

# 大型径向流甲醇合成反应器优化与创新

唐煜<sup>1\*</sup>, 余建良<sup>1</sup>, 王彦海<sup>1</sup>, 任海君<sup>2</sup>

(1. 神华包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014010;  
2. 中国神华煤制油化工有限公司北京工程分公司, 北京 100011)

**摘要:**主要讨论了由国外引进的现有百万吨级典型径向流甲醇合成反应器在运行过程中出现的催化剂床层局部超温、催化剂活性下降及单程转化率不高等问题及产生原因,并根据甲醇合成及催化剂的相关机理,进行技术改造和优化,形成了具有自主知识产权的大型径向流甲醇合成反应器技术,该技术有效提高了甲醇合成反应器性能。

**关键词:**大型; 甲醇合成; 径向流; 反应器

**中图分类号:** TQ223.12<sup>+</sup>1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)09-0135-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.09.033

## Optimization and innovation of large-scale radial flow methanol synthesis reactor

TANG Yu<sup>1\*</sup>, YU Jian-liang<sup>1</sup>, WANG Yan-hai<sup>1</sup>, REN Hai-jun<sup>2</sup>

(1. Shenhua Baotou Coal Chemical Co., Ltd., Baotou 014010, China;  
2. China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Beijing Engineering Company, Beijing 100011, China)

**Abstract:** The use of megaton methanol synthesis technology introduced from abroad is described. The existing problems such as local over-temperature, rapid decline of catalyst activity and low single-pass conversion during the operation of large-scale radial flow methanol synthesis reactor are analyzed. Through technological innovation and process optimization, it is promising to develop the technology for large-scale radial flow methanol synthesis reactor with independent intellectual property right, which can improve the performance of the methanol synthesis reactor effectively.

**Key words:** large-scale; methanol; synthesis; reactor; innovation

甲醇是一种重要的化工基础原料和清洁燃料,自从1923年第一套甲醇合成装置建成并投产以来,随着近年煤化工的快速发展和甲醇合成技术不断发展,装置规模也越来越大,出现了一些年产百万吨级甲醇装置,然而,百万吨级甲醇合成装置几乎都是引进国外技术,大型甲醇合成反应器亟待自主知识产权的技术。

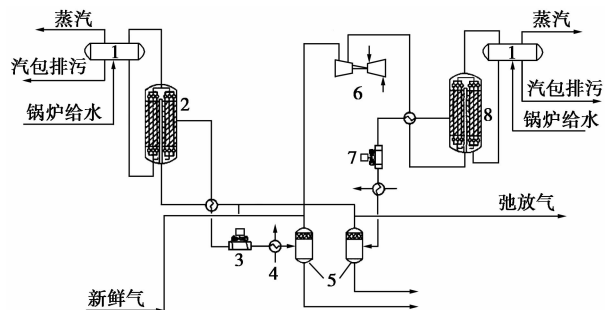
大规模甲醇合成技术的关键是反应器的大型化,也是甲醇合成大型化技术的难点,反应器性能对甲醇单程转化率、催化剂寿命、弛放气排放、循环气压缩机运行稳定性、甲醇产品组分及质量等都有着重要影响。典型的中心管底部进气侧出气形式的径向流甲醇合成反应器为目前全球在运行的百万吨级甲醇合成技术中最成熟、产能最大的甲醇合成反应器之一,在充分消化吸收引进的现有典型径向流甲醇合成反应器技术的基础上进一步优化,解决百万吨级大型径向流甲醇合成反应器运行过程中的技术难题,开发了性能更优、拥有自主知识产权的百万吨级径向流甲醇合成反应器。

