

林达大型低压甲醇合成塔 在内蒙古天野 20 万吨/年装置上的应用

崔志杰¹ 李俊² 冯再南¹ 姚泽龙¹

(1.杭州林达化工技术工程有限公司, 2. 内蒙天野化工集团有限公司)

摘要 本文简要介绍了具有我国自主知识产权、第一套大型化的均温型甲醇塔在内蒙古天野开车及初步运行情况, 充分显示其催化剂床层测温点多、温度分布均匀、运行稳定等特点。

关键词 均温型 甲醇合成 甲醇生产 甲醇催化剂 催化剂升温还原

1 项目背景

由于近几年原油价格持续上涨, 内蒙天野化工有限责任公司决定将氨合成原料由油改为天然气, 同时联产 200kt/a 甲醇, 项目由五环工程公司设计。在甲醇合成技术选择上, 公司通过对国内外现有几种技术的考察和比较分析, 最终选定杭州林达公司这一具有国内自主知识产权、且性价比高的均温型低压甲醇合成技术。甲醇合成塔直径 3 米, 触媒装填量 47m³, 合成压力 7.8MPa。

2 甲醇合成流程

转化气与甲醇循环气经联合压缩机提压至 7.9MPa, 经入塔气预热器提温至 150℃左右, 进入甲醇合成塔冷管内与管外反应

气进一步换热升温至 240℃左右, 然后出冷管进入管外触媒层反应, 出合成塔气体温度 250℃左右, 进入废热锅炉副产蒸汽后, 经入塔气预热器管程加热入塔气并使自身进一步降温, 然后依次进入脱盐水预热器、甲醇水冷器使反应气温度降至 40℃, 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去氢回收。流程框图见图 1。

