

# 林达大型甲醇、二甲醚、合成油和IGCC联产新技术开发及工程化

楼 韧 楼寿林

(杭州林达化工技术工程有限公司, 杭州, 310012)

**摘要:** 分析合成气制甲醇、二甲醚、汽油的技术和大型化面临的技术难关, 介绍林达卧式水冷甲醇合成塔工程应用, 以及新开发的低循环固定床合成技术应用于大型甲醇、一步法二甲醚、一步法合成气经甲醇制汽油和化工-IGCC联产技术, 单塔能力年产百万吨, 醇净值20%, 化工-动力联产比单产节能10%多。

以煤基甲醇体系为核心的能源化工作为我国二十一世纪化学工业发展的方向, 正为越来越多的人认识并逐步成为事实。近年来中国煤化工迅速发展, 我国各地正兴建大批低压甲醇装置, 且规模越来越大, 最近又正在兴起一轮兴建二甲醚装置的热潮。与此同时, 以甲醇为原料制烯烃(MTP、MTO), 制氢MTH, 制油MTG以及甲醇、二甲醚整体煤气化联合循环发电(IGCC)等项目也令人关注。

在上述大型甲醇、二甲醚、合成油和化工-IGCC联产, 而其中作为核心的反应器技术尤为显著。林达公司近期先后开发了低循环或不循环的立式、卧式水冷固定床反应器技术、一步法二甲醚、一步法合成气经甲醇制汽油和甲醇、二甲醚、合成油和IGCC动力联产等多项技术, 并申请了多项中国和PCT专利。

## 1 大型合成气制醇、醚、汽油和IGCC联产的技术瓶颈

1.1 合成设备放大受到运输条件的限制。目前国外甲醇合成技术在大型化方面采取的措施主要有: 一是设备规格放大, 二是增加台数, 设置多个(串联或并联)反应器等, 用多个并联或串联反应器则增加投资和运行成本, 设备放大除增加加工制造难度外, 由于中国煤炭资源多在内陆, 与大型设备加工制造厂相距遥远, 目前国内道路、桥梁、涵洞等运输上限一般为4.5M, 象中海油建滔年产60万吨甲醇装置那样合成反应器直径在5M以上, 在我国内陆建设的装置普遍无法解决其运输问题。

1.2 降低循环比是降低生产成本的关键, 是大型合成技术的方向。现有技术甲醇合成中循环气和新鲜原料气的mol数比(循环比)有5倍多, 合成气制二甲醚和费托反应制汽油, 循环气也数倍于合成气。反应气中甲醇产物只有5%上下, 大大低于产物平衡浓度。尽量降低循环比意味着系统处理气量大幅减少, 既可有效缩减设备和管道的规格, 降低投资, 有利大型化, 又可充分回收反应热, 降低循环机能耗, 节约生产成本。

1.3 降低循环比，提高净值的关键是反应器的移热。区别于国外装置以天然气原料为主，国内的大甲醇项目大多是以煤制优质合成气，用Shell 或 Texco 水煤浆纯氧制合成气， $H_2$ 、CO总含量高达95%，惰性气低，在8Mpa 230℃合成压力下甲醇平衡浓度超过50%。但因甲醇合成反应热大，反应过程的反应热不能及时移走，超过催化剂耐热温度，反应难以进行，故需几倍于合成气的循环气带走反应热，并通过较大循环气量将进塔气中CO由合成气中的30%左右稀释降至5—10%，反应气中产物浓度也随之降低至5%左右，达到避免反应过于剧烈而导致催化剂超温失活。如果大幅度降低循环气量甚至无循环一次性通过（如用于甲醇、二甲醚和IGCC联产），则现有固定床反应器技术在移热方面无法满足要求。

1.4 用浆态床解决移热应用的局限性。采用浆态床可强化反应器移热，降低循环比，提高反应气产物含量。但浆态床（三相床）增加反应过程中反应气液（导热油）固（催化剂）中传质阻力，降低反应效率，反应器直径大，床层高，催化剂处理复杂，大型工程化应用受到限制。国外一套日产260吨的浆态床甲醇装置和日产100吨（实际60吨）二甲醚浆态床反应器已停运多年。

1.5 固定床沿程优化移热设计，解决低循环比强放热难题。由前所述，大型合成技术方向是降低循环比，而固定床反应要降低循环比的突破口就是解决反应移热问题，对管外装催化剂的管冷塔，单位催化剂换热面多为20~30 $m^2/m^3$ ，林德螺旋管为50，国内外双套管塔 $<20 m^2/m^3$ ，比管壳塔低得多。为了强化移热只好采用降低锅炉水的汽化压力和温度，有双套管塔管内外传热温差高达140℃，但这在低循环比、高单程合成净值工况下会有问题。

由于甲醇合成的反应热决定于气体在催化剂上反应速率的大小，而反应速率是沿催化剂床层变化的，不论是轴向塔还是径向塔都是反应开始由低到高，在前半部分有个反应速度的峰值，然后逐步降低（如图1），而且循环比小，峰值升高，在后半部分反应变慢，反应热也减小，这样在低循环比、高合成率、高净值条件下，温

