均温型甲醇合成塔在低压法甲醇合成工艺中的应用分析[1]

任宝生、刘洪祥　　张文效
（哈尔滨气化厂）（中国华泰工程总公司）

0　引言

甲醇是近年来发展较快的大宗化工产品，现已成为仅次于烯烃和芳烃之后排列第三位的基本有机化工原料。目前世界年总产量 3000 万吨左右。国内的年产量近 200 万吨，尤其是近几年来，随着方兴未艾的羰基合成化学的长足发展，甲醇在基本有机合成领域中的地位越来越重要，因此世界各大公司均投入大量的人力物力研究开发甲醇合成的新工艺，以增加企业的竞争能力。

我国的低压法甲醇合成工艺开始于 80 年代初，当时从国外分别引进两套 10 万吨/年级的生产装置，此后国内对低压法工艺的研究开发一直不断地进行。以节能降耗为目标，研究的重点课题为研究大型化的离心式压缩机，性能好的合成催化剂和结构合理、加工容易的合成塔等。经过十几年的工作，我国自己制造的二合一离心压缩机已在几套生产装置中正常运行，新的合成催化剂 C_{301}、C_{302}、$NC_{501\text{-}1}$、NC_{306} 已投入生产，主要性能已接近世界水平，甲醇合成塔的研制上也有新的突破，去年由杭州林达化工技术工程有限公司设计制造而在哈尔滨气化厂成功应用的冷管式均温型合成塔（以下简称 JW 型塔）就是研制的成果之一。

1　JW 塔在哈尔滨气化厂甲醇装置技改中的应用效果

哈尔滨气化厂是我国“九五”建成投产的亚洲第一大煤气工程项目，工程规模为日供城市煤气量是 165 万 NM^3，甲醇 4 万吨/年，竣工总投资 15.8 亿人民币，以解决哈尔滨市 500 万居民生活的燃气问题。

4 万吨/年甲醇装置为低压法（5.0MPa）工艺，由前苏联引进，竣工总投资七千五百多万人民币，用它来提高城市煤气的热值，并解决煤气使用中的调峰问题。原来的工艺流程图为图 1 所示。流程说明如下：

图 1

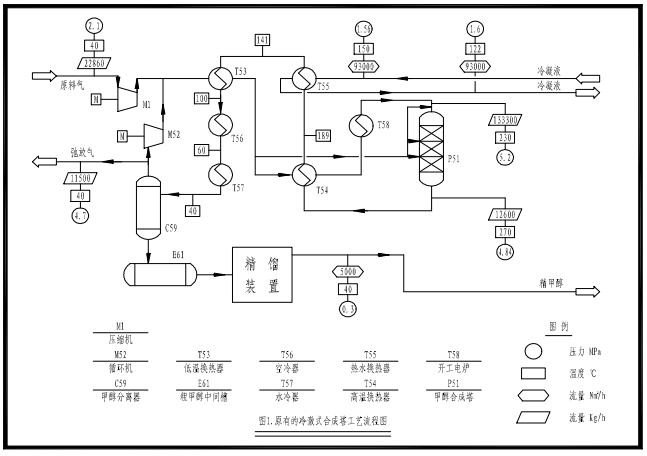

图1. 原有的冷激式合成塔工艺流程图

[1] 摘自《化工催化剂及甲醇技术》，2001 年第 2 期　P1~6

脱硫后的原料气经原料压缩机（M1）加压后与循环机（M52）出口的循环气混合，混合气在低温换热器（T53）中与反应气换热被加热后少部分作为冷激气分三股送入甲醇合成塔（P51），以调节塔中温度，大部分经高温换热器（T54）再与反应气换热，升温后的混合气经开工电炉（T58）后进入甲醇合成塔。在甲醇合成塔中，CO、CO_2、H_2 由于催化剂的作用进行合成反应，生成甲醇与 H2O，其主要反应方程如下：

$$CO＋2H_2→CH_3OH＋Q_1$$

$$CO_2＋3H_2→CH_3OH＋H_2O＋Q_2$$

同时还有少量副反应，生成微量的二甲醚、高级醇、醛、酮等到杂质。出塔后的反应气在高温换热器中同入塔气换热，降温后再入热水换热器（T55）同冷凝液换热再降温，出热水换热器的反应气入低温换热器同混合气换热后，再入空冷器（T56）被空气冷却，入水冷器（T57）与冷却水换热,被冷却到 40℃，这时气体中的甲醇与水绝大部分被冷凝为液体。出水冷器的气液混合气入甲醇分离器（C59）中进行气液分离。甲醇分离器底部分出的粗甲醇入粗甲醇中间槽（E61），然后送往精馏装置，精制后的精甲醇入库外售。甲醇分离器顶出来的分离气，大部分入循环机经加压后再去合成甲醇，少部分作为弛放气，经冷冻脱水后作为城市煤气送管网。

