

林达超级均温反应器JWC的技术创新和应用前景

楼 韧 楼寿林

(杭州林达化工技术工程有限公司, 杭州, 310012)

摘要: 在已成功投运的卧式水冷甲醇塔基础上开发了分级水冷的林达超级均温反应器, 特别适用于强放热气固相催化反应, 包括大型特大型甲醇合成、一步法二甲醚、焦炉气合成人工天然气、MTG、MTP、F-T反应制汽油、甲醇—二甲醚汽油—IGCC联产等。

1 林达超级均温型反应器JWC的创新

林达公司成功开发了卧式水冷甲醇合成塔, 并在短短的三年多时间里成功应用在年产廿万吨级甲醇合成装置上, 创造了世界首台卧式水冷甲醇塔, 日产700吨精甲醇, 循环比降到2以下, 出塔甲醇超过11%的世界领先水平。但是在甲醇或二甲醚—IGCC等动力联产中, 为了实现更高的节能效果, 需要在高CO含量, 低循环或不循环下合成甲醇或二甲醚, 这就需要更强的移热能力, 否则会使催化剂超温失活, 为此林达公司于2007年开发了分级水冷反应器技术并已获得国家专利, 这是根据甲醇合成等催化放热反应的特点和反应原理而发明的专利技术。

由于催化反应在催化剂上并不按前后相等速度进行, 一般反应器前部离平衡远, 反应速度快, 放出反应热也多, 后部随反应接近平衡, 反应速度减慢, 放出反应热也少, 而如前所述现有的管壳式水冷反应器, 冷却剂的温度前后一样, 这样如果降低冷却剂温度, 加大传热温差, 达到上部或前部高反应速度和强反应热 Q_R 的移热 Q_E 要求, 则反应器下部或后部反应热 Q_R 减小, 传出热量 $Q_E > Q_R$ 造成反应温度下降, 使反应速度进一步减慢直到催化剂活性以下就停止反应, 因此难以做到前后部反应都在最佳反应温度下进行的两全其美的办法。针对这一根本矛盾, JWC超级均温反应器突破现有用同一温度的冷却剂, 而采用反应器不同区段采用不同温度冷却剂来解决, 使反应中换热按反应热移出的大小需要设计, 具体可按反应气在催化剂层中流动方向顺序划分为前后多个块区, 由冷却剂通过换热管来间接换热, 对于像甲醇合成反应, 反应温度在210℃~290℃范围内, 可采用加压热水作载热体, 在反应器内液体汽化吸热远高于冷却介质温升吸收的显热, 对于更高反应温度则需用挥发性低的矿物油、导热油或熔盐作冷却剂。采用JWC分级水冷卧式水冷甲醇塔。一是前后不同催化剂块区采用分组换热管, 每组换热管可根据需要与不同汽化压力、汽化温度的一个汽包连通, 例如反应前期位于反应前部换热管中低压低温下汽化, 增加传热温差 ΔT 强化传热, 解决反应前部反应速度快、反应热特大的问题; 位于反应后部催化反应速度和反应热减少, 换热水管汽化压力和温度相应提高, 减小传热温差 ΔT , 避免因后部反应热减小, 移热过多, 反应温度过低。二是汽包压力可以调节高低, 随着催化剂使用时间的增加, 催化反应向后部推进, 后部反应热增加时, 也可将后部催化剂中换热水管汽化压力降低或与低压汽包连结, 使后期水管在低温低压下气化加大传热温差和传热速度。