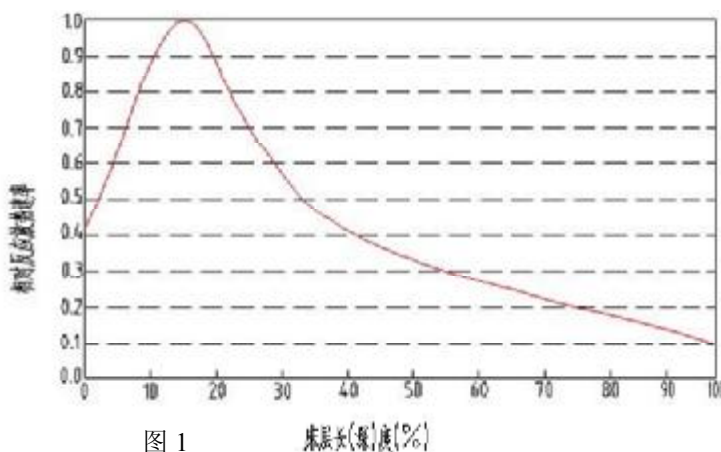


图 1 床层长(程)度(%)

度高低相差更大，当采用降低锅炉水汽化温度时满足了前部移热，却带来后部温度过低，但根据这一特点，如果能在高反应热区采用增加换热面积等措施，加强移热，即可解决这个难题，克服瓶颈，防止催化剂过热，这在现有管壳式反应器中无法实现，但如果采用下面的卧式反应器就可做到。

## 2 林达大型卧式水冷反应器结构和特点

林达公司基于对国内外大甲醇技术现状的分析，经多年努力开发了能适用于大型化、低循环比工况，具备强移热能力的甲醇反应器技术，包括立式水冷、卧式水冷副产中压蒸汽的甲醇合成反应器，并均已成功应用于年产 10 万吨以上甲醇装置，其中尤其是卧式水冷甲醇反应器（专利名“横向管式换热

反应设备”，专利号 ZL200420116978.6），近期又进一步开发了适用无循环卧式合成反应器专利技术。

卧式水冷反应器结构示意图如下图 2。卧式水冷壳体和水管组构成，触媒装填在管间，合成气通过封头处进口进入上方的弓形通道，经过气体分布板流入床层，与密布床层内的水管呈 90°错流流动，反应气从另一端封头的出口出塔，冷却介质水通过进水管和管箱后进入水冷管组内，吸收管外反应热，控制床层反应温度。

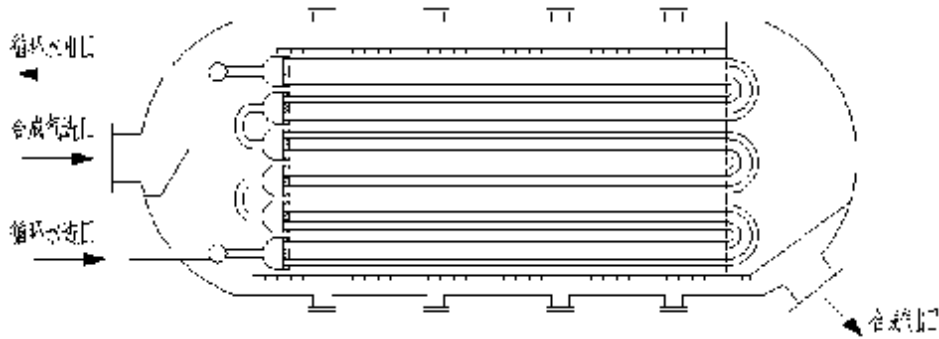


图 2 卧式水冷反应器结构示意图

可见卧式塔克服管壳塔无法按反应进行过程调节换热量大小的缺点，用卧式水冷管横向排列，换热水管从上到下沿气体流动方向就可以根据需要疏密不同排列，即在上部催化剂床层反应器速度最大部位采用多而密布管，而后期反应速度和反应热小的部分少布管，通过合理设计换热水管和其连续的蒸汽热量移去系统，由此解决了低循环比（可小到 1 以下），高进合成塔气 CO（可达 20% 以上）下催化剂不超温的难题。

林达卧式水冷合成反应器从下述几个主要方面为以煤制原料气的甲醇大型化创造有利条件：

1、高容积率，换热管外装催化剂，容积率为管壳型二倍。

2、从多方面强化反应器移热：

(1) 换热管布管紧凑，换热面高，比冷面高，为管外装催化剂的换热管型合成塔中最高，比双套管水冷塔高数倍。

(2) 传热系数高，反应气体与水管内横向流动水成 90°错流换热，比气体顺换热管纵向流传热系数高 1 倍多；错流最大程度减小管壁效应造成的温度和浓度不均匀性对反应效率的影响。

(3) 卧式水冷管横向排列，反应气由上而下流动反应，可以根据需要沿反应方向换热管疏密不同排列，在上部催化剂反应放热高峰处布管密而多，下部反应速度和反应热小的部分少布管，通过合理设计换热水管和其连接的蒸气热量移去系统，强化移热，解决换热瓶颈。

3、低循环比，高净值。因有上述强移热措施，可用低循环比（<2）或无循环一次通过，出塔甲醇浓度由现在 5% 提高到 10% 甚至 20% 以上。合成圈设备和管道大幅缩小，投资降低，吨醇副产蒸汽提高，

