

Lurgi 甲醇合成塔与 Davy 甲醇合成塔的比较

邓刚荣

(中海石油建滔化工有限公司, 海南 东方 572600)

摘要: 通过对 600 kt/a Lurgi 甲醇装置和 800 kt/a Davy 甲醇装置的比较, 介绍 Lurgi 甲醇合成塔和 Davy 甲醇合成塔在设计原理、结构特点、材料选择、催化剂装填及工艺操作等方面的异同。

关键词: Lurgi 甲醇合成塔; Davy 甲醇合成塔; 结构特点; 材料选择; 催化剂装填; 工艺操作

中图分类号: TQ223.12⁺1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1003-6490(2014)04-0067-03

Compare Lurgi Methanol Synthesis Reactor with Davy Methanol Synthesis Reactor

DENG Gang-rong

(CNOOC Kingbord Chemical Co., Ltd., Dongfang Hainan 572600, China)

Abstract Compare the 600 kt/a Lurgi methanol plant with the 800 kt/a Davy methanol plant, similarities and differences between the both reactors include design principle, structural features, material selection, catalyst loading and process operation, etc.

Key words: Lurgi methanol synthesis reactor; Davy methanol synthesis reactor; structural features; material selection; catalyst loading; process operation

中海石油建滔化工有限公司 600 kt/a 甲醇装置, 由德国 Lurgi 公司进行主装置的工艺设计和关键设备供货, 其合成塔为 Lurgi 专利设备, 意大利 BELLELI 公司制造, 装置于 2006 年 9 月投产; 800 kt/a 甲醇装置由英国 Davy 公司进行基础工艺设计, 由中国成达工程公司进行详细设计, 其合成塔为 Davy 专利设备, 韩国 DOOSAN 公司制造, 装置于 2010 年 10 月投产。两套装置均采用大型低压合成甲醇工艺技术, 主要原料为天然气, 均由转化、压缩、合成、精馏等工段组成。现就 Lurgi 甲醇合成塔与 Davy 甲醇合成塔作一对比介绍。

1 合成塔结构特点

1.1 Lurgi 甲醇合成塔

Lurgi 公司开发的管壳式甲醇合成塔, 是一种轴向副产蒸汽的合成塔(SRC)。其优点是, 温差小, 副产蒸汽压力较高, 操作上易控制。存在的问题是, ① 管内装催化剂, 容积率低, 同样生产能力设备体积相对较大; ② 因为是轴向塔, 为防止塔阻力过大, 合成塔高径比小, 一般催化

剂层高度为 6~7 m, 扩大生产能力采用增加塔径的方法, 我公司 Lurgi 合成塔催化剂层高 10 m, 塔内径 5.1 m, 合成塔高 16.2 m, 内陆运输极为不便; ③ 因为壳程为锅炉水产蒸汽移热, 壳程压力决定汽化压力为 2~4 MPa, 在采用提高甲醇合成压力提高生产能力时, 管内外压差和管板上下压差增加, 管板厚度增加; ④ 换热管管板、壳体采用固定焊接, 使用中易因热应力而损坏, 对设计、材料、加工制造要求高, 可靠性较差; ⑤ 合成塔直径大、管板厚、管子多, 投资大。

Lurgi 管壳式甲醇合成塔技术在大型化时, 早年采用双塔并联方法, 在控制运输限宽前提下, 合成压力提高至 8.0 MPa 以上, 日产可达 2000 t 左右。近年采用 Lurgi 水冷一气冷联合反应器技术, 已有 Atlas 日产 5000 t 大甲醇装置投产; 即采用 1 台气冷塔串联 2 台并联的水冷塔, 3 台合成塔均为管壳式轴向塔, 约 2/3 的催化剂装在气冷塔中, 由于气冷塔与水冷塔串联, 催化剂床层总高达 10 m 以上, 故采用降低循环比的方法以减少进塔气量来降低塔压降。

Lurgi 联合反应器技术在我国大甲醇装置中

应用受到两方面的限制。一是要求催化剂温区宽(220~280℃),这是因为,气冷反应器是逆流冷管型,底部催化剂温度低,故要求催化剂低温活性好,而水冷反应器控制在较高温度下。反应器必须选用德国南方公司生产的 C79-7G (MegaMax700) 催化剂;对于国内催化剂,低温 230~250℃ 活性相对较好、使用时间长,而在 250℃ 以上温度使用时,催化剂活性下降明显,甲醇转化率低,副反应增加。因此,国内催化剂能否适应 Lurgi 联合反应器还未知,而采用国外催化剂费用高。二是压降大,两台轴向塔串联操作,即使循环比降低一半,塔压降仍大于 0.4 MPa。

