

林达大型卧式水冷反应器运行、技术分析及应用前景

楼 韧 楼寿林 冯再南 姚泽龙 徐荣良 赵金龙

(杭州林达化工技术工程有限公司, 杭州, 310012)

摘要:我国自主创新的世界首台卧式水冷塔替代国外引进技术在内蒙古苏天化成功投运并经过72小时考核,创造了循环比低于2、出塔气甲醇含量11.85%、空时产率1、合成塔压降0.01MPa,同时达到产量和醇净值高、压差低、温差小等多项国际领先水平记录。同时,在已成功投运的卧式水冷甲醇塔基础上林达公司还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、甲醇一二甲醚汽油-IGCC联产等。

一、林达大型卧式水冷反应器运行分析

2009年7月22日在内蒙古苏里格天然气化工有限公司成功召开了杭州林达大型卧(立)式水冷甲醇塔现场交流会。来自国家化工行业生产力促进中心、国内知名设计院以及相关企业的领导专家参加了会议。现场会上专家听取了苏天化领导题为“林达卧(立)式水冷甲醇塔在改扩建年产35万吨甲醇装置中的应用”的报告和72小时考核数据介绍。林达公司对卧式水冷甲醇塔的开发、工程化应用中的技术指标等作了介绍。到会专家还到设备现场和中央控制室考察设备实际运行性能和工艺数据,然后进行了交流讨论。在甲醇合成塔催化剂层中用水平水管换热的卧式甲醇塔在甲醇生产装置中至今国内外尚无先例。目前国际专利商技术竞争日益剧烈,国内外专利商很少公开披露完整的技术运行数据,特别是对很有潜力的最新技术和设备,更难见公开召开现场会,让外单位专家到现场和中央控制室考察设备实际运行性能和工艺参数,这次现场会到会专家通过亲眼见证,对我国自主创新的先进甲醇合成技术水平给予高度评价,这对我国大型煤化工项目中采用国产化技术将起积极推动作用。

林达公司所开发的均温型甲醇塔在联醇厂得到广泛应用,JW低压均温型甲醇塔在包括煤制合成气、天然气、焦炉气为原料的十多套甲醇装置上成功应用,并获2004年度国家发明二等奖,但以上均是气冷型塔,反应器催化剂层换热能力受到限制,其循环比虽比冷激塔大幅降低,但与管壳塔一样一般在5上下。为适应大型特大型甲醇合成的需要,林达决定开发一种能全面达到优良性能,低循环比、低塔压降、低投资、高醇净值、高催化剂生产强度、高蒸汽产率的均温、高效、节能、易大型化的具有最先进水平超级反应器,我们不走简单模仿或改进国外先进塔型,而是决定走开发至今国内外还没有使用过的全新塔型,目前在内蒙苏天化使用的世界首台卧式水冷甲醇塔就是向这个目标努力的第一步。

（一）大型甲醇合成技术的关键技术和林达卧式水冷甲醇塔的结构特点

从ICI公司世界上第一套低压单醇装置建成以来，众多知名专利商先后开发出多种甲醇合成技术，推动了甲醇工业的发展。ICI公司采用冷激式合成塔用高活性铜基催化剂替代锌铬催化剂，为了解决高反应热下甲醇催化剂超温，采用高达10倍的循环气移去反应热，出塔甲醇含量只有3%上下。Lurgi用管壳式反应器和用高达100的比冷面强化移热，将循环比降到5，出塔甲醇含量也相应提高至5%上下，节约了能耗，提高了催化剂生产强度，把甲醇合成技术推进了一大步。随着生产规模的扩大，催化剂装在换热管内的Lurgi管壳式反应器因催化剂装填容积只有1/3上下而导致设备体积庞大，轴向塔塔压降较大。于是有管外装催化剂，换热管内走水的林德螺旋管甲醇塔、日本TEC的双套管MRF径向塔、DAVY的立式径向水冷塔，这些甲醇塔提高了合成塔催化剂容积利用率，径向塔还大幅降低了阻力。