冷却水用量、循环机和水泵电耗降低，能耗和成本降低。

4、压降低，反应气由上而下径向流经床层，催化剂床层短，截面大，路程短，塔压降 0.03~0.05Mpa。

5、合成塔直径小，可通过增加催化床长度提高生产能力，降低加工制造运输难题，减小制造费。

6、化整为零，化大为小，解决大型化方法之一。一是外壳和内件分开，内件可单独更换，提高外壳设备的使用寿命；二是内件分组制造后再组装，方便制造加工检修，对大塔、外壳和内件等部件可运到现场，只需用一小块场地就可组装，不需要立式轴向塔所用的大型起重设备。

7、内件与外壳一端连接，另一端为自由端可自由伸缩，解决了其他换热合成塔、换热管两端固定而易热应力膨胀而拉裂的缺点。

### 3 林达卧式水冷甲醇合成塔的工程化应用和性能

卧式水冷型反应器为林达公司最新开发技术，可应用在特大甲醇装置上，单套能力可实现 40~180 万吨，宁夏宝塔 60 万吨甲醇项目决定采用此项技术并已签定合同，该项目被列入国家科技支撑项目。内蒙古苏里格天然气化工有限公司 18 万吨/年甲醇合成塔改造项目采用卧式水冷，替代现正运行的日本三菱冷激式甲醇合成塔，副产 2.0~4.0MPa 中压蒸汽，目前该装置已成功投运近 5 个月，主要情况如下：

该塔升温还原自 2008 年 6 月 3 日开始至 6 日结束，累计 78 小时。最后将温度升至 231℃恒温出水，还原结束前小时出水量：≤25 Kg，升温还原结束，累计出水 8015 Kg。升温还原过程触媒层温差≤3℃，190℃之前出水量约占总出水量的 94.8%，做到了低温下多出水。6 月 8 日投运初期情况数据如下：

	原料天然气	转化气量	循环气量
气量 Nm <sup>3</sup> /hr	14031	54546	141175

	合成塔入口	合成塔压差	汽包蒸汽	醇分出口
压力 MPa	8.1	0.03	2.4	7.8

温度（℃）：触媒层（1~12 点）：

231.1	229.1	232.9	232.7	229.3	234.1
224.9	225.0	227.2	225.5	225.6	227.2

满负荷生产情况：该塔径短时间轻负荷后，6 月 16 日以来满负荷生产情况下精醇产量已连续多天达到 624 吨/日，超过原 600 吨/日的设计值。

该塔运行中温差小，温度平稳均匀，改变了改造前温差高、床层温度波动大，运行不平稳的状况。卧式水冷塔在还原过程和投运过程中，调节温度方便，操作控制性能好，床层温差大幅下降。

这是目前世界上首台大型卧式水冷甲醇合成反应器的工业装置，它突破了传统合成反应的多个局限性，投运后显示了多方面优势：

1、合成塔床层阻力很低，进出合成塔压差仅有 0.02~0.03MPa，为一般合成塔的十分之一。

2、换热管内外径受高压差，目前已超过 7MPa，按设计可承受高达 9MPa 压差，为目前国内外水冷合成反应器所罕见，设计高压差为缩小合成塔尺寸，提高生产能力提供了条件。

3、低循环比，高甲醇净值。这台卧式水冷塔设计循环比为 2.5，目前实际只有 2.1 左右，比通常降低 50%。根据实际甲醇产量核算，醇净值高达 9%，为一般甲醇合成塔的二倍。

## 4 林达卧式水冷合成反应器应用和推广前景

### 4.1 年产百万吨反应器方案

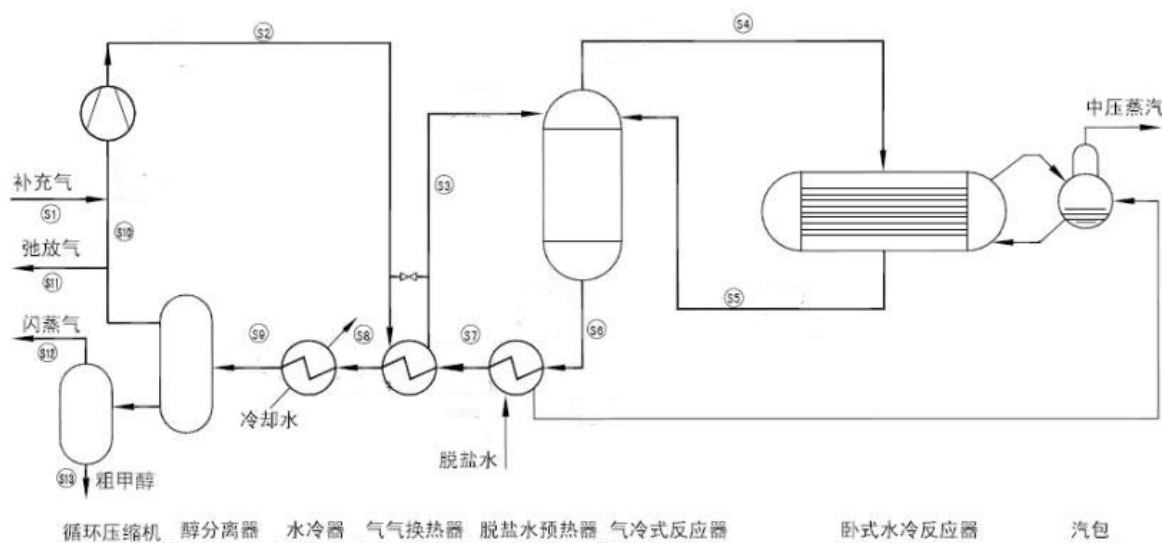
林达为多家用户提供过日产 2000~7500 吨的卧式水冷甲醇塔方案，其中根据中国石化协会化工生产力促进中心要求，上报国家科技部组织年产 180 万吨大型甲醇项目示范工程集成创新备选方案，方案采用了联合反应器流程，合成装置简图见图 1。反应器采用林达卧式水冷反应器和均温气冷反应器各一台，主要设备和技术参数见表 3、表 4。