由精馏来的冷凝液在热水换热器中同反应气换热升温后再返回精馏作为再沸器的热流。为了充分发挥甲醇装置的能力，增加甲醇的产量，提高工厂效益，99 年下半年厂内决定对甲醇装置进行技术改造。经实地调研并着重对管壳式和均温型二种方案进行深入分析比较，均温型甲醇合成塔在中压联醇的工艺中得到了广泛的使用，虽然在低压法工艺中作为第一家使用，存在一定的风险性，但由于林达公司拥有先进的设计手段和正确的数学模型，该公司提供的 12.0MPa 压力下移植到 5.0MPa 压力下方案使用的成功率是较高的。最终由于该塔新颖的结构和灵活的调温功能及较低的价格，厂里决定选用冷管式的均温型甲醇合成塔。

这次改造中流程略有变动，流程图见图 2。从图 2 中可以看出，新的流程中增加了一台水冷器，将 T54 和 T55 前后位置交换，工艺管道也进行了变更，另外对合成原料气的组分也进行了适当的调整。

原来的合成原料气组分（mol%）为：

CO	CO_2	H_2	CH_4	N_2+Ar	CnHm	Σ
16.10	2.73	67.26	12.27	0.54	1.10	100.00

由于均温型合成塔具有灵敏的调温功能，短时间内可将大量的反应热移走，保证催化剂床层温度在较小范围内波动。因此新设计中将原料气中的 CO 含量增大，CO_2 含量减少，总的反应速度加快，调整后的气体组分（mol%）为：

CO	CO_2	H_2	CH_4	N_2+Ar	CnHm	Σ
20.54	1.54	63.84	13.83	0.22	0.39	100.00

进行了上述调整后，在压缩机和循环机能力不变，即不增加原料气量的前提下，精甲醇的产量从原先的 4 万 t/a 增加到 6 万 t/a。经近一年来的实际生产运行，达到了以上目标。改

造前、后的主要性能参数如下：

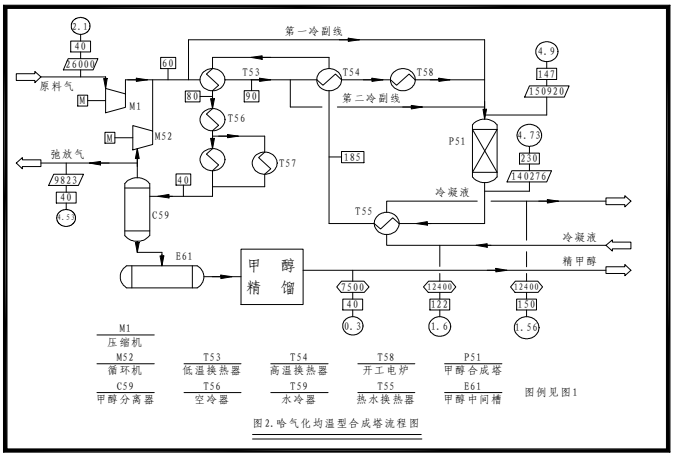

图 2. 哈气化均温型合成塔流程图

图 2

（1）合成塔性能

	轴向温差	同平面温差	压力降	空时产率	催化剂装填系数	催化剂用量和寿命
冷激式	～40℃	～23℃	0.36 MPa	25 吨/ m^3h	71.4%	$20m^3$～1 年
均温式	＜10℃	＜5℃	＜0.2MPa	0.37 吨/ m^3h	71.6%	$20.3m^3$>1 年

（2）合成回路参数

	原料气耗量	循环比	CO 总转化率（%）	CO_2 总转化率（%）	反应热回收率（%）
冷激式	$4572m^3$/t，标态	4.83	87.64	73.08	75
均温式	$3467m^3$/t，标态	4.80	94.17	98.20	80

（3） 消耗定额（吨甲醇耗量）

	电（KW）	冷却水（吨）	有效气体（CO 、H_2、CO_2）（m^3 标态）
冷激式	356	27	2291
均温式	238	60	2168

从以上数据可以看出，冷管式与冷激式合成相比较，前者具有：①工艺性能好，CO、CO2 转化率高，吨产品原料气耗量少，电耗低，能耗下降。②塔结构合理，可以充分利用催化剂的低温活性，轴径向温差小，空时产率高，催化剂使用寿命长。③投资少，合成塔价格约 300 万人民币，整个系统包括合成，精馏改造（精馏选用了 ADV 微分浮伐塔盘）和 DCS 控制，总工程费用 980 万元人民币，增加了了 2 万吨精甲醇产量，使产品的成本有明显的下降。