上述林德塔用螺旋管解决换热水管的温度应力，且有较大的换热面达到良好的工艺性能，只是加工复杂，限制了大型化应用，未见日产600吨以上应用。DAVY径向水管塔用在日产5000吨大装置上，虽然解决换热管热应力，且比TEC用双套管中内管只用作进水通道更有优势，但换热比冷面较小，移热能力受限。Casale板式水（气）冷塔内件采用换热板组与外壳分开，内件现场组装为大型化提供了方便，但作为轴向塔塔阻较大。各种塔型都在向降低循环比方向发展，但上述像TEC的MRF、DAVY的SRC等水冷塔因比冷面较小，移热能力受限制，循环比难以降到2以下，为此，国外二大甲醇专利商Lurgi和DAVY先后推出水冷一气冷二种塔型串联组合的联合反应器，据称循环比降至 <2 ，出塔甲醇含量 $>10\%$ ，这种串联组合均由一台管壳式水冷塔和一台立式气冷塔组成，二者都是轴向塔，管壳塔催化剂装管内，因此总压降高压4-6bar，催化剂温区要求宽，因此至今尚未看到既具有强移热能力，能实现低循环比、高出塔甲醇浓度使床层温差小、温度均温平衡，同时又是低压降的具有全面优良性能的优良塔型。

林达公司为了达到全面优良性能塔型，研究开发了卧式水管合成塔。这项技术从2004年开始研发并申请专利，2005年完成数学模型开发，2006年实用新型专利授权，2009年8月发明专利授权，同时已申请欧洲专利。卧式水冷反应器结构示意图如下图1。卧式水冷壳体和水冷管组构成，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，与密布床层内的水冷管呈 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。

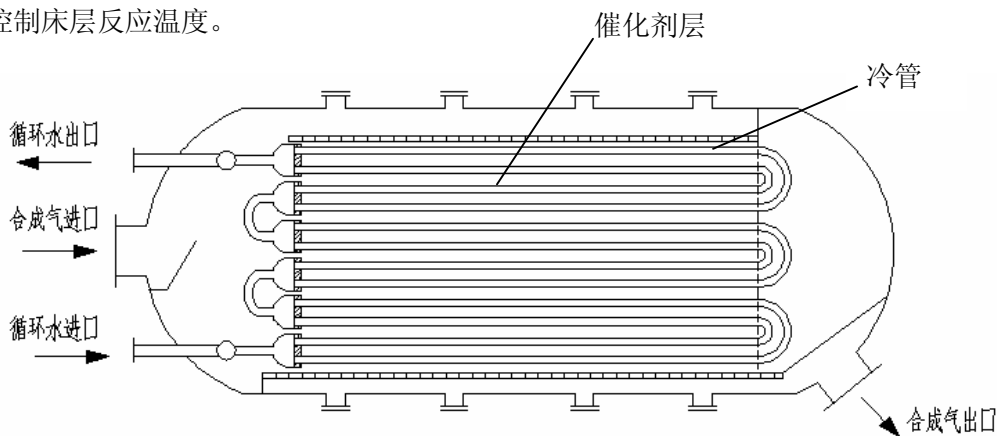


图1 卧式水冷反应器结构示意图

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，高进合成塔气 CO 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) 通过，出塔甲醇浓度由现在 5% 提高到 10% 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 0.01~0.03Mpa。

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、换热管二端固定而易热应力膨胀而拉裂的缺点。

(二) 首台卧式水冷塔在内蒙苏里格天然气化工公司 18 万吨/年甲醇项目中实际使用效果

内蒙苏里格天然气化工有限公司甲醇生产装置，利用天然气为原料生产甲醇，这套甲醇生产装置系由引进日本三菱瓦斯 (MGC) 开发，日本三菱这套甲醇生产装置集中了 MGC 的二项不同的甲醇合成技术，即三菱冷激型甲醇合成和三菱超转化率 (SPC) 甲醇合成技术都用在这套甲醇装置上，这在房鼎业教授编著的《甲醇生产技术和进展》中有具体介绍。书中称这套年产 10 万吨级精甲醇的三菱瓦斯甲醇生产工艺，循环气和新鲜气汇合进循环段增压至 15.5MPa 后去合成甲醇，采用三菱公司开发的低温高活