## 1 典型百万吨级甲醇合成工艺介绍

图1为国内某煤化工项目(简称A项目)典型

的百万吨级甲醇合成工艺流程图<sup>[1]</sup>。该甲醇合成工艺采用串并联的方式,经净化装置脱除酸性气体后的合成新鲜气进入合成气压缩机(即合成气/循环气联合压缩机合成段)进行增压,部分新鲜气与粗甲醇分离器(右)来的循环气混合后,先在预热器中预热,然后进入1<sup>#</sup>反应器(合成塔),气相的CO、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>在铜基催化剂作用下生成甲醇,同时放出反应热,来自汽包的锅炉给水经反应器内的换热管取热后副产蒸汽。离开1<sup>#</sup>反应器的反应气经过预热器对即将进入反应器的合成气升温,再流经空冷器和水冷器,甲醇和水冷凝液化,反应气进入粗甲醇分离器(左)进行气液相分离。从粗甲醇分离器(左)顶部出来的循环气与另一部分来自净化装置的合成新鲜气混合后进入循环气压缩机(即合成气/循环气联合压缩机循环段),增压后,循环气和新鲜气进入另一预热器预热后,再进入2<sup>#</sup>反应器反应,离开2<sup>#</sup>反应器的反应气经预热器加热后,再流经空冷器和水冷器,进入粗甲醇分离器(右)分离掉冷凝的甲醇和水,在粗甲醇分离器中分离出的粗甲醇进入下一单元提纯。从粗甲醇分离器(右)中分离出来的循环气大部分和合成新鲜气汇合再进入1<sup>#</sup>反应器,并排出一部分循环气作为弛放气以避免

循环气中的甲烷等惰性气体在合成系统的累积。



1—汽包;2—1#合成塔;3—空冷器;4—水冷却器;5—粗甲醇分离器;  
6—循环气压缩机;7—空冷器;8—2#合成塔

图 1 典型百万吨级甲醇合成工艺流程图

## 2 典型大型径向流合成反应器简介

典型甲醇合成反应器是一种蒸汽上升式径向流反应器,如图 2 所示为 A 项目甲醇合成反应器示意图,反应器的壳侧装填催化剂,内置垂直均布的换热管束。合成气由反应器底部进入其中心管,中心管壁上有均匀的分配孔。中心管内的合成气经分配孔沿径向从内到外通过反应器中的催化剂床层,然后汇集于外层的合成气收集器再从反应器出口离开。来自汽包的锅炉给水由反应器底部从下而上经反应器内的换热管吸收甲醇合成反应热后升温气化形成蒸汽后再回到汽包。通过调整副产蒸汽压力来调节反应温度。

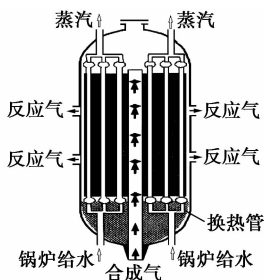


图 2 典型大型径向流合成反应器结构示意图(A 项目)

## 3 合成反应器运行情况、存在问题及原因分析

### 3.1 运行情况

A 项目甲醇装置于 2010 年 7 月原始开车成功并投入运营,运行初期装置负荷较低,合成器及其系统运行较为稳定,但随着负荷逐渐升高,轴向温差越来越大,尤其负荷超过 75% 后,甲醇合成反应器催化剂床层上部和靠近反应器外壳即催化剂床层的外部均出现高于 285℃ 的高温报警热点,并多次出现

超温导致联锁跳车。在运行初期,由于催化剂活性好,反应温度一般不高,随着时间的推移,催化剂活性的下降,不得不逐步提升反应温度,同时越来越多的高温热点也随之出现,如表 1 所示;与日益严重的超温现象相伴的是循环气量高出设计值且越来越高,甲醇产量不断下降,甲醇产品中副产物越来越多,如表 2 所示。

表 1 甲醇反应器床层温度 ℃

|      | 1#     |        |        |        | 2#     |        |        |        |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|      | TI1    | TI2    | TI3    | TI4    | TI1    | TI2    | TI3    | TI4    |
| 上层 A | 260.54 | 281.02 | 297.68 | 300.77 | 240.80 | 300.67 | 287.86 | 262.89 |
| B    | 265.48 | 294.20 | 280.39 | 287.37 | 309.30 | 300.72 | 282.72 | 230.13 |
| 中层 C | 266.55 | 292.22 | 281.79 | 288.15 | 285.77 | 297.24 | 282.04 | 276.45 |
| D    | 252.31 | 273.14 | 262.60 | 291.05 | 233.49 | 248.09 | 244.40 | 271.82 |
| E    | 250.69 | 293.76 | 254.62 | 290.72 | 231.91 | 242.52 | 238.09 | 262.45 |
| 下层 F | 245.58 | 262.94 | 249.26 | 284.46 | 231.27 | 258.63 | 235.52 | 260.98 |
| G    | 247.05 | 263.18 | 249.51 | 289.26 | 232.41 | 251.97 | 243.31 | 282.33 |