1.2 Davy 甲醇合成塔

对于大型甲醇装置, Davy 公司开发了改进型低压甲醇合成技术,即 ILPM,两个结构相同的径向流合成塔(RADIAL SRC)串联,均采用管内水冷产汽,管内蒸汽轴向上升,管外工艺气体径向流动。该塔与 Lurgi 管壳式塔一样,塔内采用水冷,但催化剂装在管外,同等生产能力合成塔直径比 Lurgi 管壳式塔小;气体径向流动,阻力小;其换热管数和换热面积也减小。我公司 Davy 甲醇合成塔进口压力为 8.41 MPa。存在的问题是,① 合成塔内部结构复杂,制造难度大,对设计、材料、加工制造要求高,投资成本大;② 催化剂装填分层进行,操作空间狭小,装填时间较长;③ 换热管束若有泄漏,检修极其困难。

对特大型甲醇装置, Davy 公司提出 LCM 甲醇合成技术。先期提出用气冷-水冷串联反应器,原料气先在 TCC 气冷反应器反应,出塔气再进入管内水冷反应器,管内水吸收管外反应热,副产中压蒸汽。但是由于甲醇合成是开始反应的前部反应速度快,反应热大,因此需要更强的换热能力,气冷塔 TCC 在前作为主塔的方案难以满足移热要求。最近 Davy 公司提出水冷 SRC 在前,串联气冷 TCC 的大型甲醇合成技术方案(NITROGEN + SYNGAS NO. 290),来适应甲醇合成反应热前大后小的情况,但是该流程中经过水冷管式塔的反应气需经塔外中间换热器由 200℃ 以上降温到 100℃ 左右,再进气冷 TCC 反应器的冷管,吸收管外催化剂层反应热,热量回收和副产蒸汽量也减少;同时,若采用这一技术,甲醇合成塔由径向 SRC 改为轴向 SRC 和轴向 TCC 串联,合成塔阻力也增加几倍。

2 合成塔材料选择(表 1)

(1) 反应管材料的选择原则。Lurgi 公司的管壳式甲醇合成塔的管程介质是合成气,合成气会在一定的条件下与反应管中的镍(Ni)反应生成羰基化合物,会导致催化剂失活,所以,反应管应选含镍量较低的双相不锈钢,如 ASME SA-789M 标准中的 S31803、S31500 材料,其对应的国产双相钢材料为 00Cr18Ni5Mo3N、00Cr18Ni5Mo3Si2; Davy 公司的径向蒸汽上升塔管程介质是水和蒸汽(壳程介质为合成气),其选择了铬钼合金钢 SA213-T22。

(2) 壳体材料选择原则。主要考虑壳体材料和反应管材料二者之间的物理参数(线膨胀系数)与双相钢的匹配性问题,SA387Gr. 11Cl. 2 的线膨胀系数要更接近于双相钢管材,以减小由于管程与壳程的温差而产生的轴向热应力。

表 1 合成塔使用材料列表

项目	Lurgi	Davy
壳体	SA387Gr. 11Cl. 2(1 $\frac{1}{2}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo-Si)	SA387Gr. 22Cl. 2(1 $\frac{1}{2}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo-Si)
封头	SA387Gr. 11Cl. 2(1 $\frac{1}{2}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo-Si)	SA387Gr. 22Cl. 2(1 $\frac{1}{2}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo-Si)
反应管	SA789UNSS31500 (18Cr-5Ni-3Mo)	SA213-T22
管板	SA336F11Cl. 3(1 $\frac{1}{2}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo-Si) + Weld overlay TP347L	SA336F22Cl. 3(1 $\frac{1}{2}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo-Si) + Weld overlay Inconel 625

3 催化剂装填

3.1 Lurgi 甲醇合成塔

催化剂型号 KATALCO 51-7S;生产厂家 JMC 公司;化学成分 CuO 64%、ZnO 24%、Al₂O₃ 10%;形状 圆柱形;尺寸 5.4×3.6 mm;颜色 黑色;抗侧压强度最小值 170N;堆密度 1.4~1.6 kg/L;催化剂装填总体积约 98.7 m³;包装形式 桶装。耐火球为球型,规格为 φ(3/8)"(1"=25.4 mm);主要成分为 Al₂O₃、SiO₂,颜色为白色。

装填技术要求:耐火球装入量 42 m³,在合成塔的底部通过人孔先装入约 80% 体积的耐火球,扒平,尽量多装,再从上面装入剩余的约 20% 体积的耐火球,从合成塔上部装填耐火球时应注意防止管内架桥现象出现,随时监测其高度,保持空管长度 10 m,即将耐火球装到下管口处;催化剂从顶部人孔装入,装填总体积 98.7 m³,每

根反应管催化剂装填量为 0.012749 m^3 , 且必须要求每一根反应管的催化剂装填高度为 10 m; 催化剂装填从最远离人孔的反应管开始, 由远及近; 装填前, 催化剂应过筛, 筛子的规格以筛孔 (3 mm) 小于催化剂颗粒直径即可; 装填时催化剂自由下落到管口的高度应小于 1 m。

3.2 Davy 甲醇合成塔

催化剂型号 KATALCO 51-9; 生产厂家 JMC 公司; 化学成分 CuO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 MgO ; 形状圆柱形; 尺寸 $5.3 \times 5.1\text{ mm}$; 颜色 黑色; 堆密度 1.190 kg/L ; 包装形式 120 L 塑料桶装; 耐火球规格 $\phi 13\text{ mm}$ 、 $\phi 6\text{ mm}$, 球形, 白色。

