

联醇合成塔反应器分析与模拟^{*}

王 良

高庆国

(平顶山尼龙 66 盐厂, 467013) (河南省化工研究所, 郑州, 450052)

刘国际

雒廷亮

(郑州工业大学化工系, 450002)

摘 要 本文对联醇合成塔反应器建立了一维数学模型, 并用某厂实际生产数据对模型进行校正。模型的计算结果与合成塔实测结果相吻合, 说明建立的数学模型是可行的, 可用于联醇合成塔的分析与模拟。

关键词 一维模型; 甲醇合成; 催化反应器; 模拟

中图分类号 O621.12

前言

联醇合成由于其生产装置简单, 在原合成氨系统上稍加改造即可投产, 因此国内许多中小型化肥厂纷纷上马, 生产甲醇。联醇生产装置开车容易, 但要将其开得比较好确非易事^[1]。这主要是因为联醇合成催化剂受合成氨原料净化的影响, 常常会引起中毒失活而使得催化剂使用寿命下降。其次, 由于化肥厂的联醇合成塔又大多采用旧的氨合成塔改造而成, 而甲醇合成为强放热反应 (25℃时, CO 与 H₂ 合成甲醇的反应热为 90.64KJ/mol), 因此, 生产中如果操作不当, 就可能造成局部床层温升过大, 使催化剂热失活。由此看来, 研究甲醇催化合成反应器中, 床层各部位的温度、浓度分布和变化, 对于指导工业生产的实际操作有着重要的意义^[2]。

1 研究内容

选择某厂联醇合成塔为研究对象, 当厂方停车更换催化剂时, 从合成塔的上、中、下部取出三个使用后 (中毒、失活的催化剂) 编号分别为 CM-01, CM-02, CM-03 的样品, 测定了孔结构参数, 硫中毒量。从测定结果看, 由合成塔顶部到下部催化剂的比表面增大, 硫含量减小, 变化趋势非常明显。

我们由催化剂的孔结构参数和中毒深度, 结合联醇 C₂₀₇ 催化剂动力学方程, 来建立联醇合成塔一维数学模型, 并由生产实际工艺数据, 进行模拟计算。

^{*} 河南省自然科学基金资助项目, 项目编号: 954090115

收稿日期: 1997-01-16

表 1 催化剂孔结构参数

催化剂型号	S _g (m ² /g)	V _g (ml)	\bar{r} (cm)	θ	δ
CM－01	33	0.11	6.6×10 ⁻⁷	0.306	2.60
CM－02	37	0.14	7.57×10 ⁻⁷	0.365	2.62
CM－03	54	0.16	5.93×10 ⁻⁷	0.418	2.65

表 2 催化剂中毒后硫含量

催化剂型号	CM－01	CM－02	CM－03
硫含量 S %	9.4	2.6	0.05

2 数学模型

由于该厂甲醇合成塔是三套管式，所以在建立数学模型时需考虑绝热段和冷却段两部分。选甲醇和 CO₂ 为关键组分，一维数学模型为^[3]

绝热段：

$$\frac{dy_m}{dl} = \frac{CoR}{W_{oh}} \cdot \frac{dy_m}{dT}$$

(1)

$$\frac{dy_{CO_2}}{dl} = \frac{CoR}{W_{oh}} \left[\frac{2y_{CO_2}}{1 + 2y_m} \cdot \frac{dy_m}{dT} - 22.4 \theta (1 + 2y_m) \cdot r_{RS} \right]$$

(2)

$$\frac{dT_b}{dl} = \frac{1}{(1 + 2y_m) C_{ph}} \left[(1 - \Delta H_{RCO}) \frac{dy_m}{dl} + (-\Delta H_{RRS}) \frac{dy_{CO_2}}{dl} \right] - L_{oss}$$

(3)

冷却段：

$$\frac{dy_m}{dl} = \frac{CoR}{W_{oc}} \cdot \frac{dy_m}{dT}$$

(4)

$$\frac{dy_{CO_2}}{dl} = \frac{CoR}{W_{oc}} \left[\frac{2y_{CO_2}}{1 + 2y_m} \cdot \frac{dy_m}{dT} - 22.4 \theta (1 + 2y_m) \cdot r_{RS} \right]$$