**表 3 技术指标**

	单位	计算值	备注
合成压力	MPa	8.3	
精甲醇日产量	t/d	5525	未计精馏损耗
粗甲醇浓度	wt%	95.24	
新鲜气量	m <sup>3</sup> /h	528000	
单位精甲醇气耗	m <sup>3</sup> /t	~2350	
循环比		2.0	
循环机功耗	kw	5500	绝热效率按 0.75
合成回路压降	MPa	0.6	
CO 总转化率	%	98.69	
触媒装量	M <sup>3</sup>	210	两塔总装量，基于采用国产催化剂
出塔甲醇浓度	mol%	13.15	
公用工程			
循环水耗（吨醇）	t/t	43	
副产蒸汽			
副产蒸汽压力	MPag	2.5~4.0	
吨醇副产蒸汽	t/t	1.03	

表 4 主要设备参数

设备名称	规格	数量	备注
气冷型反应器	Φ4000×7000 (T-T) ,V <sub>cat</sub> =80m <sup>3</sup>	1	
卧式水冷反应器	Φ4000×17000 (T-T) ,V <sub>cat</sub> =130m <sup>3</sup>	1	



联合式甲醇合成反应流程示意图

目前的甲醇装置普遍设备庞大和能耗较高，其主要原因是：甲醇合成的强放热性、铜基合成催化剂的低耐热性以及目前甲醇反应器的移热能力限制，需要加大合成回路循环气量，稀释入塔 CO 浓度，缓和反应放热并带走反应热，在合成回路中的处理气量是原料气量的 6 倍以上。林达卧式反应器在充分分析合成反应速度的规律和特点，在突破了反应器的移热难题的结构设计后，经过数学模拟计算可以在低循环比，或无循环合成气一次性通过，出塔甲醇含量可达 20% 甚至 30% 以上，这样在同等合成气量情况下，生产能力可成倍提高。例如进塔气量 560000Nm<sup>3</sup>/h，在现有循环比为 5 时年产甲醇 30 万吨，而循环比为零时可达年产 180 万吨，这不仅为大型化提供了很大的空间，而且成倍降低合成回路配套设备、循环机、管道投资和能耗。下表 5 列出了入塔气量为 560000Nm<sup>3</sup>/h 时，同等设备能力在不同循环比下产能的变化：

表 5

循环比	5	2	1	0
新鲜气量 (Nm <sup>3</sup> /h)	93333	186667	280000	560000
入塔气量 (Nm <sup>3</sup> /h)	560000	560000	560000	560000
产能 (万吨/年)	30	60	90	180

## 4.2 合成气一步法或分层一步法制二甲醚技术

合成气一步法合成二甲醚投资省，能耗低，为了有效分离产品，要提高合成气中 CO 含量，这使合成反应中放热更大。采用浆态床可将反应热带走，但易引起催化剂中活性组分分离而失活，反应经过气一液一固传质，降低效率，反应器利用率低，投资大，采用管壳式固定床反应器，在低循环比、高 CO 含量工况下，难以像浆态床那样用降低锅炉水温度带走热量，因为由此会引起床层下部温度过低而不利反应。

林达卧式水冷反应器因可通过合理设计换热水管和其连接的蒸气发生系统，控制反应器上下不同部分的换热速度，因此可成功地解决这一难题。林达开发的分层一步法制二甲醚是用卧式水冷甲醇塔后串连气冷甲醇脱水反应器，将甲醇合成催化剂和甲醇脱水催化剂前后分开装填，用二塔串联的分层一步法合成二甲醚，甲醇合成和脱水二种催化反应温度都可独立调节，满足二种催化剂不同温度，例如甲醇合成 220~280℃，甲醇脱水 260~360℃。其二，二种催化剂分开可以避免两者活性中心互相干扰，甲醇催化剂易被脱水产生的水蒸气氧化失活，而甲醇合成和甲醇脱水催化剂都是工业应用十分成熟的催化剂，因此没有技术风险。

在成功解决目前一步法二甲醚中双功能催化剂的互相匹配基础，也可采用不分层的一步法合成二甲醚，其优点是可采用 H<sub>2</sub>/CO 比等于 1 的合成气减轻 CO 变换负荷可以达到进一步节能，这对煤气化合成气用于二甲醚 IGCC 动力联产更有意义，下面列举分层一步法的实例。