性 M-5 型铜基催化剂，在标准状态下循环气 $37 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ ，采用三菱瓦斯四段中间冷激甲醇合成塔，各段上部 $232 \sim 245^\circ\text{C}$ ，下部 $280 \sim 285^\circ\text{C}$ 。这套 MGC 甲醇装置苏天化引进后于 2003 年 10 月建成投运。

2006 年苏天化决定对这套日本引进甲醇装置进行改造，以改变原合成塔催化剂层温差大、易超温问题，同时要求副产中压蒸汽。通过公开招标于 2006 年 10 月与我公司签订第一台卧式水冷甲醇塔的设备和技术合同，合同要求采用杭州林达公司卧式水冷甲醇合成塔替代原引进日本三菱冷激式甲醇合成塔，受限于原动力设备利旧要求，改造项目工艺条件苛刻，在 10.5MPa 合成压力， $7.4 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ 转化气， $25 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ 进塔气量下，甲醇产量 600 吨/日，副产中压蒸汽，解决蒸汽平衡问题。至今国内外尚没有水冷换热的甲醇塔在 10.5MPa 合成压力、循环比 2.5 下使用的先例。对此，林达公司在工艺上开发了卧式水冷数学模型，设计内件使其充分移热，确保催化剂层温度均匀。并先后逐一解决苏天化与多家用户交流中提出的十多项技术问题，其中包括：催化剂床气体流动分布，换热管内汽水流动、汽水分层、管束支承和防止振动，换热管热应力防止损坏等。除了依靠公司自己的技术力量外，我们还与浙江大学、浙江工业大学化机所合作进行有限元分析培训，完成壳体和内件有限元强度分析、CFD 气固床催化床中气体分布分析等。

新甲醇塔内径 $\Phi 3400$ ，该塔内装国产甲醇催化剂 43 吨/ 30m^3 。利用原引进装置压缩和甲醇合成圈的静止和动力设备，增加副产中压蒸汽的汽包和水泵，增加一台气—气换热器。该水冷塔于 2008 年 2 月交货，6 月投产，投产不久就超过设计产量，期间对操作工况下气体在反应器内流动情况作了 CFD 分析，利用研究计算结果对气体分布器进行改进，取得了显著效果。2009 年 4 月再次开车时，床层温度分布更超均匀合理，产量记录一再刷新，创造了出塔甲醇含量超过 10% 的世界领先水平。5 月 1 日到 4 日平均日产粗醇 1009M^3 ，精甲醇 685 吨/日。该塔 6 月 23 日至 6 月 25 日对该甲醇装置进行了 72 小时查定考核，具体数据见附表 1。

