

林达均温大型低压甲醇合成塔及数学模型

在内蒙古天野 20 万吨/年装置上的应用

楼韧¹ 韩秋² 张志功² 崔志杰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)

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考核情况，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。林达公司利用自行开发的数学模型和模拟软件对考核数据进行了校核，计算结果与实际数据高度吻合，证明该模型完全可用于大型甲醇反应器的设计和优化。

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

1 项目背景

20 世纪 90 年代，内蒙古天野化工集团在以减压渣油为原料的大型合成氨装置中引进代表国际技术水平的 Shell 气化工工艺流程，形成年产 30 万 t 合成氨及年产成品颗粒尿素 52 万 t 的生产规模。由于近几年原油价格持续上涨，天野集团引进以天然气代替渣油为原料的新的生产线，将氨合成原料由油改为天然气，同时联产 200kt/a 甲醇，项目由五环科技股份公司设计。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。

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 160℃后，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℃，然后出冷管进入管外触媒层反应，出合成塔气体温度~250℃，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。流程示意图见图 1。

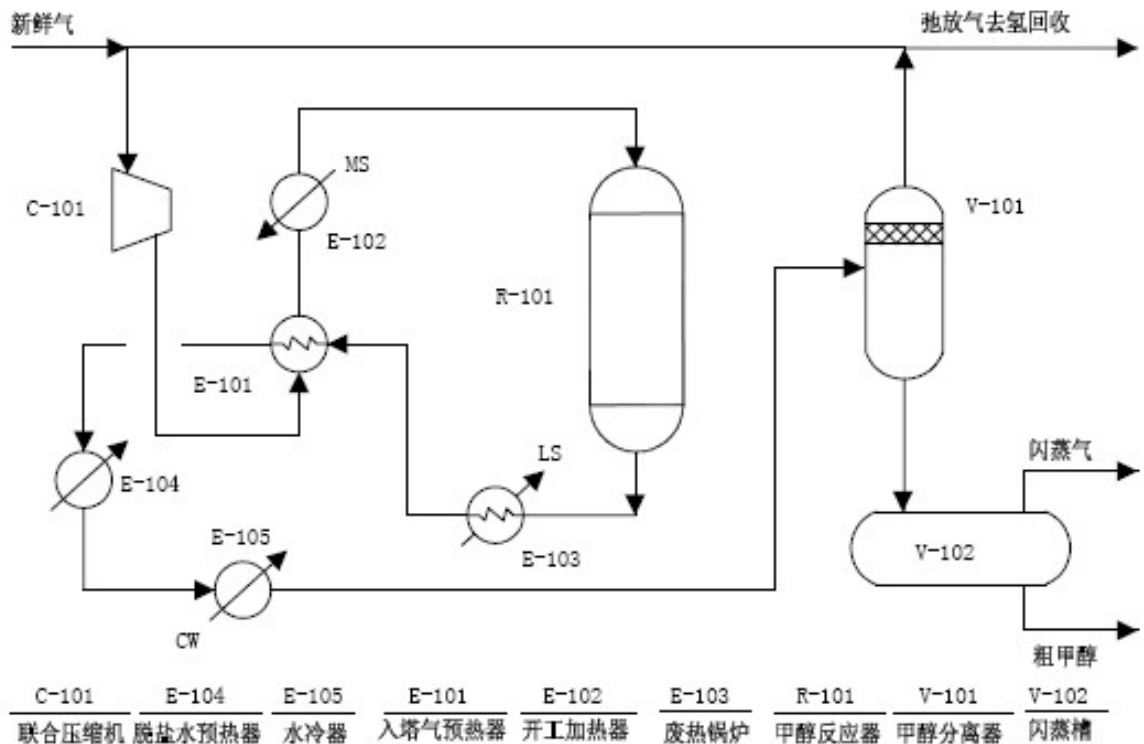


图 1 低压甲醇合成流程示意图

3 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 3000×14070, 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
甲醇分离器	Φ 2200×6330	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图 2，入塔气由气体进口 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 进行甲醇反应，反应后气体由 16 出甲醇合成塔。

内蒙天野 JW3000 均温型甲醇合成塔内设有 4 组共 28 个测温点，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。

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 3.0g/Nm³，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受到天野公司甲醇车间的高度重视，为此专门组织催化剂厂家、林达公司及车间技术人员开会讨论，并达成如下共识：