3 甲醇合成主要设备

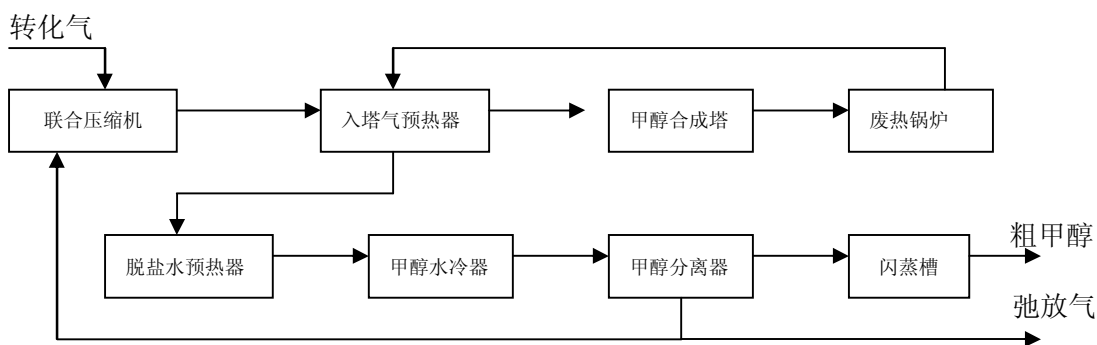


图 1 低压甲醇合成流程框图

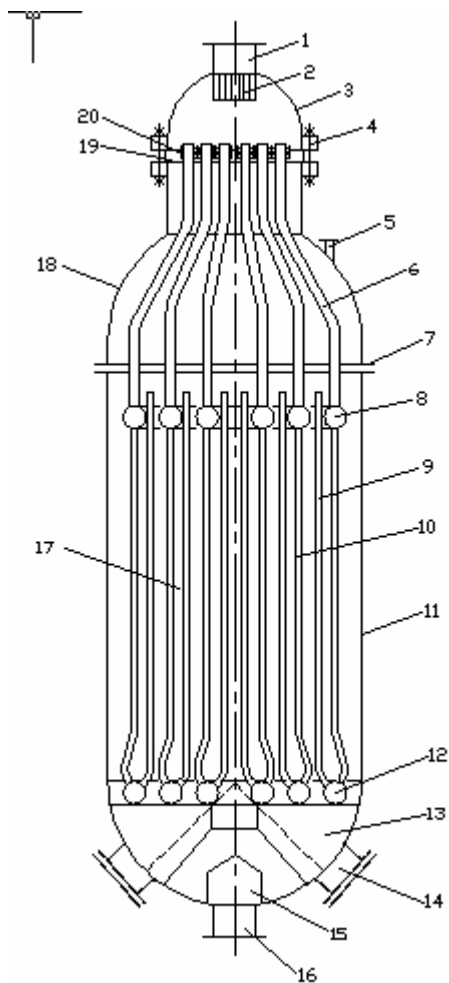
表 1 甲醇合成主要设备

| 设备名称 | 设备规格 | 台数 |
|--------|-------------------------------------|----|
| 甲醇合成塔 | φ 3000×14070, 催化剂: 47m ³ | 1 |
| 开工加热器 | φ 1000×4500 | 1 |
| 废热锅炉 | φ 1400/2400 | 1 |
| 入塔气预热器 | φ 1600×14000 | 1 |
| 脱盐水预热器 | φ 1300×6000 | 1 |
| 甲醇水冷器 | φ 1400×7500 | 1 |
| 闪蒸槽 | φ 2000×7400 | 1 |

4 均温型甲醇合成塔结构

均温型甲醇塔结构简图如下, 入塔气由进气口 1 进入合成塔, 通过引气管 6 使气体均匀分配到各环管 8, 此结构可保证塔内气体径向均匀分布。然后气体进入下行冷管 10 与触媒层反应气体并流换热升温, 再进入上行冷管 9 进一步与触媒层反应气体逆流换热升温, 气体温度达到催化剂活性温度后进入触媒层 17 进行甲醇合成反应, 反应后气体由出气口 16 出甲醇合成塔。

图 1 甲醇反应器简图



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

内蒙天野 JW3000 均温型甲醇合成塔内设有 4 组共 28 个测温点，这在内径 3 米、触媒床层高 7 米多的其他合成反应器中所少见。较多且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，对甲醇合成反应情况的掌握更加全面。

触媒层测温热电偶 TE-01409-1~7、TE-01409-8~14、TE-01409-15~21、TE-01409-22~28 均为 7 点式铠装热电偶，各点深度如下（以测温内套管法兰端面为零点）：

TE-01409-1/8: 1800mm; TE-01409-2/9: 3300mm ; TE-01409-3/10 : 4500mm ;

TE-01409-4/11: 5700mm; TE-01409-5/12: 6900mm ; TE-01409-6/13 : 8100mm ; TE-01409-7/14: 9300mm.

TE-01409-15/22 : 2070mm ; TE-01409-16/23: 3570mm; TE-01409-17/24: 4770mm ; TE-01409-18/25 : 5970mm ; TE-01409-19/26: 7170mm; TE-01409-20/27: 8370mm; TE-01409-21/28: 9570mm.

5 催化剂的升温还原

甲醇合成催化剂选用四川天一科技股份有限公司 XNC-98 低压甲醇催化剂，装填量 74.05t。

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 $3.0\text{g}/\text{Nm}^3$ ，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，因此一般将水汽浓度折成出水量以控制升温还原速度。低温出水有利于更好的发挥催化剂活性。

甲醇合成催化剂的升温还原十分重要，为此天野公司甲醇车间专门组织催化剂厂家、林达公司及车间技术人员开会讨论，并确定以下要求：

1. 甲醇合成触媒在 140°C 开始配氢还原；
2. 还原前，测试配氢管线流量计 FI01412 的准确性，并分析合成塔出口氢含量，要求氢含量 $<0.2\%$ ，采用间断配氢方式；
3. 每半小时一次放水，并称量；
4. 根据联合压缩机特点，升温还原压力确定在 1.2MPa ；
5. 触媒还原末期温度在 $220\sim 230^\circ\text{C}$ ；
6. 把合成塔入口氢浓度、氢耗作为重要参考指标；
7. 酒精擦拭测温内套管及测温热电偶，并经氮气吹干后回装；
8. 触媒层温差控制：轴向 $<10^\circ\text{C}$ ，径向 $<5^\circ\text{C}$ ；
9. 小时出水量应 $<150\text{Kg}$ ，水汽浓度 $<3\text{g}/\text{Nm}^3$ ；
10. 合成塔塔壁温差 $<60^\circ\text{C}$ ，还原末期热点不超过 235°C 。
11. 升温还原末期控制氢含量在 20% 左右，合成气置换时床层温度降至 210°C ；