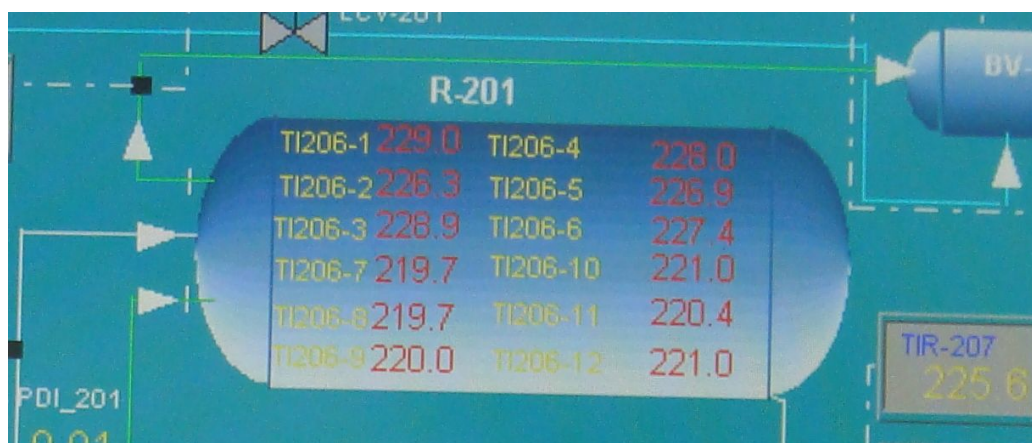
表 1

日期	气量 Nm ³ /h			甲醇产量		蒸汽产量 T/日	原料气组分%				入塔气组分%				出塔气甲醇含量%		
	原料气 FQ110	入塔气 FI201	驰放气	粗醇 M ³ /日	折 100% 甲醇 T/日		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₃ OH 进	CH ₃ OH 出	产量
6 月 23 日	76806	224756	3964	1073	686.9	816	69.6	0.4	16.8	12	78.5	4.8	6.3	8.9	0.41	11.38	686.7
6 月 24 日	77159	220924	3368	1028	696.6	825	70.4	0.36	16.6	12	79.3	4.78	6.04	8.04	0.41	11.80	696.4
6 月 25 日	77188	219738	2504	1059	721.3	862	70.8	0.3	16.7	11.8	79.6	4.5	6.2	8.0	0.41	12.37	721.2
平均值	77051	221806	3279	1053	701.6	834	70.3	0.35	16.7	11.9	79.1	4.69	6.18	8.31	0.41	11.85	701.4

日期	压力 MPa			合成塔入口 温度℃	催化剂层温度℃												合成塔出口 温度℃	水冷器出口温度℃	
	合成 压力	合成塔 压差	汽包 压力		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		A	B
6 月 23 日	9.1	0.01	2.4	202	259	254	254	261	262	257	234	233	235	237	236	236	237	36.5	30.2
6 月 24 日	9.0	0.01	2.5	202	261	255	259	259	262	255	233	232	233	235	235	234	238	38	31
6 月 25 日	9.1	0.01	2.46	203	262	256	258	260	263	256	234	233	234	236	235	235	235	40.5	32.5
平均值	9.1	0.01	2.45	202.3	261	255	257	260	262	256	234	233	234	236	235	235	237	38.3	31.2

由上述数据可见主要情况如下：

- ★ 甲醇产量高，实现连续稳定超过设计能力。2009 年 6 月 23 日到 25 日，在合成压力 9.1MPa，进塔气量 $22.2 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ ，原料气量 $7.7 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ 工况下，日产粗甲醇均超过 1000M^3 ，甲醇合成粗醇产品折成 100% 甲醇 701.6 吨/日，最高达 721 吨/日，超出设计能力 600 吨/日精甲醇 16% 多。
- ★ CO 转化率高，催化剂生产强度大。CO 单程转化率 79.4%，总转化率 98.9%，催化剂生产强度高达 $0.96 \text{吨/时} \cdot \text{m}^3 \text{cat}$ 。
- ★ 循环比低，出塔甲醇含量高。上述运行中循环比 1.9，空速 7200h^{-1} ，出甲醇塔甲醇含量平均达 11.85%，最高达到 12.37%，比现有常见水平高一倍多。
- ★ CO 转化率高，驰放气量少。CO 单程转化率高于 88%，总转化率高于 99%，驰放气量由过去每小时 $10000 \text{Nm}^3/\text{h}$ 多降低到 $3300 \text{Nm}^3/\text{h}$ ，显著提高原料气利用率。
- ★ 催化剂生产强度大。催化剂生产强度高达 $0.97 \text{吨/时} \cdot \text{m}^3$ 催化剂， 30m^3 催化剂达到年产 22 万吨甲醇水平。
- ★ 催化剂床层温度均匀，温差小，同平面温差在 $\pm 1 \sim 3^\circ\text{C}$ ，运行稳定，操作方便可靠。
- ★ 合成塔压差小，塔进出口压差为 0.01MPa，阻力低，降低了电耗。
- ★ 热量回收好，副产蒸汽量大，达 1.1 吨/吨甲醇多，有效降低冷却水消耗。
- ★ 该合成塔的设计压力为 11.5MPa，目前在 9MPa 上下操作，故提高转化气和 CO 含量，调节氢碳比可进一步提高产量，保持在高于 700 吨精醇/日下运行。
- ★ 采用内件和壳体分开，内件一端可自由膨胀伸缩，结构安全可靠，内件分组组装有利于单台设备大型化。