(5)

$$\frac{dT_b}{dl} = \frac{1}{(1 + 2y_m) C_{pb}} \left[(-\Delta H_{RCO}) \frac{dy_m}{dl} + (-\Delta H_{RRS}) \frac{dy_{CO_2}}{dl} \right] - \frac{K_{ba} \cdot m_t \cdot \pi \cdot da (1 + 2y_m)}{N_{To} \cdot C_{pb}} (T_b - T_a) - L_{oss}$$

(6)

$$\frac{dT_a}{dl} = \frac{K_{ba} \cdot m_t \cdot \pi \cdot da (1 + 2y_m)}{N_{To} \cdot C_{pb}} (T_b - T_a)$$

(7)

C₂₀₇ 催化动力学方程为^[4]：

$$\frac{dy_m}{dT} = k_T (1 + 2y_m)^2 P^{2.1} (y_{CO} y_{H_2}^{0.7}) \left[1 - \frac{y_m}{K_{pco} P^2 y_{CO}^2 y_{H_2}^2} \right]$$

(8)

式中 $k_T = \exp \left(-2.18447 - \frac{6050}{1.9877} \right) \left(\frac{10}{P} \right)^{0.8} \cdot 3600 \text{ MPa}^{-2.1} \text{ h}^{-1}$

K_{PCO} —— CO 加氢反应平衡常数 Mpa 。

$T_b \cdot T_a$ —— 分别为催化床、内外冷管环境内混合气体的温度。

y_m —— 甲醇的摩尔分率。

$Loss = \frac{K_{ba} \cdot \pi \cdot D_R}{N_T \cdot C_{pb}} (T_b - T_s)$ ，表示催化床由于床外散热而引起的单位长度温度降，其值随保温情况而异，一般可取 $Loss = (1 \sim 2) ^\circ C / m$ ，本文取 $1.5 ^\circ C / m$ 。

上述方程组的初始条件：

$$\begin{aligned} l &= 0, T_b = T_{b0}, y_{H_2} = y_{H_2}^0, y_{CO} = y_{CO}^0, y_{CO_2} = y_{CO_2}^0, y_{N_2} = y_{N_2}^0, \\ y_{CH_4} &= y_{CH_4}^0, y_m = y_m^0, y_{H_2O} = y_{H_2O}^0, \\ N_T &= N_{T0} \end{aligned}$$

COR 为活性校正系数。

在固定床反应器的一维拟均相数学模型中，催化剂的活性校正系数是一项重要参数^[5]。甲醇合成催化剂活性校正系数与以下三个因素有关：①催化剂的内扩散效率因子 COR_1 ；②催化剂的中毒及寿命因子 COR_2 即原料气中含硫化物使催化剂中毒对活性的影响，且催化剂使用时间越长，对活性的影响越严重；③催化剂的床高因子 COR_3 ，即不同床层高度催化剂由于流动、装填、冷管对颗粒的壁效应等的影响。

即 $COR = COR_1 \cdot COR_2 \cdot COR_3$

(1) 气体在催化剂颗粒上扩散而对宏观活性的影响 $COR_1^{[6]}$

在甲醇 C_{207} 催化剂颗粒上建立甲醇关键组分的扩散—反应方程。

$$\frac{d^2 y_m}{dx^2} + \frac{2dy_m}{x dx} = - R_p^2 M \Phi(y_m) \tag{9}$$

$$\Phi = \frac{R_p}{3} \sqrt{-M \Phi'(y_m)} \tag{10}$$

进行近似解的求取

$$COR_1 = \frac{1}{\Phi} \left[\frac{1}{th(\frac{1}{3\Phi})} - \frac{1}{3\Phi} \right] \tag{11}$$