用合成气制二甲醚，甲醇合成塔采用卧式水冷塔，直径 4.0 米，内装铜基甲醇催化剂 160M<sup>3</sup>，甲醇脱水塔采用气冷塔制二甲醚，直径 3.2 米内装 γ-氧化铝甲醇脱水催化剂 75M<sup>3</sup>，经压缩到 8.5MPa 的合成气与循环气汇合，经加热到 230℃进甲醇合成塔，在 250℃左右温度下，在甲醇催化剂层上进行甲醇合成反应。反应热被合成塔内横向水管中的水吸收而副产蒸汽，出甲醇合成塔气体中 CH<sub>3</sub>OH 含量 37%，进入甲醇脱水反应器在 300℃左右温度下脱水生成二甲醚。由原料气量 583596Nm<sup>3</sup>/h 合成得到二甲醚 167 吨/时，年产 135 万吨二甲醚，数据见表 6。

表 6

名 称		原料气	循环气	出甲醇塔气	出甲醚塔气
总气量 Nm <sup>3</sup> /h		583596	244485	473606	473606
成 分 %	H <sub>2</sub>	65.84	63.95	39.22	39.22
	CO	32.15	22.15	13.71	13.71
	CO <sub>2</sub>	1.14	3.71	3.25	3.25
	N <sub>2</sub>	0.25	3.12	1.92	1.92
	CH <sub>4</sub>	0.62	6.52	4.13	4.13
	H <sub>2</sub> O	0	0.097	0.13	17.33
	CH <sub>3</sub> OH	0	0.45	37.65	3.25
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	0	0	0	17.20

### 4.3 合成气 F-T 反应或分层一步法经甲醇制汽油技术

用煤或天然气制取的合成气制烃类的方法，一种是如南非 Sasol 公司可以用经费托反应的方法制得产物，产物主要是柴油且成分复杂，生成的甲烷含量高，一般还需进一步用加氢性改精炼进行处理，故投资大；另一种是通过合成气生成含氧化物甲醇，再由甲醇脱水生成二甲醚进一步脱水生成烃类，例如 Exxon mobil 公司的 MTG 法，MTG 法的主要产品是汽油，质量好，生成甲烷少。对于现有的合成气合成甲醇技术，由于合成甲醇中放出大量反应热，而铜基甲醇催化剂又不耐热，故必需在反应的同时移去反应热，例如管壳式甲醇塔用反应管外锅炉水吸热付产蒸汽移热，由于移热能力受限制，须采用高达 5~10 倍原料合成气的循环气来移走反应热，此时出甲醇合成反应气中的甲醇含量只有 3~6%，因此不适宜将反应气中甲醇直接去脱水生成烃类，所以 MTG 法采用合成气先合成为甲醇，然后经反应气冷却，再从合成气中冷凝分离甲醇，最后将液体甲醇作原料汽化进行脱水反应，由于甲醇脱水的强反应热，故 mobil 的 MTG 法采用高达 9 的循环比，导致能耗高。

通过采用前述林达卧式水冷反应器应用于甲醇合成，将循环比可以由现有的 5~10 降低到 <1，甲醇合成反应气中甲醇含量由现有的 3~6% 提高到 50%，从而将甲醇合成得到的高含量甲醇的合成气不经从气相中冷却分离而直接进甲醇脱水反应器烃化成烃类产品，甲醇脱水同样为强放热反应，同样可采用卧式水冷反应器，采用分子筛例如 ZSM-5 催化剂，反应温度 280~380℃，以及采用沸腾水移热，可副产 10Mpa 上下高压蒸汽，下面列举一例。

用合成气分层一步法制汽油，甲醇合成反应器采用林达卧式水冷塔，直径 3.5 米，内装铜基甲醇催化剂 110M<sup>3</sup>，甲醇脱水反应器采用卧式水冷塔，直径 3.3 米内装 ZSM-5 分子筛催化剂 90M<sup>3</sup>，经压缩到 5.5MPa 的合成气经加热到 220℃ 进甲醇合成反应器，在 250℃ 左右温度下，在甲醇催化剂层上进行甲醇合成反应。反应热被合成塔内横向水管中的水吸收而副产蒸汽，出甲醇合成反应器气体中 CH<sub>3</sub>OH 含量 46%，与甲醇脱水反应器出塔气换热到 300℃ 进入甲醇脱水反应器脱水生成烃。本例中循环比为零，驰放气 2772 kmol/h 全部去 IGCC 发电，由原料气量 10000kmol/h 制得烃 798.4 吨/日，年产 26.5 万吨烃，1000Nm<sup>3</sup> 合成气得烃 149kg，数据见表 7。

表 7

名 称		进甲醇塔合成气	进烃化塔合成气	出烃化塔合成气	驰放气
气 量 kmol/h	总气量	10000	5208.8	5208.8	2772.3
	H <sub>2</sub>	6524.8	1731.7	1731.7	1718.4
	N <sub>2</sub>	21.7	21.7	21.7	21.4
	CH <sub>4</sub>	43.4	43.4	73.4	73.4
	CO	3290	896.3	896.3	882.0
	CO <sub>2</sub>	120	118.1	118.1	85.2
	H <sub>2</sub> O	0	1.9	2378.2	4.1
	CH <sub>3</sub> OH	0	2395.5	19.2	19.2
	烃	0	0	33268kg	