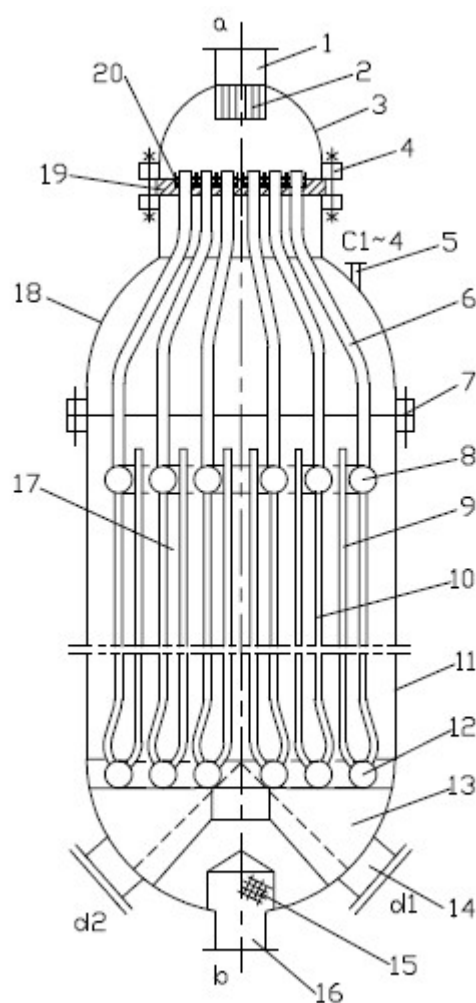


图2 均温型甲醇合成塔简图

1. 甲醇合成触媒在 140℃ 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；
3. 氢含量要求 < 0.2%，采用间断配氢方式；
4. 每半小时一次放水，并称量
5. 根据联合压缩机特点，升温还原压力确定在 1.2MPa；
6. 触媒还原末期温度在 220~230℃；
7. 把合成塔入口氢浓度、氢耗作为重要参考指标；
8. 触媒层温差控制：轴向 < 10℃，径向 < 5℃；
9. 小时出水量应 < 150Kg，水汽浓度 < 3g/Nm³；
10. 酒精擦拭触媒床层温度仪表，并经氮气吹扫后回装；
11. 升温还原末期近制氢含量在 10% 左右，合成气置换时床层温度降至 210℃；
12. 合成塔塔壁温差 < 60℃，还原末期热点不超过 235℃。

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比较均匀，平面温差 < 3℃，轴向温差 < 10℃，出水比较均匀，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%，基本上做到了低温下多出水。升温还原触媒层温度分布数据见表 2。

表 2 升温还原过程触媒层温度分布数据

时间	触媒层温度 / °C						
	1	2	3	4	5	6	7
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 ¹
	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 ¹
	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 ¹
	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

注 1：个别点偏差较大且明显不合理，应为测温误差引起。

6 甲醇合成塔考核情况

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，生产负荷一直维持在 60% 左右，2006 年 7 月中旬，厂方创造条件对全系统进行了考核，甲醇合成工段考核数据整理如下。

6.1 操作运行主要参数和指标（表 3）

项目		设计值	实际值
操作压力	MPa	7.9	6.6
转化气流量	Nm ³ /h	75900	~75600
转化气成分 mol%	H ₂	66.10	64.42
	CO	17.30	13.36
	CO ₂	12.40	14.20
	CH ₄	3.90	3.92
	N ₂	-	0.3
入塔气流量	Nm ³ /h	490000	~413000
平面温差	°C	<10	<10
轴向温差	°C	<20	<15
精醇产量	吨/日	670	650

目前在操作压力、原料气量、原料气中 CO 含量、入塔气量均低于设计要求的情况下日产精甲醇 650 吨，已达到年产 20 万吨能力，如条件能满足设计值要求，产量完全可超过设计值。

6.2 触媒层温度分布

合成塔内径 $\Phi 3000$ ，触媒层高度约 7600mm，在不同半径处布置了四组共 28 个测温点，考核时测温数据如下（单位°C）：（表 4）

床深	触媒层				平面温差
↓	246.9	245.9	250.7	246.2	4.8
	243.9	242.4	246.9	237.2	4.5
	失效	242.7	252.8	243.7	10.1
	245.6	237.4	250.0	245.3	4.7
	248.9	251.6	246.3	247.2	5.3
	247.9	254.7	248.6	250.2	6.8
	247.5	252.8	246.9	243.8	9.0
	轴向温差	2.0	12.3	5.9	6.5

分析上述温度分布数据，其中打上删除线部分的测温点温度既低于上部又低于下部，显然不合理，应为测温误差引起，根据其他所有数据得到最大平面温差 10.1°C，平均平面温差 6.5°C，最大轴向温差 12.3°C，平均轴向温差 6.7°C，指标均优于设计值。