(2) 铜基催化剂被 H_2S 中毒的速率方程为一级失活方程

$$-\frac{d\alpha}{dt} = Kd \cdot y_{H_2S} \cdot \alpha \tag{12}$$

即 $\ln(\alpha/\alpha_0) = Kd \cdot y_{H_2S} \cdot t$

$$COR_2 = \alpha/\alpha_0 = \exp(Kd \cdot y_{H_2S} \cdot t) \tag{13}$$

(3) 由于冷管间对颗粒的壁效应，使径向流体的温度、浓度、流速不均匀，以及还原程度等因素所引起的床高因子为 COR_3 。在反应器模拟时，先定好总校正系数 COR ，依次计算出 COR_1 、 COR_2 ，反算出 COR_3 ，并根据 COR_3 分布与已有数据比较，以及将计算出的结果与工厂实际操作数据相比较，如果吻合，可以认为总校正系数 COR 符合实际情况。这一方法已在文献中采用过^[2]。

本文中活性校正系数根据上述三部分，由工厂实际生产数据而得到。

甲醇合成塔结构参数 (单位 mm)：

外筒 $\varnothing 812 \times 13110$ (径、高)

冷管	催化剂筐直径	$\varnothing 732 \times 14$
	三套管外管	$\varnothing 44 \times 2.5$
	内衬管	$\varnothing \Phi 29 \times 2.5$
	内管	$\varnothing 22 \times 1$
	数量	36
	中心管直径	$\varnothing 159 \times 10$
	绝热层高度	1300
	冷却层高度	7635
	冷管传热面	$12.7 \text{m}^2/\text{m}^3$
	催化剂填充容积	3.1m^3

采用龙格库塔法，对入口温度用打靶法进行求取^[7]，具体的模拟计算框图如下：

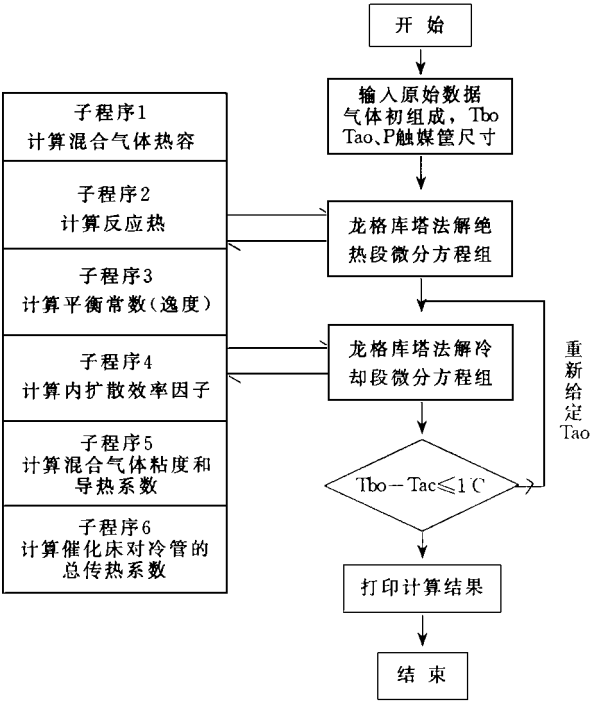


图 1 模拟计算框图

3 模拟结果：

(1) 操作条件 96 年 5 月 19 日早班，催化剂使用半个月；反应器压力 10.5Mpa，进塔气温度 30℃，气量 2500Nm³/h，进塔气组成：
H₂：0.7210；H₂O：0.0033；CO：0.038；CO₂：0.008；CH₄：0.0042；N₂：0.2255；CH₃OH：0。
合成塔出口粗甲醇含量：3.9%
活性校正系数：绝热段 COR=0.60

冷却段 $COR=0.60\sim0.45$

计算结果见表 3、表 4

表 3 塔出口绝热段计算结果

L (m)	Tb (℃)	ym	yco
0	210	0. 0	0. 038
0. 1	212. 9	0. 0016	0. 0367
0. 5	222. 7	0. 0041	0. 0332
1. 0	235. 7	0. 0095	0. 0288
1. 2	246. 3	0. 0114	0. 127

