



均温型甲醇合成塔的应用效果及延长 催化剂使用寿命的基本经验¹

张全文

(山东郑化集团[恒通化工] 276100)

摘要 介绍了 $\phi 1200$ 均温型甲醇合成塔的实际生产情况。该塔运用 5 年来, 生产稳定, 轴向温差长期稳定在 10°C 左右, 径向同平面温差不超过 5°C 。由于温差小, 使第一炉合成触媒使用时间达 44 个月, 创下了国内单塔生产的最高记录。

关键词 均温型 甲醇合成塔 工业应用

郑化集团化肥厂在 1995 年进行合成氨联产甲醇工艺技术改造时, 选用了 1 台 $\phi 1200$ 均温型甲醇合成塔(系国内第一台大直径均温型合成塔内件)。本套装置自 1995 年 8 月投运以来, 已安全进行了 4 年多时间, 其间已使用 2 炉 WC-1 型铜基触媒。第一炉触媒在不加电操作的情况下, 使用时间为 44 个月, 创造了国内单塔生产的最高记录。第二炉触媒于 1999 年 5 月初投入生产, 亦已运行 9 个月, 如无特殊情况, 预计仍可使用 3 年以上。本文就该内件的设计及使用效果作一简要总结。

1 设计的条件与要求

本套装置是按总氨能力 10 万 t/a、全部气量通过的要求设计的, 并留有总氨能力达 12 万 t/a 以上的发展余地考虑设计方案。其配套的分离设备, 如油分、醇分、水洗塔均为 $\phi 1000$, 选用 2 台 DWZ-3.5/120~140 无油润滑循环机。最大气量为 $1 \times 10^5 \text{m}^3/\text{h}$ (标态), 最小气量(停开循环机时)为 $4 \times 10^4 \text{m}^3/\text{h}$ (标态), 一

般为 $(6 \sim 7) \times 10^4 \text{m}^3/\text{h}$ (标态)。入塔气中 $\text{CO} 1.5\% \sim 6\%$, $\text{CO}_2 0.2\% \sim 0.4\%$, 操作压力 $11 \sim 13 \text{MPa}$ 。合成塔进出口压差 $\leq 0.8 \text{MPa}$ 。

2 设计的特点

2.1 外筒

外筒净空高度定为 15.74m , 与 $\phi 1000$ 塔相当。为降低阻力, 外筒进、出气孔的孔径和底孔径均作了合理设计。

2.2 内件触媒筐

在内件设计时充分考虑到了甲醇合成反应热大、绝热温升高而触媒的还原又是铜基触媒本身耐热性差、使用温度范围窄等特点, 采用了独特的内件设计构思, 即在触媒筐的触媒层中不设绝热的冷管层。为达到通过并流冷管连续移热、实现均温的目的, 采取了改变冷管设置数量、改变上、下冷管的比例和其它结构参数的措施, 使冷管面积多于其它内件 1 倍。为解决加工制造问题, 冷管设计中采用多重冷胆制造技术。

为使内件结构的设计安全可靠、使用寿命长, 在设计中未采用中心管与冷管

¹摘自《化肥工业》2000 年第 4 期, P45~47



直接焊接,而是两者均通过能自由伸缩的填料盒与触媒筐盖板配合,中心管的气体由上部集气室通过引气管到上环管再分流到各下行冷管。填料盒中采用耐高温、润滑性好的膨胀石墨作密封材料,使冷管、中心管受热膨胀后能自由伸缩,保证其较长的使用寿命。

2.3 换热器

为满足 10 万 t/a 及 10 万 t/a 以上总氨能力的气量全部通过时有较低的塔阻力以及在低 CO 含量下有良好的自热性能,该塔必须有足够大的换热面积。在比较了列管换热器和螺旋板换热器的优缺点后,选择了结构紧凑的螺旋板换热器。为解决螺旋板换热器阻力大的缺点,通过电脑优先设计,用增加螺旋板换热器的通道数和合理设计板间距的方法达到既满足换热面积需要、自热性能好,又能降低塔阻力的目标。且换热器的高压空间比采用列管式节约一半,使触媒装填量增加 1.5m^3 以上。