6.3 天然气消耗

现摘录 7 月 16 日三个班次天然气和产量数据（表 5）

班次	原料天然气	燃料天然气	精醇	天然气单耗
	Nm ³	Nm ³	吨	m ³ /吨精醇
1	146541.5	70311	218.78	991.2
2	146897	69599.5	214.5	1009
3	146030.5	70302.5	217.84	993.08

上述数据表明日产精甲醇 651 吨，吨醇天然气消耗（含燃料天然气）为 998M³，符合设计值，待转化气成分进一步优化后，气耗还可进一步降低。

7 数学模型在大型甲醇装置中的校核验证

7.1 数学模型及模拟软件介绍

现代工业反应器已越来越多的运用计算机模拟手段进行前期开发和实际设计工作，林达公司至 1999 年起一直把开发反应器数学模型及模拟软件作为研发工作重点，目前完成的反应器模拟软件—Reactor Designer 中包含了 JW 气冷、JW 立式水冷、JW 卧式水冷、管壳式、冷激式、联合式等多种甲醇反应器及甲醇脱水制二甲醚和甲胺反应器等计算模块。

JW 甲醇反应器计算模块的模拟效果在哈气化等 8 套已投产的 10 万吨以下装置中已得到验证，同时已为陕西渭化、内蒙天野、大连大化、云南云维、陕西榆林、山西天浩等多套 10~30 万吨甲醇项目的反应器设计提供了最终参数。天野 $\Phi 3000$ 塔是第一套投运的年产 20 万吨大型均温型甲醇塔，用实际数据对数学模型进行校核是非常有必要的，我们可通过二者的偏差来分析并校正数学模型在大型装置设计中的计算结果，避免工业放大效应带来的不利影响，使之适用于大型乃至超大型甲醇反应器的模拟计算。

7.2 数学模拟与校核结果

根据现场传回的参数，我们摘录了 7 月 16 日具有代表性的实际操作数据及该塔的结构参数输入计算模型，进行实际与模拟的对比，见下表 6（表中上部数据为输入参数，下部深色区块为计算对比数据）：

项目	单位	实际值	模拟值
入塔压力	MPa	6.60	6.60
转化气流量	Nm ³ /h	75600	75600
转化气成分	H ₂	64.42	64.42
	CO	13.36	13.36
	CO ₂	14.2	14.2
	CH ₄	3.92	3.92
	N ₂	0.30	0.3
富氢气流量	Nm ³ /h	7675	7675
富氢气成分	H ₂	90.01	90.01
	CO	0.34	0.34
	CO ₂	8.28	8.28
	CH ₄	1.12	1.12
	N ₂	0.25	0.25
入塔气流量	Nm ³ /h	413000 ¹	413000
入塔气成分	H ₂	64.85	65.45
	CO	5.29	5.32
	CO ₂	11.17	11.19
	CH ₄	17.51	16.32
	N ₂	1.16	1.15
出塔压力	MPa	6.39	6.45
入塔温度	°C	136.8	138.3
出塔温度		250.8	247.9
进/出塔醇含量	mol%	未分析	0.45/5.65
弛放气流量	Nm ³ /h	15015	15866
精醇产量 ²	t/d	650	658

注：1.厂方提供的“入塔气流量”为 496000，但这是根据循环压缩机在入口设计压力（7.3MPa）

下计算，而目前入口压力仅为（6.3MPa）左右，实际气量显然没有那么大，否则系统的温度/产量/气量三者将无法平衡，表中数据“413000”系根据压力校正后得到的修正值；

2. “精醇产量”中“实际值”为实际甲醇产量，“模拟值”为粗甲醇中净醇流量，未计入精馏损失，“实际值”与“模拟值”应更为接近些。

附表 7 为详细计算输出报告，其中加深部分区块为主要校核点。

7.3 模拟结果分析

从计算结果可以看出，模拟值和实际值非常接近，计算结果中的进出塔温差小于操作值 4℃，说明实际生成的反应热要更大一些，转化率也稍高，这与计算的弛放气流量略大于实际值也是吻合的，说明实际表现的催化剂活性还略高于模拟值。而计算甲醇产量略高于实际值主要是计算中未计精馏损失的关系。

计算中选用的是 XNC-98 的宏观动力学数据，校核计算中只需对活性进行很小程度的校正即可与实际值吻合，这说明 XNC-98 的宏观动力学模型可信度较高，在触媒使用温度相对较低的动力学控制区完全可用于模拟计算。