升温还原自 2005.12.1 17: 00 开始至 2005.12.6 07: 00 结束，累计耗时 110h。

升温还原过程中系统压力基本维持在 1.2~1.4MPa，循环量 55000~60000Nm³/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 14076.5Kg，180℃之前出水合计 12341.5Kg，占总出水量的 88.31%，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 |
| 12.2 16:00 | 129.2 | 91.7 | 140.2 | 139.2 | 139.4 | 139.1 | 138.2 |
| | 108.7 | 140.1 | 140.7 | 141.1 | 140.2 | 140 | 159.2 |
| | 117.6 | 108.6 | 141.2 | 141.5 | 141.4 | 141.8 | 141.1 |
| | 125.2 | 137.9 | 141.1 | 141.5 | 141.5 | 141.9 | 142.4 |
| 12.3 23:00 | 152.3 | 165.4 | 167.8 | 166.2 | 165.7 | 165 | 164 |
| | 125.8 | 167.4 | 170.2 | 169.4 | 167.6 | 166.9 | 189.7 |
| | 134.7 | 167.6 | 170.1 | 168.9 | 168.6 | 168.9 | 167.9 |
| | 165.6 | 167.2 | 170.6 | 168.3 | 169.3 | 168.9 | 171 |
| 12.5 07:00 | 170.5 | 172.2 | 173 | 172.3 | 172.9 | 173.2 | 176.3 |
| | 153 | 173.2 | 173.9 | 174.4 | 173.5 | 173.6 | 215.5 |
| | 171 | 173.8 | 174.5 | 173.9 | 174.4 | 175.3 | 175.8 |
| | 172.2 | 175.1 | 174.7 | 178.2 | 175.5 | 175.2 | 176.1 |
| 12.6 07:00 | 220.6 | 219.6 | 224.9 | 224 | 224.9 | 224.1 | 192.9 |
| | 224.4 | 227.5 | 228.1 | 228.3 | 227.2 | 228.9 | 258.6 |
| | 223.8 | 227.1 | 229 | 228.2 | 229.5 | 228.6 | 228.6 |
| | 225.2 | 229 | 228.9 | 229.6 | 229.8 | 229.8 | 230.8 |

表 3 甲醇合成触媒升温还原数据摘录

| 时间 | 塔入口压力/MPa | 塔入口温度/℃ | 塔出口温度/℃ | 热点温度/℃ | H ₂ 含量/% | | 小时出水量 Kg/h |
|------------|-----------|---------|---------|--------|---------------------|-------|------------|
| | | | | | 塔入口 | 塔出口 | |
| 12.3 01:00 | 1.46 | 153.2 | 147.0 | 149.0 | 0.26 | 0.016 | 94 |
| 12.3 06:00 | 1.40 | 160.7 | 159.4 | 162.2 | 0.23 | 0 | 70.5 |
| 12.3 11:00 | 1.38 | 163.2 | 162.5 | 167.2 | 0.20 | 0 | 141 |
| 12.3 16:00 | 1.38 | 167.2 | 166.3 | 170.9 | 0.19 | 0 | 117.5 |
| 12.3 21:00 | 1.40 | 168.1 | 166.3 | 170.2 | 0.31 | 0 | 141 |
| 12.4 02:00 | 1.40 | 163.2 | 167.1 | 171.5 | 0.32 | 0 | 164.5 |
| 12.4 07:00 | 1.41 | 164.1 | 166.2 | 170.5 | 0.32 | 0 | 141 |
| 12.4 12:00 | 1.41 | 164.5 | 172.2 | 181.5 | 0.25 | 0 | 117.5 |
| 12.4 17:00 | 1.41 | 169.1 | 171.5 | 174.8 | 0.36 | 0 | 141 |
| 12.4 22:00 | 1.40 | 169.8 | 172.8 | 175.5 | 0.33 | 0 | 117.5 |
| 12.5 03:00 | 1.38 | 169.9 | 175.1 | 177.5 | 0.44 | 0 | 188 |
| 12.5 08:00 | 1.40 | 179.1 | 182.7 | 178.5 | 0.45 | 0 | 188 |
| 12.5 13:00 | 1.39 | 175.2 | 189.5 | 186.7 | 0.89 | 0.58 | 164.5 |
| 12.5 18:00 | 1.40 | 212.6 | 203.3 | 205.7 | 3.95 | 3.94 | 117.5 |
| 12.5 23:00 | 1.40 | 226.0 | 220.0 | 222.3 | 7.94 | 7.66 | 94 |
| 12.6 01:00 | 1.33 | 230.5 | 225.3 | 227.8 | 13.50 | 13.01 | 70.5 |
| 12.6 07:00 | 1.31 | 231.9 | 228.4 | 230.9 | 13.13 | 12.66 | 23.5 |