注:A~G 表示合成反应器沿轴向由上而下的催化剂床层位置;TI1~TI4 表示沿径向从中心管到反应器外壁由内向外方向的催化剂床层位置。

表 2 甲醇合成反应器生产的 MTO 级甲醇分析数据(质量分数)

| 时间     | 乙醇      | 正丁醇    | 异丁醇    | 戊醇     | 丙酮    | 辛烷    | 甲酸甲酯  |
|--------|---------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 2010.9 | 579.93  | 107.82 | 120.39 | 63.39  | 4.55  | 4.17  | 29.18 |
| 2011.9 | 1634.83 | 162.49 | 138.47 | 65.76  | 9.70  | 5.84  | 11.81 |
| 2012.7 | 5164.11 | 489.54 | 481.57 | 192.12 | 31.59 | 10.92 | 30.32 |

### 3.2 存在问题原因分析

经研究表明,催化剂的反应活性随着反应温度上升而提高,但其衰减速率也越来越快<sup>[2]</sup>。甲醇合成主要采用铜基催化剂,这种催化剂的活性中心为溶解在 ZnO 中的 Cu<sup>+</sup><sup>[3-4]</sup>,催化剂活性的好坏与催化剂表面的 Cu<sup>+</sup> 活性中心有关,随着温度的升高,铜基催化剂晶格变大,催化剂比表面积减少,导致其活性下降;如图 3<sup>[5]</sup>,在相同条件下,烧结温度越高,铜基催化剂晶粒越大,比表面积越小,其活性越弱,催化寿命越短。

如表 1 所示,合成气反应器催化剂床层上层的温度相对下层的较高,床层外围的温度较靠近中心管的内层的温度较高,温差甚至高达 70℃。在现有典型大型径向流合成反应器技术中(以 A 项目为

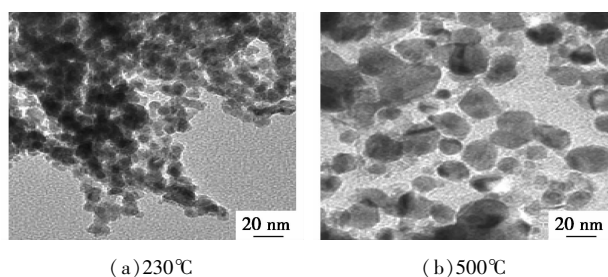


图3 不同温度下烧结后的催化剂的TEM照片

例),汽包里的锅炉给水从反应器底部进入换热管,吸收反应热后变成蒸汽再返回汽包。在反应器中下部位置的锅炉给水温度较低,与较高温度的催化剂床层温差较大,能吸收更多的反应热升温后形成高温锅炉给水和高温蒸汽,这股冷却介质越往上走,温度越高,其与接近的催化剂床层温度温差也越小,另外,由于越往上,随着导热系数较低的水蒸汽增加,导热系数较高的液态水减少,撤热能力也越差;这样,流经反应器上部的高温锅炉给水和高温蒸汽撤热能力远弱于流经反应器中下部的温度较低的锅炉给水,使得反应器上部产生的反应热不能及时被移除,所以从轴向看反应器催化床层上部温度远远高出催化床层中下部温度。从径向看,中心管内的合成气经分配孔沿径向从内到外通过反应器中环形空间的催化剂床层,在这样的过程中,甲醇合成反应不断进行,也不断地释放反应热;对于A项目典型大型径向流合成反应器,由于催化床层的换热管束均布设计使其外环区域的换热器撤热能力不足,导致反应热不断累积,造成了催化床层外环区域的温度高于其内层温度的现象,其温差也较大,尤其是负荷增加后这种现象更加明显;另外,中心管内的合成气经分配孔沿径向从内到外通过反应器中的催化剂床层进入收集器的行程短,合成气在催化剂床层内停留时间不足,导致单程转化率低(催化剂初期时CO单程转化率也仅为44%),为使维持甲醇产量,不得不将循环气量维持在一个较高的水平;在装置运行初期,循环气量就已经超出了设计值,而随着催化剂活性不断减弱,循环气量不断增大,最后远远超出了设计值。

由于以上原因导致反应器催化床层上部和外环区域温度明显高出正常水平,从而加快了这2部分区域的催化剂活性衰减,尤其是上部区域,这一大块区域的催化剂将最早达到失活期或者活性降到了很低的水平,导致穿过这一大块区域的合成气几乎没有进行合成反应便离开了反应器,这样,在催化剂中