3 联醇系统生产运行概况

3.1 触媒装填量及使用情况

本装置已使用 2 炉触媒,第一炉实装 9.3m^3 ,计 14.8t;第二炉实装 9.3m^3 ,计 14.4t。2 炉触媒均采用高氢(75% H_2)、低压(5.0MPa)法还原,还原时间均少于 80h。还原过程的实际出水量均占理论出水量的 92%以上,还原结束时最高热点温度 $<235^\circ\text{C}$,轴向温差 $5\sim 6^\circ\text{C}$ 、径向温差 $2\sim 3^\circ\text{C}$ 。转入正常生产后,初始热点

温度控制在 $230\sim 235^\circ\text{C}$,轴向温差约 10°C ,径向温差小于 5°C 。第一炉触媒在热点温度提至 $271\sim 275^\circ\text{C}$ 、CO 转化率降至 60%时更换,共运行了 44 个月。第二炉触媒已稳定运行了 9 个月,热点温度仍在 $230\sim 235^\circ\text{C}$ 。

由于甲醇市场价格疲软,本装置投运后醇氨比控制较低,平均在 9%~11%,即入塔气中 CO 含量控制在 1.5%~2.0% 内生产。第一炉触媒总产粗甲醇 39464t, 1m^3 触媒生产强度为 4243t,每吨粗甲醇触媒单耗为 0.375kg,均接近单醇技术指标,为国内联醇生产的最好水平。目前第二炉触媒已产粗醇 10600t,生产情况比第一炉更好。

3.2 原料气成份及总氨实际能力

(1)原料气成份:总硫 $\leq 0.02 \times 10^{-6}$, $\text{CO}_2\%$ ~3.5%, CO_2 0.4%~0.8%。

(2)总氨能力:1995 年投运时为 8 万 t/a,随合成氨生产能力的扩大,目前总氨生产已达 16 万 t/a。即原料气量由 $35000\text{m}^3/\text{h}$ (标态)逐步增大到目前的 $62000\text{m}^3/\text{h}$ (标态),入塔气量由 $60000\text{m}^3/\text{h}$ (标态)增大到最高 $105000\text{m}^3/\text{h}$ (标态)。在开 1 台循环机时,入塔气量一般在 $90000\text{m}^3/\text{h}$ (标态)左右。

3.3 入塔压力及压差

入塔压力: $12\sim 13\text{MPa}$ 。

合成塔压差: $\leq 0.5\text{MPa}$ 。

实际运行数据见表 1、表 2。

表 1 Φ1200 均温型甲醇塔触媒床层温度数据摘录

触媒使用炉次	日期	触媒实运天数 (d)	触媒床层各点温度 (°C)											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
第一炉	1995-9-20	37	223	220	221	221	225	224	229	227	228	229	227	229
	1996-4-20	249	227	220	225	221	229	225	234	229	234	231	234	233
	1997-4-20	612	242	238	237	241	240	246	250	247	251	251	252	255
	1998-4-20	968	251	242	244	244	245	245	255	253	260	259	261	262
	1999-4-20	1328	264	258	260	258	261	259	266	263	274	273	276	273
第二炉	1995-5-31	24	221	221	221	227	228	230	229	232	227	231	227	230
	1999-8-31	116	219	225	219	223	220	229	223	239	227	230	227	230
	1999-10-31	177	214	224	215	222	216	222	221	229	224	229	225	229
	1999-12-31	238	220	227	221	226	222	230	229	231	229	230	229	230

