225.3
	221.8	223.7	224.4	224.8	224.8	225.4	225.3
	220.1	222.2	222.3	223.1	223.3	223.4	223.2
	223.5	225.4	225.8	226.2	226.2	226.5	226.1

**表 3 甲醇合成触媒升温还原数据摘录**

时间	塔入口压力 /MPa	热点温度 /℃	H <sub>2</sub> 含量/%		小时出水量 Kg/h
			塔入口	塔出口	
5.8 04:00	~1.00	176.6	0.47	0.1	291
5.8 16:00	~1.00	171.5	0.30	0.11	145.54
5.9 09:00	~1.00	171.1	0.33	0.1	168.6
5.10 00:00	~1.00	163	0.45	0.34	159.1
5.10 04:00	~1.00	172.7	3.38	3.28	143.6
5.10 21:00	~1.00	202.5	19.65	19.50	40.44
5.11 04:00	~1.00	219.8	20.33	20.30	36.9

## 六、甲醇合成塔运行情况及几点看法

### 6.1 生产运行中温度的控制和调节

甲醇合成操作中合成塔的温度控制调节十分重要。特别是对水煤浆制气 CO 浓度高，气质好，若控制不当温度会出现大幅波动。LDJW  $\phi$  3000 均温甲醇塔内件有 4 组测温，每组 7 个测温点。当工况正常时，温度稳定波动。

正常控制合成塔触媒床层温度的主要手段有：增减循环量；改变入塔气温度；调解入塔气体组成。其中以调节回路循环量最为便利和有效。

投料初期由于触媒活性很好，当原料气量特别是 CO 含量波动较大时，出现温度波动和偏温情况，催化剂局部温度低于触媒反应温度，出现垮温和偏温。触媒床层出现偏温时的四根测温轴的温度曲线出现分岔，我们通过减循环量或提高入塔气温度予以调节。我们认为，之所以出现偏温的状况，是由于当 CO 波动较大时，反应热因 CO 提高而增加，操作工为控制不超温，压低床温；加之也可能这时冷热气体混合不够均匀，造成部分催化剂低于活性温度范围，所以采用提高入塔气温度同时适当增大循环气量的办法，先使低温区温度提到触媒活性温度以上，最终整个床层四个测温轴的热点温度都达到 250℃ 左右，此时适当调节入塔气温度，将整个触媒床层的温度稳定 1 小时左右，调节床层温度到正常水平（热点 240℃ 左右）。整个处理过程大概用 2 小时左右。

通过这种办法处理触媒床层的偏温状况，可以避免因触媒床层的局部垮温而停车，减轻损失。虽然短时间内将触媒的热点温度提高，有损触媒的寿命，但减少了停车次数，对触媒却起到了保护作用。所以通过这种办法处理触媒的偏温是可行的。

### 6.2 在触媒使用的不同阶段，应适时调整原料气组分

在触媒的使用初期，由于触媒的活性很好，要适当降低原料气的有效组分。设计新鲜原料气中 CO 为 28%，CO<sub>2</sub> 为 3% 左右，我们在生产初期将 CO 控制在 24%，CO<sub>2</sub> 控制的 3% 左右，否则反应过于剧烈，床层温度难以控制。

另外，CO<sub>2</sub> 能有效的保护催化剂的活性中心，原料气中无 CO<sub>2</sub> 存在，会造成催化剂 Cu<sup>+</sup> 的丧失而失活。当原料气中含量低于 1% 时，为催化剂的活性不稳定区，运转中的催化剂活性会不断下降，甚至失活。其原因是在 H<sub>2</sub> 和 CO 气氛下，Cu<sup>+</sup> 活性中心易被还原成 Cu<sup>0</sup> 而失去活性。当原料气中 CO<sub>2</sub> 含量从 1% 到 5% 范围内，甲醇的时空收率随 CO<sub>2</sub> 的增加而上升，其原因是由于过程中少量逆反应或 CO<sub>2</sub> 合成甲醇的反应进行后，使催化剂出现 M-OH 中心，促进 CO 不单循甲酰基途径合成甲醇，还可以从甲酸基途径合成甲醇。

2007 年 2 月，由于低温甲醇洗工况紊乱，新鲜原料气中的 CO<sub>2</sub> 最低降到 0.1% 左右，触媒床层的热点温度从第三层下移到第六层，合成塔压差从平时的 0.19Mpa 上升到 0.24Mpa，工况的正常运行难以维持，几乎导致甲醇合成停车，待原料气中的 CO<sub>2</sub> 缓慢回升后，甲醇合成工况逐步平稳。