为了分析这套甲醇装置的运行水平，我们用同是天然气转化为原料的国外或国外引进装置作比较，例简表如后（附表 2）。

表 2 甲醇合成塔主要技术性能表

厂 名		日本 MGC 新泻		苏天化 林达卧式水冷		博源 SCMP	Lurgi 特立尼达	美空气公司 伊士曼公司
反应器型号		冷激 ①	SPC ②	设计值 ③	实测值 ④	冷激 ⑤	管壳+气冷 ⑥	浆态床 ⑦
生产能力	万吨/年	10	15	18	18	40	160	10
入塔气压力	Mpa	11.5	11.0	10.5	9.1	4.65	9.14	6.9
原料气流量	$10^4 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$	5.4	6.03	7.4	7.72	14.26	51.48	
原料气成分%	CO	14.5	14.51	15.11	16.7	18.4	22.87	富 CO 气
	CO ₂	8.77	8.77	10.33	11.8	8.39	6.83	
	H ₂	75.21	75.2	70	70.8	70.4	67.68	
	循环比	3.8	2.4	2.4	1.85	8.23	2.178	
进塔气流量	$10^4 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$	25.9	20.5	25.123	22.0	131.57	163.63	
进塔气成分%	CO	3.02	4.5	6.26	6.2	5.18	8.53	
	CO ₂	2.12	5.8	5.35	8.0	3.88	5.87	
	H ₂	87.3	83.9	70.41	79.6	67.2	62.39	
	CH ₃ OH进	0.4	0.37	0.2	0.41	0.75	0.33	
	CH ₃ OH出	5.73	9.13	8.39	12.37	3.49	11.37 /9.9	9.8 11.3
操作空速	$\text{Nm}^3/\text{M}^3 \cdot \text{h}$	8931	7155	8374	7247	8831	4855	7800 4600
催化剂温差	℃	大	大	小	小	大	气冷大	小
精醇产量	吨/日	422	520	600	721	1152	5000	260
空时产率	$\text{T}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$		0.76	0.83	1.0	0.322	0.62	
中压蒸汽产量	T/吨醇		0.8	1.0	1.2		0.8	
触媒装量	M ³		28.65	30	30	150		
触媒型号		M-5	M-5	国产	国产	国产	德国南方 Megamax700	
床层压降	Bar	2	3	1.0	0.1	2	4—6	

数据来源：①日本三菱 MGC 新泻所岗位原始记录 1992.5.28

②日本 MGC/MHI Methanol Process.1993

③内蒙苏天化 180kt/a 甲醇装置合成塔技术合同，2006

④内蒙苏天化 180kt/a $\phi 3400$ 卧式水冷塔生产数据查定，2009.6.23—6.26

⑤内蒙博源联合化工 SCMP 装置运行情况，2009.7

⑥SRI，德国南方公司 2007 年会议报告

⑦美国空气公司 Kingsport LPMEOHTM260TPD Plant

⑧日本高化学上海国际贸易公司，张炳，大型甲醇合成塔选择探讨及 SPC 简介

1、与本合同确定设计值比较。原料气量由 7.4 万标方增加到 $7.72 \times 10^4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 并调整氢碳比后，甲醇产量由 600 吨/日提高到 700 吨/日，放空气量由原 $10000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 多标方减少到 $3300 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ，显著提高了原料利用率，合成压力由合同规定 10.5MPa 降到 9.1MPa，循环比由 2.4 降到 1.85，出塔甲醇含量由原