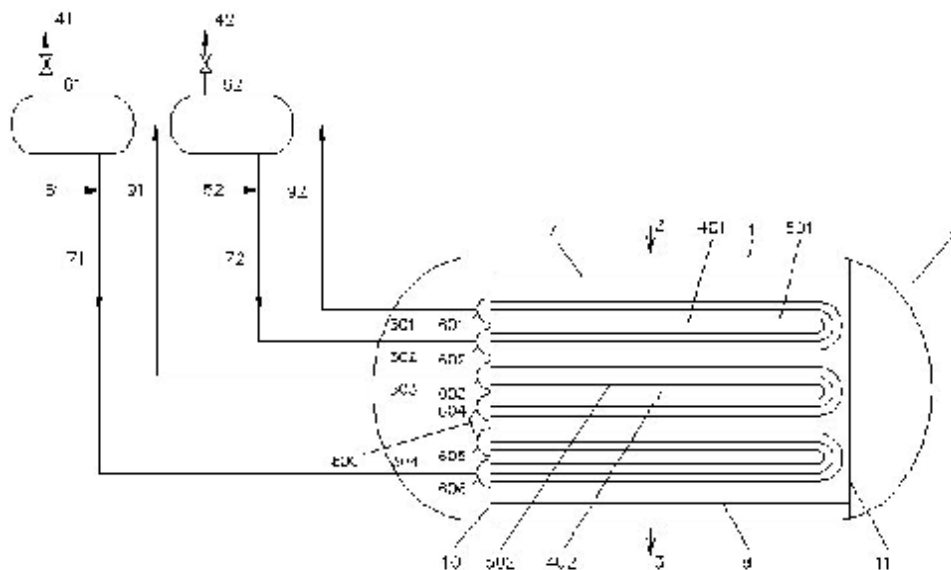


图1 配有二个汽包的JWC卧式水冷反应装置示意图

图为一种 JWC 反应器结构简图，上图中由带封头的圆筒形壳体 1，壳体 1 上的反应气进口 2 和反应气出口 3，催化剂层 4、多孔气体分布器 7 和多孔集气板 8，催化剂层 4 中冷却介质移热的 U 形换热管 5，换热管 5 两端有隔板 10 和 11 组成反应设备 9，装有蒸汽压力调节阀 41、42 的汽包 61、62，图中催化剂层 4 依反应气流动方向顺序划分为上下二个催化反应块区 401、402，二个块区中由换热管组 501、502 构成换热反应块区，换热管组由 U 形管组成，U 形管开口两端与联箱 601、602……连通。换热管组 501 联箱 602 的进口管 302 与汽包 62 的水管 72 连结，换热管组 501 联箱 601 的出口管 301 与汽包 62 的汽水管 92 连结，构成第一个循环回路；换热管组 502 由图中联箱 604 和 605 用连通管 800 连通串连（也可以用二个以上串连）成一个换热反应块区 402，换热管组 502 联箱 606 的进口管 304 与汽包 61 的水管 71 连结，联箱 603 出口管 303 与汽包 61 的汽水管 91 连结，构成不同汽化温度冷却介质第二个循环回路。反应气由进口 2 进入，经多孔分布器 7 进入隔板 10、11 和反应设备壳体 1 内，依次在催化反应块区以不同的换热速度反应，图中当用水作换热介质直接副产蒸汽时汽包 61、62 为调压汽包。上述反应器中反应气的进口 2 和出口 3 也可开在筒体二侧封头，图中水管 71、72 上还连有加水管 51、52。

2 林达大型、特大型 JWC 的应用和推广前景

2.1 大型、特大型甲醇合成

现有的 Lurgi、DAVY 及 Tops ϕ e 等公司 5000 吨/日大甲醇装置均采用 3 台上下反应器。而林达也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，该方案采用了联合反应器流程，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。

目前的甲醇合成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，采用上述分级水冷 JWC 超级均温反应器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 560000Nm³/h，在现有循环比为 5 时年产甲醇 30 万吨，而循环比为 0.5 时可达年产 120 万吨，同时采用化整为零、壳体和内件分开、内件分组组装，突破单台能力限制，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。

2.2 甲烷化制替代天然气 SNG

煤制天然气是国家发展煤化工的五个重点之一，原料气可以用 Lurgi 炉制取高 CH₄ 含量合成气，也可用焦炉煤气（COG），其中用 COG 甲烷化制 SNG 更具有投资低、能量转化率高（可达 90% 上下）的显著优势，其中核心技术是甲烷化反应。将合成气中的 H₂、CO、CO₂ 进行甲烷化反应，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拾倍，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催化剂的过热，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 CO₂ 加 H₂ 的甲烷化反应热很大，这就要增加设备台数；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；三是绝热反应下甲烷化反应温度高达 600~650℃，高温反应引起结碳，为防止结碳需补加蒸气到合成气使能耗增加。

林达开发了用 JWC 的均温甲烷化工艺技术，并正在进行年产 1 亿标方 COG 制 SNG 项目，该项目工艺流程见下图 2。由 COG 制 SNG，每 1000 Nm³ SNG 消耗 COG 2000Nm³，CO₂ 130M³，副产高压蒸汽 1.2 吨，与国外公司高温甲烷化相比工艺优势在于：一是由高温~650℃甲烷化工艺改为均温~400℃甲烷化工艺，避免了高温甲烷化催化剂失活和结碳，大幅提高甲烷化反应平衡转化率，降低了甲烷化催化剂的用量和费用；二是由 3—4 台甲烷化反应器和多台废热锅炉减少到 1 台 JWC 甲烷化反应器，节省了设备和管道等投资费用；三是不需要循环，节省投资和循环机电耗；四是不用补加蒸汽防止甲烷化