### 6.3 水冷却器及甲醇分离罐除蜡

2007 年 5 月，设备停车大检修，我们对甲醇装置的水冷却器及甲醇分离罐进行了除蜡工作。从水冷却器的导淋通入低压蒸汽，对水冷却器进行了暖管，最终水冷却器后温度达到了 85℃ 左右，持续时间 24 小时。打开甲醇分离罐人孔，容器底部有石蜡聚集，清理结束后石蜡总计有 30kg 左右。和相同生产能力、同样型号催化剂的甲醇装置（选用管壳式合成塔）的除蜡量（收集石蜡 1000kg）相比，明显结蜡要少的多，说明本甲醇合成塔的结构及设计空速有利于大幅减少甲醇合成反应中石蜡的生成。

### 6.4 甲醇装置 72 小时性能考核

装置性能考核试验自 4 月 10 日开始，4 月 16 日结束。其中 4 月 14-16 日新鲜气量在 63000m<sup>3</sup>/h 左

右，组分基本如下：CO：26.5%、CO<sub>2</sub>：4.0%、H<sub>2</sub>：69.0%，精甲醇产量分别为 646.2t、635.0t、593.4t。

触媒床层热点温度 253.8℃，平面平均温差 7℃，轴向平均温差 13.5℃，合成塔压差在 0.21Mpa 左右。计算出 CO 的单程转化率高达 74.0%，CO<sub>2</sub> 的单程转换率为 52.2%。

72 小时性能考核的产量还未达到 100%满负荷，笔者认为主要原因有以下几个方面：

a. 新鲜气量未达到设计满负荷值。

b. 新鲜气中 CO 比设计值低 1%，从而因 H<sub>2</sub> 过量导致弛放气量比设计值偏大。

c. 弛放气压缩机没有负荷调节能力，操作工没有高负荷的运行经验，在性能考核期间出现了工况波动导致系统降负荷，待工况稳定后才重新把负荷加上来。

## 七、总结

7.1 从甲醇塔开车投产及运行情况看出：①催化剂升温还原温差小，几乎为等温还原，出水均匀平稳；②投运后，进甲醇塔合成气温度 90℃多，热点温度在 230℃就能稳定操作，CO 转化率高；③合成塔装填系数大，同等生产能力管壳式塔直径需 4 米。

7.2 渭化运行和考核表明，林达 JW 均温塔可完全适用于水煤浆加压气化制取合成气的大型甲醇装置。醇净值高，出塔甲醇浓度达 6%左右，CO 总转化率达 98.8%，单程转化率达 70%左右。

7.3 陕西渭化投运的甲醇合成塔为林达第二套大型化甲醇塔，在生产过程中显示出触媒层温差小、操作控制容易、生产弹性较大等特点，充分证明了林达大型甲醇合成塔具有较高的技术水平。

7.4 合成回路工艺设计存在优化的可能，以使操作调节更为方便。

表 7 粗甲醇产品质量分析报告

分析项目	H <sub>2</sub> O (%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ppm)	KMNO <sub>4</sub> (min)	酸的质量分数 (%)	羰基化合物 (%)	色度 (铂-钴色号)
粗甲醇	3.97	262	40	0.02	0.0009	5

表 8 甲醇的气体组分及单程转化率统计表

时间	位号	N <sub>2</sub> (mol%)	CO (mol%)	CH <sub>4</sub> (mol%)	CO <sub>2</sub> (mol%)	H <sub>2</sub> (mol%)	CO/CO <sub>2</sub> 转化率%
1: 00	A2702	8.08	1.58	1.17	0.79	88.38	74.2/48.4
	A2703	7.38	8.41	1.09	1.68	81.44	
3: 00	A2702	6.95	1.40	0.97	0.66	90.02	78.8/55.2
	A2703	6.65	7.92	0.96	1.56	82.91	
5: 00	A2702	6.87	1.45	0.89	0.68	90.11	61.5/47.4
	A2703	6.06	4.79	0.84	1.47	86.84	
7: 00	A2702	7.02	1.52	0.91	0.67	88.98	工况异常
	A2703	7.02	1.82	0.84	1.46	88.68	
9: 00	A2702	7.16	1.42	0.93	0.77	89.72	76.0/53.0
	A2703	6.67	7.72	0.89	1.79	82.93	
11: 00	A2702	7.80	1.60	1.05	0.82	88.73	74.9/50.6
	A2703	7.22	8.39	0.98	1.81	81.61	
13: 00	A2702	7.80	1.75	1.05	0.82	88.58	75/46
	A2703	7.31	8.77	0.92	1.61	82.11	
15: 00	A2702	8.01	1.74	1.13	0.58	88.34	77.1/63.3
	A2703	7.65	9.05	1.09	1.72	80.49	
17: 00	A2702	8.14	1.77	1.15	0.70	88.24	74.8/53.4
	A2703	7.62	8.83	1.09	1.63	80.83	

注：A2702 代表出塔工艺气，A2703 代表入塔工艺气。