设计 8.4%提高到 12%，塔压差由原合同保证值 $<0.1\text{MPa}$ 降到 0.01MPa ，吨醇付产蒸汽 1.2 吨，这些都产生了显著的节能降耗效果。

2、与日本 MGC 甲醇合成技术比较。从三菱瓦斯化学新泻工业所 1992 年生产岗位报表可见，使用三菱瓦斯开发的高活性甲醇催化剂在 11.5MPa 合成压力、 $5.4\times 10^4\text{Nm}^3/\text{h}$ 原料气、 $25.9\times 10^4\text{Nm}^3/\text{h}$ 进塔气工况下，日产甲醇 422 吨；1993 年 MGC 又在这套甲醇合成装置上进行超转化率 SPC 甲醇塔的商业运行，利用这套甲醇装置，日本三菱重工（MHI）开发了超转化率反应器（SPC），用 SPC 合成塔代替冷激型甲醇塔，在 1993~1994 年商业运行了 171 天。

结合三菱瓦斯开发的高活性、长寿命 MGC 催化剂，据称催化剂 28.65M^3 M-5 催化剂，在 11MPa 合成压力，日产甲醇 520 吨，循环比降到 2.4。计算出塔甲醇 9.13%，塔压差 2-3bar，后来日本公司介绍 SPC 称循环比 3，出塔甲醇含量为 8.5%，现卧式水冷塔合成压力比 SPC 低 1.9MPa ，循环比降低到 1.85，出塔甲醇浓度达 12%，空时产率高 30%多，塔压差不到 SPC 的十分之一。

3、与博源联合化工由美国引进 SCMP 比。SCMP 合成压力为 4.65MPa ，循环比高达 8.23，装催化剂 150M^3 ，日产甲醇 1152 吨，催化剂生产强度只有 $0.32\text{T}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ ，只有卧式水冷的 1/3，塔压降 0.2MPa 。

4、与 Lurgi 水冷-气冷联合反应器比，表中为据 SRI 资料中 Lurgi 水冷-气冷日产 5000 吨甲醇合成物料平衡表数据，合成压力 9.14MPa ，比苏天化卧式塔稍高，循环比 2.18，使用德国南方性能最好催化剂 Megamax700 300M^3 多，计算出塔甲醇含量 11.37%，水冷塔催化剂温度 $260\sim 290^\circ\text{C}$ ，气冷塔低达 207°C ，比苏天化林达卧式塔低，据 Lurgi 公司汤姆文章称“如果没有合适的催化剂系统将不会成功地运行，因为要求催化剂在低温时（低于 220°C ）有足够的活性。”。另据南方公司 2007 年会议资料，第二气冷塔出塔甲醇含量约 9.9%，塔压降 0.4MPa 多，吨醇付产蒸汽 0.8 吨。

除上述以天然气为原料固定床甲醇合成塔外，美国空气公司、伊士曼公司的 260 吨/日液相甲醇装置以富 CO 含量原料气，在压力 6.9MPa 、空速 7800h^{-1} 工况下，出口气甲醇 9.8%，在空速降到 4600h^{-1} 工况下出口甲醇 11.3%。虽然目前国外专利商如 Lurgi 的联合反应器等设计的循环比有降至 <1.5 ，出塔甲醇 16%多，至今 Lurgi 水冷-气冷联合反应器在国外已投运多年，在我国也已有投运，但至今尚未见有甲醇出塔含量超过 10%的报导。在这次苏天化现场会上，到会专家称卧式水冷塔是一个革命性突破，技术指标超过国外先进水平。最近我们和多家国外公司来杭交流中讨论到苏天化使用情况，也未获得国外公司有比上述数据更高的信息。对于苏天化卧式水冷塔达到的醇净值、合成塔压降、催化剂生产强度是否是目前甲醇合成达到的最高水平，我们期待更多这方面的信息，但我们深信不久将会有比上述数据更先进的指标产生。