中结碳，提高副产蒸汽量，大幅提高能量转化率。

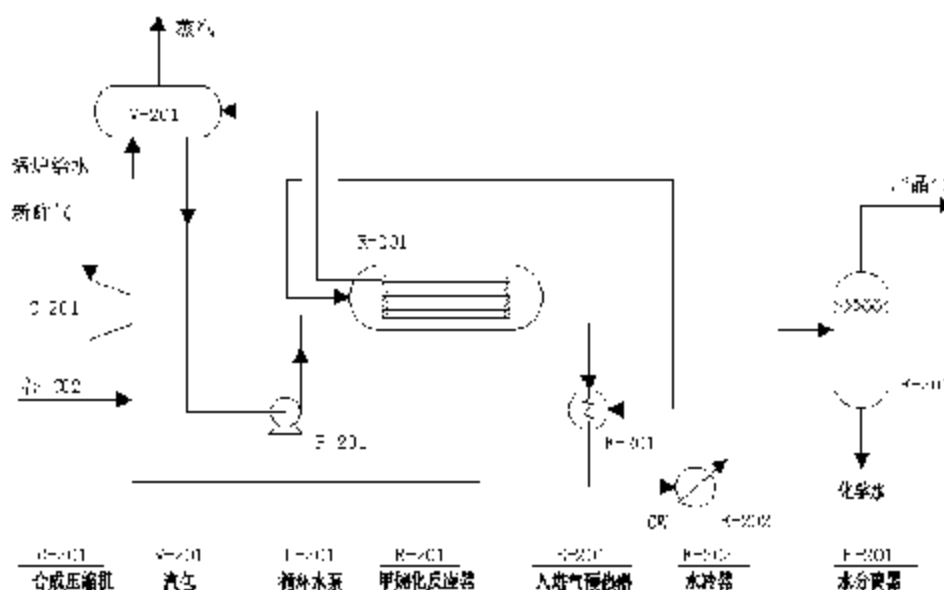


图2 林达JWC均温甲烷化工艺流程

2.3 化工（甲醇、二甲醚、汽油）—电力IGCC联产

近年来林达公司在甲醇化工—IGCC电力联产技术上进行大量技术研究工作，并申请了国内外专利。目前已为二个单位做过甲醇—IGCC联产技术方案。

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3。

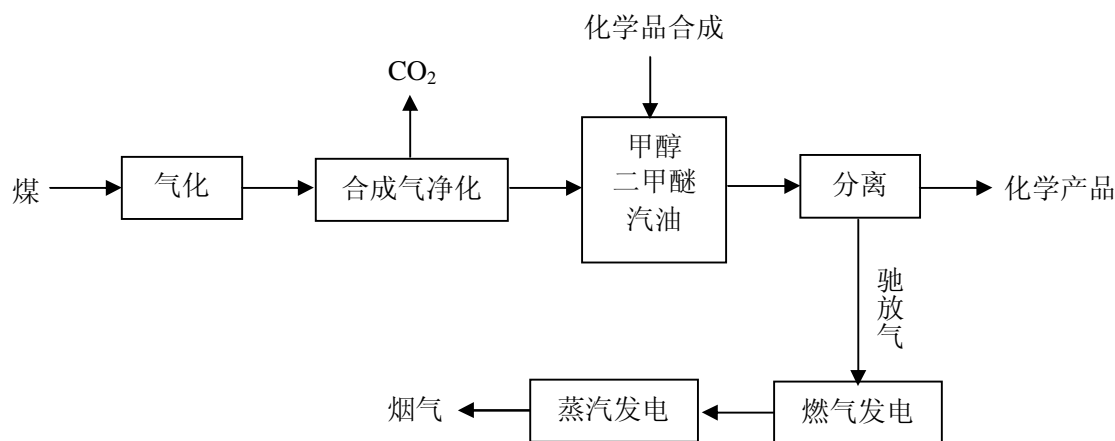


图3 化工—电力联产技术组合框图

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气发电等用。

下面举例说明利用本文前述 JWC 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（以下简称烟）总烟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，在甲醇催化剂作用下，在约 220~270℃温度下甲醇合成气中的 H₂ 和 CO、CO₂ 进行合成 CH₃OH，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 2 中例 1。

表 1 进化工合成气体组成

成分	H ₂	CO	N ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	CH ₃ 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 CO₂ 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 2 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 175MW，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 2 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, 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 2 中例 3, 联产比分产相对节能率 15.8%。上述三例数据详见表 2。

表 2 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
原燃料用 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		

2.4 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—液—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联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_2/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, 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, 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，再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 583596Nm³/h 合成得到二甲醚 167 吨/时，年产 135 万吨二甲醚，数据见表 3。

表 3

名 称		原料气	循环气	出甲醇塔气	出甲醚塔气
总气量 Nm ³ /h		583596	244485	473606	473606
成 分 %	H ₂	65.84	63.95	39.22	39.22
	CO	32.15	22.15	13.71	13.71
	CO ₂	1.14	3.71	3.25	3.25
	N ₂	0.25	3.12	1.92	1.92
	CH ₄	0.62	6.52	4.13	4.13
	H ₂ O	0	0.097	0.13	12.33
	CH ₃ OH	0	0.45	27.65	3.25
	(CH ₃) ₂ O	0	0	0	12.20

2.5 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 20 以上，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，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，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 CH₃OH 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，1000Nm³ 合成气得烃 149kg，数据见表 4。

表 4

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 ₂	6524.8	1731.7	1731.7	1718.4
	N ₂	21.7	21.7	21.7	21.4
	CH ₄	43.4	43.4	73.4	73.4
	CO	3290	896.3	896.3	882.0
	CO ₂	120	118.1	118.1	85.2
	H ₂ O	0	1.9	2378.2	4.1
	CH ₃ OH	0	2395.5	19.2	19.2
	烃	0	0	33268kg	

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 H₂S 氧化成硫黄回收，这一反应也是强放热反应，1%H₂S 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 H₂S 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 H₂S 在 230~280℃温度下的等温反应并付产中压蒸汽。