鉴于压缩机能力的限制，最高月产粗甲醇 6320 吨，日产粗甲醇为 211.4 吨，空时产率为 0.42 吨/M^3h，催化剂的能力没有得到充分的发挥。

总之经过近一年来的生产实践证明，这次改造投资费用低，工艺选型合理且先进，收效明显，改造取得了预期的效果。

2 JW 塔在低压法甲醇合成工艺中应用分析

冷管式均温型甲醇合成塔在哈尔滨气化厂甲醇装置中已平稳运行近 11 个月，由于其独特的功能，它的新颖的结构和优良的工艺性能一直引起了甲醇工业界各生产厂的关注，也被化工界老专家推荐用于合成氨联产甲醇大型化装置。在新建的甲醇装置中选用它有什么优势，存在什么问题是人们正在思考的问题。

目前我国正在运行的低压法甲醇工艺装置不到 20 套，其中 90%以上的生产装置均选用管壳式的合成塔。该塔以其操作稳定，温度波动小，空时产率高，可以副产中压蒸汽等优点，一直在低压法合成甲醇工艺中独占鳌头。它与冷管式均温型合成塔相比较，两者各自的优势在何处，下面以某厂 8 万 t/a 甲醇装置与哈气化在建的用均温型塔 8 万 t/a 装置比较为例，进行它们之间的应用分析。

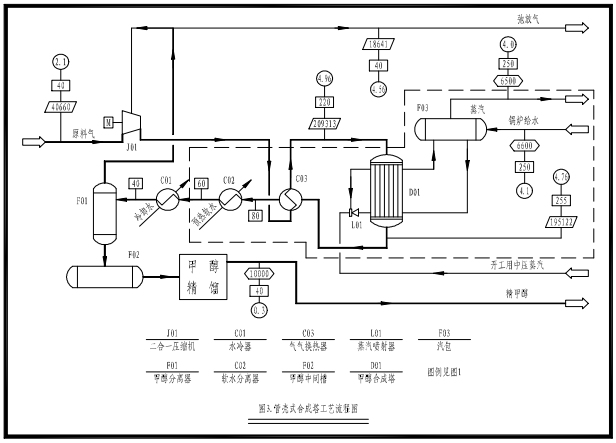

图 3

图 3 为管壳式合成塔的工艺流程图，工艺说明如下：净化送来的原料气经二合一压缩机（J01）与循环气混合并加压，出二合一压缩机的混合气入高温换热器（C03），在此同反应气换热升温后进入甲醇合成塔（D01）。在塔中由于催化剂的作用，CO、CO_2 、H_2 反应生成甲醇与水。合成反应放出的热量部分用来生产中压（4.0MPa）蒸汽，部分使反应气温度升高。出合成塔的反应气经高温换热器时同入塔气换热而被冷却，再经软水换热器（C02）与软水换热器再降温，最终在水冷器（C01）中被循环水冷却到 40℃，气体中绝大部分的甲醇和水被冷凝为液体。反应气再入甲醇分离（F01）时使气液进行分离。甲醇分离器底部分出的粗甲醇入甲醇中间槽（F02），然后送精馏，精制后入库外售。分离器顶部分出的气体，绝大部分入二合一压缩机与原料气混合后再去合成甲醇，少部分作为弛放气送城市煤气管网。外部送来的锅炉给水入汽泡（F03），再流入甲醇合成塔。在塔中吸收反应热后气化，生成的水蒸汽出塔后入汽泡进行气液分离后，出汽泡送蒸汽管网。系统开工时，水蒸汽（4.0MPa）通过蒸汽喷射器（L01）注入合成塔内，使入塔气升温。

图 4

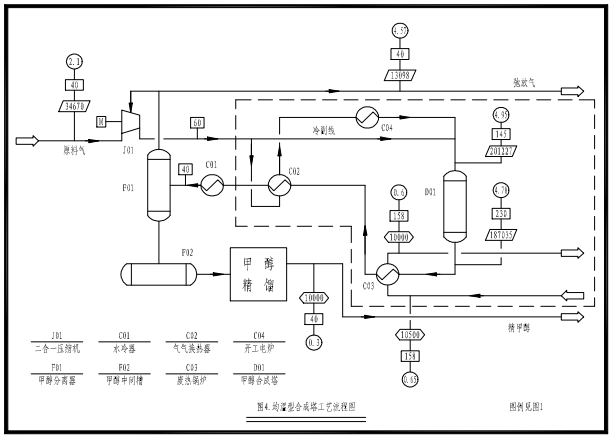

图 4 为冷管式均温型甲醇合成塔的工艺流程图，虚线框内的部分是两种流程不相同的设备。图 4 比图 3 少一台高温换热（C03），软水换热器（C02），蒸汽喷射器（L01），增加一台低压锅炉，开工电炉（C04），低温换热器（C02）。两种流程原料气的组分也进行了适当调整。