#### 4.4 无循环合成甲醇、二甲醚、汽油—IGCC 联产技术

化工—动力多联产是国内外公认的发展煤化工的高效节能技术，这一领域中目前重点研究甲醇—IGCC 或二甲醚—IGCC，汽油—IGCC 动力联产，而当甲醇合成或二甲醚合成实现低循环或无循环，其节能优势是非常显著的，如在单产甲醇或二甲醚装置中采用无循环合成虽可大幅提高生产能力，但所需面对的问题是合成放空气量的增加，会导致气耗增加影响经济效益，因此采用合成放空气去燃气、蒸汽发电则成为最好的组合，即形成整体煤气化联合循环发电（IGCC）产业，化工与电力联产无疑比化工和电力分别生产能显著提高能量利用率和经济效益。该化工—电力联产技术组合框图如下图 4。

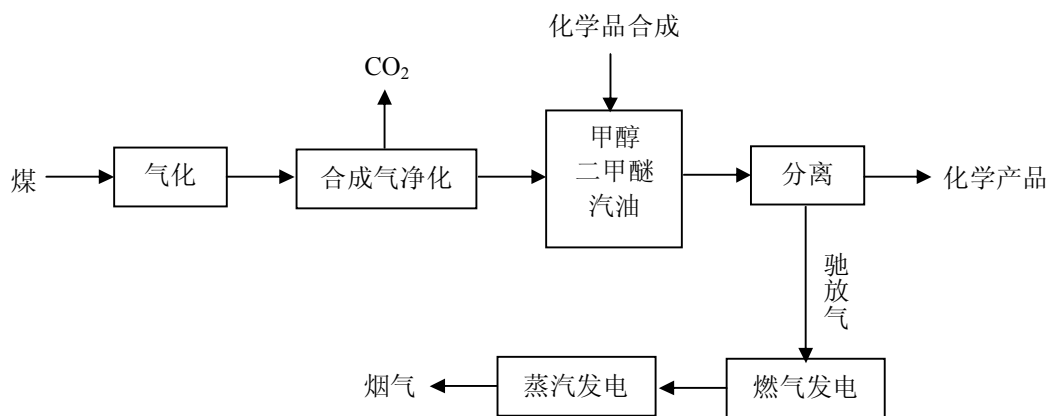


图 4 化工—电力联产技术组合框图

说明：1、化学品合成可以是甲醇、二甲醚或汽油合成，可以用一个反应器一步合成甲醇或二甲醚，也可以用二个反应器串联分步合成，如合成气经甲醇合成二甲醚或汽油。

2、在气化、净化、合成工序中都有热回收付产蒸汽供蒸汽发电等用。

下面举例说明利用本文前述卧式水冷反应器实现无循环合成甲醇、二甲醚或汽油与 IGCC 联产。

例 1：用煤制合成气化工—电力多联产系统，原料煤耗量 31.6kg/s，进气化煤等供料有效能（以下简称焓）总焓 883.3MW，经过净化进合成的净合成气的气量 2.778kmol/s，气体组成及各流量见表 1。在化工合成工序合成气一次通过合成甲醇，在 5Mpa 压力下经换热器用出塔气加热到 220℃左右的合成气进入甲醇合成反应器，在约 100M<sup>3</sup>的甲醇催化剂作用下，在约 220~270℃温度下甲醇合成气中的 H<sub>2</sub> 和 CO、CO<sub>2</sub> 进行合成 CH<sub>3</sub>OH，甲醇合成反应器中换热管组内水的汽化温度可根据需要独立调节达到保持甲醇合成催化剂层中反应温度均匀、温差小，出合成塔气体中甲醇含量 25.1%，经换热器换热和冷却器冷却到约 35℃，在气液分离器中分离液相产品甲醇和弛放气，其中甲醇产量为 14.66kg/s，弛放气经膨胀机回收能量去燃气发电，出燃气发电的热气体在蒸汽发电工序回收热量产生蒸汽与气化、净化和合成送来蒸汽一起发电，烟气排出，获得的电力除自用电外可外输电 188MW。具体数据见表 9 中例 1。

表 8 进化工合成气体组成

成分	H <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	总量
mol %	40.04	57.21	2.1	0.06	0.59	0	0	100
Kmol/s	1.122	1.589	0.058	0.002	0.016	0	0	2.778

作为对比折合分产：用例 1 气化同样气量所得粗合成气单产甲醇不发电，为此合成气在净化工序中经 CO 变换和脱 CO<sub>2</sub> 得合成气组成氢碳比为 2，进甲醇合成 5 进行合成甲醇，甲醇合成可用已知技术例如 Lurgi 管壳合成塔，循环气和原料合成气的 mol 气量比为 5 左右，制得甲醇产量与本例联产相等 14.66kg/s 时需原料燃料煤烟为 665.2MW，单产每吨甲醇能耗为 45.3GJ/T，化工产品能量转化率 48%，而联产能耗 30.77GJ/T。而 IGCC 整体煤气化联合循环发电单产电力输出 188MW 时，由热转化效率为 43.5%，算得需 432.2MW 原燃料，即当 IGCC 和甲醇分产时获得本例同样的甲醇产品和转出电力时总原燃料煤需 665.2+432.2=1097.4MW，即分产时能量总效率为 46.2%。本例中联产用耗原燃料煤 883.3MW，总能量效率为 57.4%，相对节能率=1-883.3/1097.4=0.195，即 19.5%。具体数据见表 9 中例 1。