末期以后,即使提高反应温度,合成气单程转化率也在快速下降,2010年7月运行初期CO单程转化率为44%,2011年7月为35%~37%,到了2012年7月为18%~27%。这样提高反应温度,不但无法维持合成气单程转化率,还加快了催化剂的失活和单程转化率的下降,造成恶性循环,导致工况恶化,循环气量大增,甲醇产量明显下降,副产物明显增加,最后催化剂不得不提前更换,这些问题是反应器设计的先天不足造成的,从操作上调整优化的空间较窄。

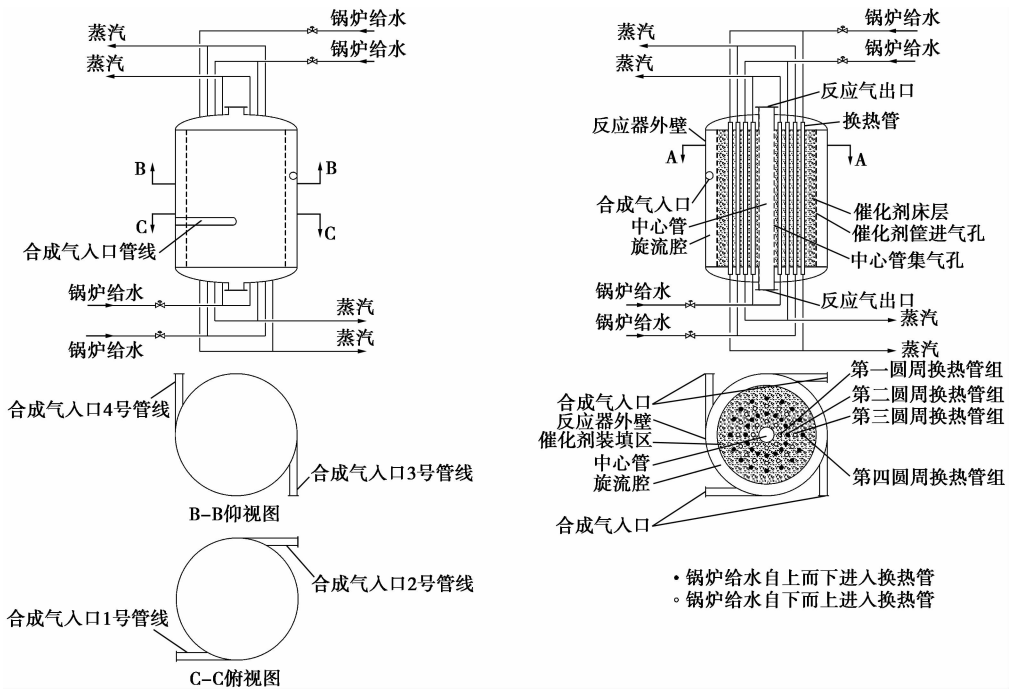
## 4 径向流合成反应器的优化创新

为从根本上解决以上问题,根据运行中现有A项目甲醇合成反应器暴露出的问题和缺陷,分析制约长周期高负荷稳定生产的因素,对甲醇合成反应器进行改造、优化和创新<sup>[6]</sup>。

### 4.1 旋流设计

图4为优化创新后的径向流甲醇合成反应器结构示意图,对于该反应器,反应器器壁和催化剂床层之间设置有旋流腔,旋流腔为一环形圆柱体形式的空腔;4根合成气入口管线分别沿着反应器壳体圆周面切线方向设置,其中,合成气入口1号管线和2号管线中心对称地设置在催化剂床层1/3高度处;3号管线和4号管线中心对称设置在床层2/3高度处。如图4所示,首先合成气由合成气入口管线沿旋流腔切向方向进入反应器旋流腔,合成气切向进入的方式可使合成气沿着反应器器壁做圆周旋流运动,合成气在圆周旋流的过程中向上下2个方向扩散旋流,旋流的方式使合成气在旋流腔内充分扩散后才进入催化剂床层在催化剂的作用下进行反应,且合成气分别从催化剂床层1/3高度处和催化剂床层2/3高度处4根圆周对称的合成气入口管线进气,使得合成气在反应器整个催化剂床层轴向上分布更为均匀,这将有利于反应器催化剂床层在轴向上的负荷均匀分布。