装填技术要求: 耐火球装填量, $\phi 13\text{ mm}$ 的 4.94 m^3 , $\phi 6\text{ mm}$ 的 11.51 m^3 , 合成塔底部装入 $\phi 6\text{ mm}$ 的耐火球, 在中心管与催化剂框间装 $\phi 13\text{ mm}$ 的耐火球; 催化剂装填量 65.8 m^3 , 采用径向对称装填的方法, 装填时催化剂自由下落的高度不大于 1 m; 催化剂装填高度最大约 $10\ 130\text{ mm}$, 1 m^3 催化剂使合成塔平均料位升高 135 mm。

4 合成塔工艺操作

4.1 Lurgi 甲醇合成塔

从转化最终冷却器 F-01004 出来的转化气逐级降温到 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 与变压吸附单元来的 H_2 组成新鲜合成气, 经压缩机 C-02001 I/II 从 1.76 MPa 压缩至 10.5 MPa , 其后新鲜合成气与循环气在进出口换热器 E-02002 中混合并预热至 $220\text{ }^\circ\text{C}$, 然后进入甲醇合成塔 R-02001。

R-02001 是一个管壳式反应器, 管内装催化剂, 管外被沸腾的水包围着。在管内, H_2 、 CO 和 CO_2 反应生成甲醇和水, 反应放出的热被反应器壳体和上部的中压蒸汽汽包 F-02001 之间循环的锅炉水吸收, 反应温度的控制通过调节 F-02001 出口的蒸汽压力来实现。

反应气离开 R-02001 的温度约为 $255\text{ }^\circ\text{C}$, 进入 E-02002 的管程, 与反应器入口气逆流换热, 再通过 E-02003、E-02004 最终冷却至 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 粗甲醇在甲醇分离器 F-02002 中分离后, 进入精馏系统; 大部分未反应的气体则送往循环气压缩机 C-02002 再利用。

2006 年 9 月 600 kt/a 甲醇装置投产, 到目前已经成功使用 3 炉催化剂, 其中, 首炉催化剂使用德国南方化学 C79-7 GL 催化剂, 2010 年 1

月和 2013 年 1 月两次更换时采用庄信万丰 51-7S 型甲醇合成催化剂。Lurgi 甲醇合成塔具有结蜡少, 温度控制平稳, 操作简单方便, 催化剂装卸方便, 还原、钝化时间短等特征。自装置投产以来, Lurgi 甲醇合成塔一直运行良好; 在两次压力容器全面检验中, 未发现超温及其他问题。

4.2 Davy 甲醇合成塔

从合成气压缩机出来的新鲜合成气分成两部分, 分别作为第一甲醇合成塔 D121 和第二甲醇合成塔 D122 的进料。其中, 大约三分之二与 D121 的循环进料气混合, 再通过 E121 换热, 入塔气加热到 $229\text{ }^\circ\text{C}$, 进入 D121, 由中心沿径向流经催化剂层参加反应。反应后的气体流经 E121 管程, 再进入第一甲醇水冷器 E122 中进一步冷却, 然后在第一甲醇分离器 D321 中分离出粗甲醇。从 D321 出来的循环气与来自 J111 剩余的合成气混合, 然后在循环气压缩机 J121 中压缩, 再进入 E123 换热到 $261\text{ }^\circ\text{C}$, 然后穿过 D122 中心管、绝热层, 进入催化剂床层反应。

合成塔 D121/D122 是立式容器, 内装 1 308 根换热管, 催化剂床层温度的调节均通过控制汽包压力、进口温度来实现。

800 kt/a 甲醇装置从 2010 年 10 月开车至今, 2011 年 12 月更换催化剂一次, 两次均使用庄信万丰甲醇合成催化剂。因合成塔结构方面的原因, 使用过程中有床层催化剂超温, 还原、钝化时间长, 结蜡严重等特征。

5 结束语

通过对 Lurgi 甲醇合成塔和 Davy 甲醇合成塔的比较, 可以看出其各自的优缺点及异同。从操作和使用的角度出发, 我们更倾向于选择 Lurgi 公司的管壳式甲醇合成塔, 其结构简单, 催化剂装填容易且高效, 便于操作、维护及检修。

参考文献:

- [1] 刘华彦, 陈运根. 一种新型前置式甲醇合成塔介绍 [J]. 化工设计通讯, 2005, 31 (3): 17~18.
- [2] 刘鸿生, 朱德林. 国内外低压甲醇合成塔简介 [J]. 化肥设计, 2004, 43 (6): 29~32.
- [3] 刘宏建, 盛于蓝. Lurgi 和 ICI 低压甲醇合成工艺比较 [J]. 煤化工, 2001, 29 (1): 18~19.
- [4] 李琼玖, 唐嗣荣, 顾子樵, 等. 近代甲醇合成工艺与合成塔技术 (上)、(下) [J]. 化肥设计, 2003, 42 (6): 5~10; 2004, 43 (1): 3~8.