例 2：煤制合成气二甲醚—电力多联产系统，反应器用铜基甲醇催化剂 A 和 γ 氧化铝或分子筛脱水催化剂 B 组成的双功能催化剂约 150M<sup>3</sup> 替代例 1 中铜基甲醇合成催化剂，在 6Mpa 压力和 280℃ 上下温度下合成二甲醚，二甲醚合成中催化剂温度同样可用卧式水冷换热管组中移热介质则如水的汽化温度和压力来调节控制达到缩小温差、温度均匀平衡的目的，用表 1 同样气量和组成合成气 2.778kmol/s，不循环一次合成得 10.43kg/s 二甲醚，未反应合成弛放气去燃气/蒸汽联合发电，除自用外可外供 157MW，吨二甲醚能耗 46.21GJ/T，总烟利用率为 53.59%，折合分产时用现有一步法生产二甲醚技术，得联产同样 10.43kg/s 二甲醚，产品能耗 63.2GJ/T。同样输出电力 175MW 单产电力 IGCC，需原燃料 402.3MW，分产需总原燃料 1061.3MW，联产比分产相对节能率 16.76%。具体数据见表 9 中例 2。

例 3：煤制合成气制汽油—电力多联产系统，反应器中用铁或钴系费托合成催化剂 120M<sup>3</sup>，用表 1 同样气量和成分合成气，在 4Mpa 和 250℃ 左右温度下制得 6.1kg/s 合成油，并外输电 172MW，联产和折合分产数据见附表 4 中例 3，联产比分产相对节能率 15.8%。上述三例数据详见表 9。

表 9 化工—电力多联产与分产性能比较表

		例 1		例 2		例 3				
		甲醇 电力联产	折合分产		二甲醚 电力联产	折合分产		汽油 电力联产	折合分产	
			IGCC	甲醇		IGCC	二甲醚		IGCC	汽油
原燃料烟	MW	883.3	1097.4		883.3	1061.3		883.3	1049.3	
			432.2	665.2		402.3	659		395.4	653.9
产品产量	kg/s	14.66		14.66	10.43		10.43	6.1		6.1
电力输出	MW	188	188		175	175		172	172	
产品能耗	GJ/T	30.77		45.38	46.21		63.2	79.98		107.2
总烟效率	%	57.4	46.23		53.59	44.6		52.04	44.66	
相对节能率	%	19.5	0		16.76			15.8		

#### 4.5 副产高压蒸汽合成天然气、H<sub>2</sub>S 制硫磺技术

由煤制得合成气或焦炉气，将其中的 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 进行甲烷化反应可制得合成天然气 SNG，甲烷化反应可以用硫化钼耐硫催化剂上进行或氧化铝作载体的镍催化剂上进行，人工合成天然气的技术难点主要在于甲烷化反应的强放热反应。



由于甲烷化反应(1)和(2)为强放热反应，反应(1)的绝热温升 72℃，且合成人工天然气的反应热要比合成氨生产中的甲烷化大数十倍，故控制合成气甲烷化过程中甲烷化反应器中的温度，以防止反应器中催化剂的过热成为一个技术难题。现有技术在甲烷化反应过程中控制温度的常规方法需要使用包括多个热交换器和气体循环机的复杂装置，以冷却流出物气体并且防止甲烷化反应器的过热，如美国专利 US4016189、US4205961、US4298694，采用绝热反应器和换热反应器，多台串联进行甲烷化反应，由于 CO 或 CO<sub>2</sub> 加 H<sub>2</sub> 的甲烷化反应热很大，这就增加设备台数，二是采用循环气来降低进甲烷化反应气的 CO 含量来控制反应热，这就增加了动力消耗。

例 1：用合成气甲烷化制天然气，甲烷合成塔采用卧式水冷塔 202，直径 4.2 米，内装氧化铝为载体的含 Ni 60%镍甲烷化催化剂 250M<sup>3</sup>，用 Lurgi 煤气化炉制得合成气净化后压力 5Mpa，经加热到 290℃进甲烷合成塔，在 320℃左右温度下，在甲烷化催化剂层上进行甲烷合成反应。反应热被合成塔内横向换热管中的锅炉水吸收副产高压蒸汽，出甲烷合成塔气体经冷却，分离去水后含 CH<sub>4</sub> 94.2%。由原料气量 282584Nm<sup>3</sup>/h 合成得到人工天然气 100000Nm<sup>3</sup>/h，副产蒸汽 350 吨/时，每吨甲烷副产高压蒸汽 5 吨，数据见表 10。