催化剂装填在催化剂管内形成催化剂床层,催化剂管表面均匀分布有催化剂管进气孔;反应器中轴线上设置有中心管,中心管管壁表面均匀分布有中心管集气孔,中心管上下两端开口,即反应气出口。合成气进入旋流腔沿着轴向空间均匀分布后,通过催化剂管表面均匀分布的催化剂管进气孔螺旋流入催化剂床层,如图5右图所示,合成气沿弧线从外向内通过该反应器的催化剂床层,而合成气在A项目中径向流甲醇合成反应器技术中则是沿直线从



注:本文中为了阐明双向撤热的设计理念,以 4 个圆周换热管组来举例说明,本自主创新的反应器中不局限于 4 个系列的换热管组(仅是示意图),可以是 6 个系列、8 个系列或者更多。

图 4 优化创新后的径向流甲醇合成反应器结构示意图

内向外通过该反应器的催化剂床层;这样,在相同条件下,相对于 A 项目中径向流甲醇合成反应器技术,合成气在优化反应器内催化剂床层的行程相对更长,使得更多的合成气能够参与反应,从而获得更高的单程转化率。

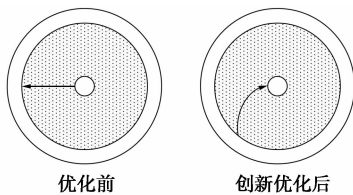


图 5 A 项目中径向流甲醇合成反应器优化前后合成气在反应器催化剂床层的流线示意图

#### 4.2 双向撤热设计

从汽包来的锅炉给水进入反应器的换热管并部分气化带走甲醇合成反应过程中产生的反应热。催化剂床层温度可通过控制锅炉给水的流量和蒸汽的压力调节;在催化剂床层内,合成气在催化剂的作用下部分反应后形成反应气沿径向通过中心管集气孔汇集到中心管内,然后反应气从中心管上下两端的反应气出口离开反应器,从上下两端的反应气出口离开反应器的两股合成气汇合后,进入合成气换热器预热即将进入反应器的合成气。

如图 4 和图 6,反应器催化剂床层内设置有由

螺旋腔向中心管方向逐渐密集的换热管组,换热管组根据其取热介质流动方向的不同沿着径向间隔圆周排列,由内向外,为 4 圈圆周布置换热管组,分别是第一、二、三、四圆周换热管组;其中,对于第一、三圆周换热管组,汽包锅炉给水自下而上进入换热管,对于第二、四圆周换热管组,锅炉给水自上而下进入换热管;这样,既有自下而上的锅炉给水吸收反应器下半部反应热,又有自上而下的锅炉给水取走反应器上半部产生的反应热,同时,冷却介质相向流动的副产蒸汽去蒸汽管网

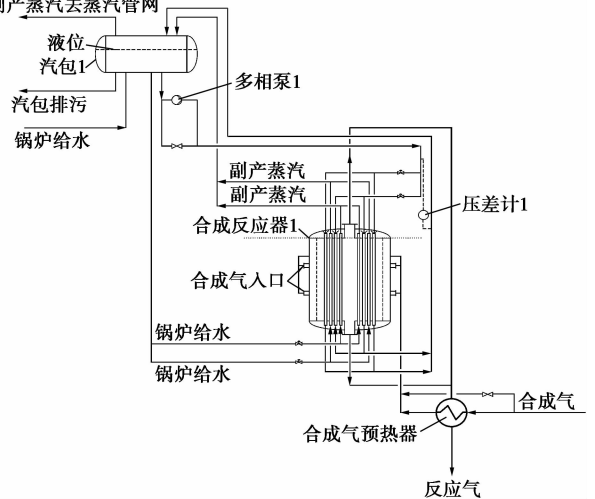


图 6 优化反应器撤热系统的工艺示意图

换热管沿径向间隔圆周均布排列,越靠近中心管的位置,换热管也越密,可有效地避免由于反应气携带越来越多的累积反应热量导致催化剂床层内侧超温,这种设计使得反应器催化剂床层径向轴向的温度趋于平缓。