计算反应速率时一般需计入随着操作时间的增加而引起的触媒活性衰退因素，虽然内蒙天野装置已投产半年多，但计算中反馈得到的时间因子却仅为 30 天，分析其原因，一方面是 JW 塔的均温性能使升温还原过程中温度控制一直平稳均温，触媒还原彻底，低温活性得到充分保留，而生产时的均温性也保证了触媒活性得到充分发挥；另一方面是因为装置运行半年中负荷一直较低，期间因压缩机维修等问题降低了开工率，触媒活性衰退慢；同时也说明了国内的催化剂水平和净化技术等在地不断地进步，我们也将根据计算结果对相关算法进行修正。

7.4 核算设计满负荷工况

根据经过校核后的模型参数，重新对设计工况进行模拟，结果如下（表 8）：

项目	单位	模拟值
入塔压力	MPa	7.80
转化气流量	Nm ³ /h	75900
转化气成分	H ₂	66.10
	CO	17.30
	CO ₂	12.40
	CH ₄	3.90
入塔气流量	Nm ³ /h	490000
入塔气成分	H ₂	65.11
	CO	5.64
	CO ₂	9.27
	CH ₄	19.45
弛放气流量	Nm ³ /h	12978
精醇产量	t/d	719（未计精馏损失）

当气量、压力、气体组成等条件满足设计要求后，实际精甲醇产量可达到 710 吨/日以上。

8. 结语

内蒙天野投运的甲醇合成塔为投产的林达首套大型化甲醇塔，从甲醇塔开车投产及运行情况显示出触媒层温差小、有效气转化率高，催化剂活性发挥好，操作控制容易、生产弹性较大，触媒装填系数大等优点，充分证明了林达开发的大型均温甲醇合成塔技术无论从软硬件方面都具备了较强的水平，完全适用于大型甲醇合成装置。

表 7.计算模拟输出报表（深色数据为主要校核点）

内蒙天野 20 万吨/年 JW 气冷型 数据校核
触媒层温度及甲醇浓度分布报告

动力学: XNC-98

2006-7-18

综合报告

序号	床深	甲醇浓度	T 中心管	T 下行管	T 上行管	T 触媒层	rc
1	0	0.45	-	138.32	246.00	246.00	-
2	0.38	0.85	-	145.35	245.88	248.38	-
3	0.76	1.22	-	152.23	245.57	249.62	-
4	1.52	1.88	-	164.79	244.56	251.18	-
5	2.28	2.48	-	175.83	243.14	251.84	-
6	3.04	3.02	-	185.48	241.33	252.07	-
7	3.95	3.63	-	195.44	238.65	252.07	-
8	4.86	4.19	-	203.83	235.37	251.62	-
9	5.78	4.71	-	210.86	231.44	250.77	-
10	6.69	5.19	-	216.67	226.80	249.53	-
11	7.6	5.65	-	221.39	221.38	247.87	-

气体组成流量报告

类别	H2	N2	CH4	CO	CO2	H2O	CH3OH	气体流量
转化气	66.873	0.300	4.075	14.763	13.889	0.1	-	75600.0
富氢气	90.010	0.250	1.120	0.340	8.280	-	-	7675.0
原料气	68.942	0.263	3.891	13.406	13.401	0.099	0.000	83275.0
入塔气	65.449	1.147	16.318	5.322	11.190	0.119	0.454	413000.0
出塔气	59.590	1.265	17.997	3.030	10.037	2.436	5.645	374472.0
循环气	64.567	1.370	19.457	3.281	10.632	0.124	0.569	329725.0
弛放气	64.567	1.370	19.457	3.281	10.632	0.124	0.569	15866.0
闪蒸气	10.433	0.341	14.416	1.096	65.263	1.513	6.939	1230.3

参数说明	计算结果
精醇日产 t/d	658
年操作时 h/a	8000
精醇年产 t/d	219347.7
粗醇时产 t/h	34.22
粗醇浓度 wt%	0.798
操作压力 kgf/m ²	66
CO 总转化率 %	0.951
CO ₂ 总转化率 %	0.825
触媒装量 m ³	46.22
空速 h ⁻¹	8935.5
空时产率 t/m ³ cat.h	0.593
基准产率 t/m ³ cat.h	0.545
活性修正	-
CO ₂ 反应修正	-
使用天数 d	30
原料气氢碳比	2.0719
热平衡校核	0.00219
循环比	3.96
床层阻力 MPa	0.152
转化气耗 Nm ³ /t	2757.45

Hangzhou Linda Chemical Technology Ltd.