表 4 塔出口冷却段计算结果

L (m)	Tb (℃)	Ta (℃)	ym	yco
1. 3	245. 8	137. 7	0. 0123	0. 0261
2. 0	237. 2	151. 9	0. 0170	0. 0220
3. 0	232. 3	168. 1	0. 0223	0. 0177
4. 0	229. 4	180. 3	0. 0264	0. 0144
5. 0	226. 2	189. 6	0. 0296	0. 0120
6. 0	224. 1	196. 6	0. 0321	0. 0102
7. 0	222. 6	201. 8	0. 0341	0. 0088
8. 0	221. 1	205. 7	0. 0357	0. 0078
8. 9	220. 1	208. 4	0. 0368	0. 0070

$T_{a2}=135.5^{\circ}\text{C}$ (冷管入口温度)

(2) 95 年 10 月 5 日, 催化剂使用后期, 压力 10.0Mpa , 气体入塔温度 30°C , 进塔气量 $34000\text{Nm}^3/\text{h}$ ’, 进塔气体组成:

H_2 : 0. 713; H_2O : 0. 0033; CO : 0. 03; CO_2 : 0. 012; CH_4 : 0. 0042; N_2 : 0. 2236; CH_3OH : 0。

活性校正系数 COR : 绝热段 0. 43; 冷却段 $0.43\sim0.30$ 。模拟计算结果见表 5、表 6:

表 5 塔进口绝热段模拟计算结果:

L (m)	Tb (℃)	ym	yco
0	258	0	0. 0299
0. 1	261. 99	0. 00050	0. 0297
0. 5	265. 68	0. 0022	0. 0390
1. 0	268. 77	0. 0040	0. 0281
1. 2	270. 9	0. 0048	0. 0280

冷却段 $T_{a2}=225.34^{\circ}\text{C}$

表 6 塔进口冷却段计算结果

L (m)	Tb (°C)	Ta (°C)	ym	yco
1. 3	269. 8	227	0. 0051	0. 0279
1. 8	263. 2	238. 8	0. 0075	0. 0268
2. 5	260. 8	245. 2	0. 0095	0. 0258
3. 5	260. 1	250. 8	0. 0121	0. 0245
4. 5	260. 6	254. 6	0. 0141	0. 0233
5. 5	261. 3	256. 9	0. 0158	0. 0233
6. 5	261. 9	258. 7	0. 0173	0. 0213
7. 5	262. 4	259. 8	0. 0182	0. 0206
8. 5	261. 9	260. 0	0. 0183	0. 0205
8. 9	260. 2	260. 8	0. 0185	0. 0200

表 7 合成塔不同床层位置实测温度

测点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
温度	248℃	253℃	260℃	273℃	272℃	268℃	265℃	263℃	269℃	262℃	258℃

出口甲醇实测含量为 1. 8%。由模拟的温度分布与浓度分布可见结果与实际工业生产中操作数据相吻合，说明模型建立的比较反映实际状况。

从反应器中取出的催化剂物性分析可看出，由合成塔顶部到下部的比表面增加，说明上部催化剂有烧结（造成比表面下降）现象；通过模型计算也可以看到当操作条件发生改变时，会使床层内最高温度升高至 300℃左右，这种情况对联醇合成催化剂使用寿命造成很大影响，在实际生产中应避免。因为催化床内温度高低是造成联醇合成催化剂热老化的主要原因，铜基催化剂对热非常敏感，当使用温度超过 300℃以后，老化速度急剧增大。为防止热老化，生产过程中应采取相应一些措施：

- 1、在还原、开停车时按程序进行，防止超温。
- 2、在保证生产的前提下，尽量降低操作温度，每次提升热点温度应慎重。
- 3、适当提高新鲜气中 CO₂ 含量。由于 CO₂ 加氢反应热较小，且可进行逆变换反应，提高 CO₂ 可使温度易控制，但太高容易造成粗甲醇中水含量高。

4 结论

- 1、建立了联醇合成塔反应器一维数学模型，用工艺数据模拟出的温度、浓度分布与实际测量值相吻合，说明建立的数学模型是可行的，符合实际。