如图4和图6,由汽包底部引出两锅炉给水总管,第一条锅炉给水总管分两路,一路供给第一圆周换热管组,该路汽包锅炉给水由下而上进入第一圆周换热管组换热管中,另一路给第三圆周换热管组,该路汽包锅炉给水由下而上进入第三圆周换热管组换热管,部分气化或全部气化后,离开第一、三圆周换热管组后的换热介质汇为一路后返回汽包进行气液分离;第二条锅炉给水总管中的锅炉给水先经由多相泵略为加压后为两路,一路供给第二圆周换热管组,该路汽包锅炉给水由上而下进入第二圆周换热管组换热管,另一路供给第四圆周换热管组,该路汽包锅炉给水由上而下进入第四圆周换热管组换热管,全部气化或部分气化后,离开第二、四圆周换热管组后的换热介质汇为一路返回汽包气液分离,如图6所示,该管线上设置有多相泵,可根据实际情况调节,以避免蒸汽倒窜。

#### 4.3 其他优化设计

中心管上下两端开口设计有利于上下催化剂床层负荷的均匀以及加快高温反应气的移除,避免床层超温。

采用一种新型立式多元冷却介质粗甲醇分离器技术,强化反应气中粗甲醇分离,进一步降低甲醇合成系统中的甲醇含量,减少甲醇合成中副产物尤其是蜡质的大量生成<sup>[7]</sup>。

#### 4.4 有益效果

采用以上具有自主知识产权的甲醇合成反应器技术,具有以下优点。

(1)合成气旋流进料设计,有利于合成气在反应器催化剂床层轴向上的均匀分布,减少由于合成气分布不均导致的反应床层局部超温问题,并增加合成气在催化剂床层的行程和接触时间,可有效提高单程转化率,减少循环量,减轻循环气压缩机负担。

(2)催化剂反应床层双向撤热设计,使反应器催化剂床层径向轴向的温度趋于平缓,减少由于撤热不均导致的反应床层局部超温问题,可有效减缓甲醇合成催化剂活性的衰退,延长催化剂用于生产

的使用寿命,根据相关文献进行计算机模拟计算,采用该自主创新的甲醇合成反应器技术,参考实际运行数据,在催化剂使用2年之后,在相同条件下,同一种催化剂的活性比现有A项目中径向流甲醇合成反应器甲醇反应器催化剂要高,其CO单程转化率要高出现有A项目中径向流甲醇合成反应器甲醇合成至少10%<sup>[5]</sup>。

(3)反应器催化剂床层内设置在径向方向由外向内逐渐密集的换热管组,有效避免合成气穿过催化剂床层时热量累积导致温度升高。

(4)中心管上下两端反应器出口设计使合成气在催化剂床层分布均匀,且相对于单出口结构的方式更能提高处理气量。

(5)强化反应循环气中粗甲醇分离技术,可减少甲醇合成中副产物尤其是蜡质的生成<sup>[7]</sup>。

## 5 结语

为解决A项目中径向流甲醇合成反应器甲醇反应器在实际运行中出现的问题而开发的具有自主知识产权的大型径向流甲醇合成反应器,既保留了A项目中径向流甲醇合成反应器便于大型化和易于操作的优点,又可有效地解决催化剂床层温度分布不均、超温严重、催化剂活性下降快以及副产物高的问题,为我国大型径向流甲醇合成反应器的自主创新摸索出一条可行的道路。

## 参考文献

- [1] 吴秀章,胡先君,闫国春,等.煤制低碳烯烃工艺与工程[M].北京:化学工业出版社,2014:101-151.
- [2] 楼寿林,卢幕书.催化剂层温度分布对甲醇合成的影响[J].化肥工业,1992,(3):30-32.
- [3] Heman R G, Klier K, Simmons G W. Catalytic synthesis of methanol from CO/H<sub>2</sub> (I): Phase composition, electronic properties and activities of the Cu/ZnO/M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. J Catal, 1979, 56: 407-429.
- [4] Ying W Y, Fang D Y, Zhu B C. Hydrogen sulfide poisoning of methanol synthesis Cu-based catalyst (I): Intrinsic deactivation kinetics [J]. Fuel Sci Tech Intl, 1995, 13(3): 273-287.
- [5] 左宜赞,张强,韩明汉,等.铜基甲醇催化剂的高温烧结[J].催化学报,2009,30(7):624-630.
- [6] 神华集团有限责任公司,气固相催化反应器:CN,202823312U[P].2013-03-27.
- [7] 神华集团有限责任公司,甲醇合成系统:CN,202808648U[P].2013-03-20. ■