表 10

名 称		进甲烷化塔	出甲烷化塔	甲烷化
气量 Nm <sup>3</sup> /h		282584	162022	100000
成 分 %	H <sub>2</sub>	65.10	0.85	1.38
	CO	20.90	0.32	0.52
	CO <sub>2</sub>	1.00	0.67	1.08
	CH <sub>4</sub>	12.00	58.14	94.20
	N <sub>2</sub>	1.00	1.74	2.82
	H <sub>2</sub> O	0	38.28	49838kg/h (液)

在煤制合成气生产化学品的合成气净化中，需从合成气将回收的硫化氢 H<sub>2</sub>S 氧化成硫磺回收，这一反应也是强放热反应，1%H<sub>2</sub>S 的绝热温升 70℃。现有工业装置中有用林德螺旋管水冷反应器，但原料气中 H<sub>2</sub>S 只能控制在较低浓度，采用林达卧式反应器内装 TiO 选择性氧化催化剂，可以实现高浓度 H<sub>2</sub>S 在 230~280℃温度下的等温反应并付产中压蒸汽。

## 5 林达大型甲醇、二甲醚、合成氨厂甲烷化等技术的工程业绩

杭州林达的均温型甲醇合成技术、氨合成和氨厂甲醇甲烷化专利技术，多年来得到广泛应用和推广，在氨厂联产甲醇、甲醇甲烷化和氨合成中已有一大批工程应用，林达低压甲醇合成技术也已有近20套应用（见附表11）。林达不仅与宁夏宝塔石化签订了年产60万吨的大型卧式水冷甲醇合成技术和设备合同，而且除了首台卧式水冷甲醇塔成功投运外，先后有四川隆昌 $\Phi 1600$ 、内蒙苏天化 $\Phi 2800$ 二台立式水冷塔成功投运，取得良好效果。同时，应用林达二甲醚技术的河南亚洲新能源2套10万吨二甲醚装置也成功投运，取得良好效果。这一系列工程项目的实施结果带来的经验，为今后大甲醇、二甲醚、合成油等新技术的工程化奠定了良好的基础。

表 11-1 林达低压甲醇塔已投运项目列表（19 家）

序号	用户名称	生产能力	投 用 情 况	投运日期
19	山东垦利	60kt/a	$\Phi 1800$ ，成功投运	2008 年
18	内蒙苏天化	150 kt/a	$\Phi 2800$ 立式水冷塔，成功投运	2008 年
17	山西兰花	200 kt/a	$\Phi 3000$ ，成功投运	2008 年
16	内蒙苏天化	180 kt/a	$\Phi 3400$ 卧式水冷塔，成功投运	2008 年
15	四川隆昌	20kt/a	$\Phi 1400$ 立式水冷塔，成功投运	2008 年
14	山西天浩	100 kt/a 焦炉气	$\Phi 2100$ ，成功投运	2008 年
13	云南大为	200 kt/a 焦炉气	$\Phi 3200$ ，成功投运	2007 年
12	陕西榆林	100 kt/a	$\Phi 2100$ ，成功投运	2007 年
11	辽宁本溪	30 kt/a	$\Phi 1900$ ，成功投运	2007 年
10	陕西渭化	200kt/a	$\Phi 3000$ ，成功投运并通过省鉴定	2006 年
9	福建漳州长泰	30kt/a	$\Phi 1600$ ，成功投运	2006 年
8	内蒙天野	200 kt/a	$\Phi 3000$ ，成功投运并考核	2005 年
7	云南曲靖焦化	80kt/a	$\Phi 2000$ ，运行良好	2004 年
6	山东垦利化肥厂	30kt/a	$\Phi 1600$ ，运行良好	2003 年
5	河北邯郸新阳光	20kt/a	$\Phi 1400$ ，运行良好	2003 年
4	河南中原气化厂	70kt/a	$\Phi 2000$ ，超过设计能力	2003 年
3	江苏武进化工厂	20kt/a	$\Phi 1400$ ，运行良好	2001 年
2	哈尔滨气化厂	80kt/a	$\Phi 2000$ ，超过设计能力	2001 年
1	哈尔滨气化厂	60kt/a	$\Phi 2000$ 改造，增产 50%	2000 年

表 11-2 林达低压甲醇塔已签约、在建项目列表（12 家）

序号	用户名称	生产能力	项 目 情 况	签约日期
12	呼伦贝尔东能	200 kt/a	Φ3000, 成功投运	2008 年
11	山西金通焦化	100 kt/a	Φ2100, 成功投运	2008 年
10	河北唐山古玉	100 kt/a	Φ2200 立式水冷塔, 施工图设计	2008 年
9	四川攀煤	100 kt/a	Φ2100, 施工图设计	2008 年
8	山东荣信	250 kt/a	Φ3400, 施工图设计	2008 年
7	宁夏宝塔	600kt/a	Φ3800, 国家科技部支撑计划项目	2008 年
6	青岛恒源	60kt/a	Φ1800, 设备制造	2007 年
5	乌兰察布新奥	20kt/a	Φ1400, 施工图设计	2007 年
4	内蒙泽楷	1000kt/a	专家通过评审和签约	2007 年
3	辽宁丹东万通	60kt/a	Φ1800, 合同签定	2007 年
2	四川射洪	40 kt/a	Φ1600, 施工图设计	2007 年
1	大连大化	300 kt/a	Φ3200, 安装完工	2004 年