注：由于塔径大，气体稍有偏流现象，故第一炉触媒层偶数侧温度比奇数侧偏低，第二炉则相反

表 2 Φ1200 均温型甲醇塔运行数据

触媒使用炉次	触媒使用日期	合成塔压力 (MPa)			气体流量 (m³/h, 标态)		入塔气 (%)	
		进口	出口	压差	新鲜气	入塔气	CO	CO ₂
第一炉	1995-9-20	12.2	11.8	0.4	33000	69000	1.7	0.3
	1996-4-20	12.8	12.4	0.4	31000	65000	1.9	0.3
	1997-4-20	12.6	12.3	0.3	45000	67500	2.0	0.3
	1998-4-20	12.5	12.1	0.4	45000	62000	1.8	0.4
	1999-4-20	12.9	11.4	0.5	56000	56000	1.8	0.6
第二炉	1995-5-31	12.6	12.3	0.3	57000	88000	1.8	0.6
	1999-8-31	12.7	12.2	0.5	57000	84000	1.6	0.7
	1999-10-31	12.8	12.3	0.5	61500	93500	1.5	0.8
	1999-12-31	12.5	12.0	0.5	61000	89500	1.5	0.8

4 性能与使用效果

4.1 触媒低温还原效果好

WC-1 型甲醇触媒的还原都是用氢含量 75% 的精炼气进行的。由于该内件设计中考虑了触媒还原的需要，触媒层中有足够大的冷管换热面积，还原过程中通过并流冷管连续移热，实现了触媒床层各部位均温，床层底部温度易拉起，顶底温差小。还原过程中轴向温差仅 5℃，径向同平面温差仅 2~3℃，可视为等温还原，还原速度快，温升易控制，不会出现局部超温。

而且可稳定地控制在 120℃ 以内完成全部还原出水量的 80% 左右，这就大大提高了触媒还原后的低温活性，延长使用周期。

4.2 自热性能良好

该内件不论在还原过程还是正常生产阶段，都显示了良好的自热性能。在还原结束换气生产时，当入塔压力达 11MPa、热点温度 220℃、入塔气 CO 为 1.5%~1.7%、CO₂ 0.3%~0.4% 的情况下就撤掉了电炉，依靠反应热自热提温至 230℃ 进入正常生产状态。因故障停车后再开车时，一般电炉升温至 230℃ 时即可减电或

撤电生产。由于我厂为全气量通过反应器流程,入塔气量大,而 CO 含量较低(一般在 1.5%~2.0%,最低时可达 1.3%),通常开 1 台 $3.5\text{m}^3/\text{min}$ 的循环机(也可不开)即可稳定生产。触媒使用到后期,CO 转化率降至 55%~60%时,只要入塔 CO 含量不低于 1%,不开电炉,只需停开循环机,工况仍十分稳定。

4.3 结构可靠,操作稳定

该塔在长期运行中从未出现过故障,操作十分稳定,均温性良好。触媒床层轴向温差长期稳定在 10°C 以内,径向同平面温差不超过 5°C 。在触媒使用后期,轴向温差最高也不超过 15°C ,而径向同平面温差仍在 5°C 以内。由于轴向温度分布平坦,使触媒的利用率大大提高。

4.4 均温操作有效地延长了触媒使用寿命

国内中小合成氨厂自联产甲醇以来,甲醇触媒的使用寿命一直比较低,最长的也不足 2 年。触媒的失活速度是联醇生产工艺条件的综合反映,除触媒本身质量因素外,主要还与原料气体的净化度、合成塔内件(反应器)设计的合理性,特别是

能否妥善处理整个反应过程的热平衡以及操作管理水平有关。郑化联醇生产中触媒使用寿命能提高到近 4 年,除了原料气净化度高(气体中总硫含量稳定在 0.02×10^{-6} 内,有效地减缓了铜基触媒硫中毒失活的速度)外,就是应用了均温型甲醇合成塔。由于该塔内件比较好地处理了整个反应过程的热平衡,使触媒床各部位温度均衡,且始终处于稳定、较低的温度范围。内件的均温性也大大降低了触媒层平均热点温度,延缓触媒衰老速度,使触媒寿命延长。此外,低温操作状态还可降低触媒的中毒程度。

5 结论

郑化集团化肥厂 $\phi 1200$ 均温型甲醇塔在联醇工艺上的成功应用和所取得的明显效果,是我国联醇生产技术上的重大突破。表明在联醇工艺生产中,只要抓好原料气体的净化处理、选择结构合理的合成塔内件、严格操作管理,联醇触媒的使用寿命一定能大大延长,触媒的生产强度和单耗也会与单醇不相上下。

(收稿日期 2000-01-26)