6 甲醇合成塔运行情况及几点看法

甲醇合成系统于 2005-12-7 转入轻负荷生产阶段，由于受天然气量不足制约，生产负荷尚未加满，甲醇目前日产约 650t。2006-1-1 的生产数据见表 4、表 5。

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，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需 4 米。内蒙天野投运的甲醇合成塔为林达首套大型化甲醇塔，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。

表 4 内蒙天野 φ3000 甲醇合成生产数据摘录 (2006.1.1)

| 时间 | 触媒层温度/℃ | | | | | | | 塔入口温度 | 塔出口温度 | 塔入口压力 Mpa | 塔压差 /Mpa | 入塔气量/Nm ³ | 粗甲醇产量 t/h |
|-------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-------|-----------|----------|----------------------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | | | | |
| 13:00 | 223 | 224 | 223 | 222 | 218 | 215 | 212 | 152.6 | 214.2 | 5.27 | 0.096 | 358628 | 34.3 |
| | 227 | 226 | 230 | 228 | 222 | 218 | 235 | | | | | | |
| | 223 | 222 | 227 | 228 | 224 | 229 | 217 | | | | | | |
| | 225 | 220 | 221 | 214 | 224 | 216 | 223 | | | | | | |
| 17:00 | 222 | 222 | 221 | 221 | 217 | 214 | 210 | 152.4 | 215 | 5.27 | 0.098 | 360728 | 31.03 |
| | 225 | 224 | 229 | 227 | 221 | 218 | 243 | | | | | | |
| | 222 | 221 | 225 | 218 | 223 | 220 | 216 | | | | | | |
| | 224 | 226 | 226 | 213 | 220 | 216 | 222 | | | | | | |
| 19:00 | 224 | 225 | 224 | 223 | 219 | 215 | 212 | 152 | 215.3 | 5.288 | 0.1 | 362541 | 30.6 |
| | 227 | 227 | 231 | 229 | 223 | 219 | 245 | | | | | | |
| | 224 | 223 | 229 | 221 | 224 | 222 | 218 | | | | | | |
| | 225 | 228 | 229 | 215 | 222 | 217 | 225 | | | | | | |

表 5 内蒙天野 φ3000 甲醇合成生产数据摘录 (2006.1.1)

| 时间 | 触媒层温度/℃ | | | | | | | 塔入口温度 | 塔出口温度 | 塔入口压力 Mpa | 塔压差 /Mpa | 入塔气量/Nm ³ | 粗甲醇产量 t/h |
|-------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-------|-----------|----------|----------------------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | | | | |
| 5:00 | 224 | 225 | 223 | 220 | 216 | 213 | 213 | 153.8 | 215.6 | 5.29 | 0.1001 | 360317 | 29.17 |
| | 227 | 227 | 231 | 228 | 223 | 219 | 246 | | | | | | |
| | 224 | 223 | 228 | 221 | 224 | 222 | 217 | | | | | | |
| | 225 | 228 | 229 | 215 | 222 | 217 | 224 | | | | | | |
| 11:00 | 222 | 223 | 222 | 222 | 218 | 214 | 212 | 150.9 | 213.9 | 5.281 | 0.098 | 360129 | 33 |
| | 226 | 225 | 230 | 227 | 222 | 218 | 242 | | | | | | |
| | 223 | 221 | 226 | 219 | 223 | 221 | 216 | | | | | | |
| | 224 | 226 | 227 | 214 | 220 | 216 | 223 | | | | | | |