二、林达大型、特大型 JWC 的应用和推广前景

（一）大型、特大型甲醇合成

现有的 Lurgi、DAVY 及 Topsøe 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。

（二）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。

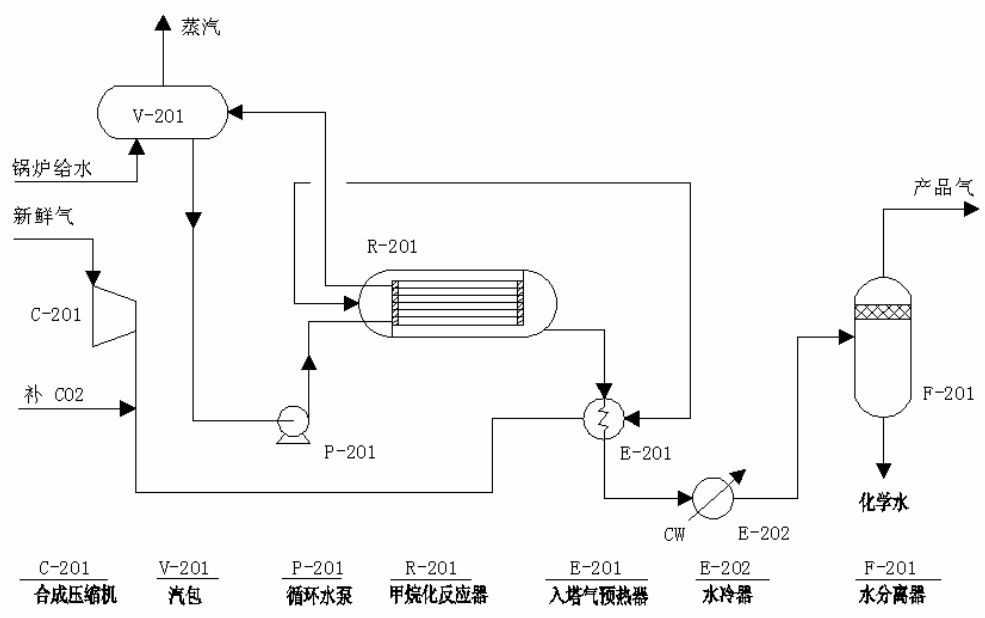


图 2 林达 JWC 均温甲烷化工艺流程

（三）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。

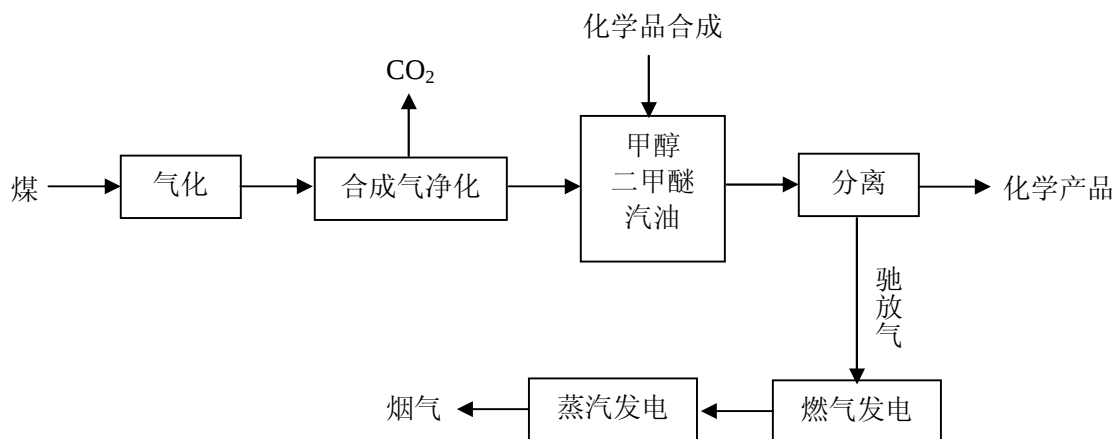


图3 化工—电力联产技术组合框图

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汽发电等用。

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化合成气的气量 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		

（四）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 H₂/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

（五）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。