图 3 流程原料气（mol%）的组分：

CO	CO_2	H_2	CH_4	N_2+Ar	CnHm	Σ
24.12	2.81	57.78	13.96	0.66	0.67	100.00

图 4 原料气（mol%）的组分：

CO	CO_2	H_2	CH_4	N_2+Ar	CnHm	Σ
20.54	1.54	62.38	14.19	0.61	0.58	100.00

两种流程的主要性能参数为下：

（1） 甲醇合成塔性能（均用 NC306）

	轴向温差	同平面温差	压力降	催化剂装填系数	催化剂用量及寿命
管壳式	～25℃		≥0.2MPa	35%	21.3m^3 1～2 年
均温型	≤10℃	≤5℃	＜0.2MPa	71.6%	20 m^3 ＞1.5 年

（2） 合成回路参数

	原料气耗量(m^3/h,标态)	循环比	CO 总转化率（%）	CO_2 总转化率（%）	反应热回收率（%）
管壳式	4066	4.15	90.83	77.39	80
均温型	3467	4.80	94.17	73.08	76

（3） 消耗定额（吨产品耗量），合成部分设备投资

	电（kW）	冷却水(t)	副产蒸汽	循环气体(m^3,标态) H_2，CO，CO_2(t)	设备购置费（万元）
管壳式	270	27	0.65t（4.0MPa，250℃）	2218	3396
均温型	236	65	1.0t（0.6MPa，158℃）	2168	3002

（4） 操作工况的分析

① 反应产率分析

NC306 为南化研究院开发的合成催化剂，其活性温度范围为 210~280℃，厂家提供的操作温度与活性的数据为下：

操作温度（℃）	210	220	230	240	250	260
相对产率（%）	100	149	198	205	208	200

从以上数据可以看出，NC306 相对产率较好的操作温度为 230～260℃，管壳式反应器基本稳定在 255℃操作，而冷管式均温型合成塔初期稳定在 240℃左右，后期可以移到 270℃。因此冷管式均温型合成塔初期相对产率略高于管壳式合成塔，后期可以将催化剂的活性期全部使用，使催化剂的操作空间可以充分得到利用。总产率相应提高。

② 合成反应推动力分析

从甲醇合成反应的平衡原理出发，压力，温度和原料气的组成都在不同的程度上影响产品的平衡浓度，在压力和组成相对不变的情况下，温度的影响是十分显著的。据文献介绍在下面气体组分，

组分	CO	CO_2	N_2+Ar	CH_4	H_2	H_2O	Σ
Vol%	13.05	9.24	0.47	14.06	62.85	0.33	100.00

压力为 5.0MPa 工况下，温度对甲醇的平衡浓度的影响数据为下：

温度（℃）	225	230	235	240	245	250	255	260	275
平衡浓度(%)	14.340	13.436	12.532	11.628	10.724	9.820	8.984	8.148	5.640
相对平衡浓度(%)	100	93.70	87.39	81.09	74.78	68.48	62.65	56.82	39.33

可以看出255℃为240℃平衡浓度的77.22%，冷管式均温型合成塔操作温度在240℃左右，平衡浓度高，反应推动力大，空时产率高。

从上面数据和分析可以看出冷管式均温型合成塔不仅可以在催化剂高活性的温度范围中操作，而且充分利用了化学平衡的原理，化学反应的推动力大，相对产率高，原料气用量少，电耗低。催化剂的装填系数大，相对塔的体积小，再加制造容易，合成塔的价格相对明显下降。造成其反应热回收率偏低的原因是反应气在 60～67℃时放出的热量，不能被循环机出口的 60℃以上的混合气吸收，而被后面的冷却水带走了。而管壳式合成塔流程中反应热回收分为生产 4.0MPa 蒸汽和预热软水，部分热量预热了软水（Jw 也可预热软水），生产的蒸汽量相应减少。

以上分析是在原料气中惰性气体含量较高的装置中进行。当原料气中惰性气体含量很少时以上数据值会相应改变，但两塔的操作工况不会改变。

3　结束语

冷管式均温型甲醇合成塔是我国自行设计制造开发的新塔型，在哈尔滨气化厂 6 万吨/年生产装置使用中已初见成效。但它毕竟使用时间还不到一年，许多重要的性能参数还需要进一步的考核，比如合成塔的使用期为多长，与此相对应的催化剂寿命保证期为 1.5 年以上，究竟能用多少年；再一方面它在 10 万吨/年级的工艺中使用成效不错，那么用到 30 万吨/年或 80～90 万吨/年级的工艺中是否有明显优势，这些问题均有待今后实践的考验，需进一步的开发研究。