

林达大型卧式水冷甲醇合成塔开发和工程进展

楼韧 冯再南 姚泽龙 王俊峰

(杭州林达化工技术工程有限公司, 杭州, 310012)

摘要: 分析国外大甲醇技术方案, 探讨甲醇大型化面临的技术难关, 甲醇合成的规律和特点, 介绍林达卧式水冷甲醇合成塔开发背景、技术和结构特点, 工程应用和前景。

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。近年来在国际高油价推动下, 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、MTL以及甲醇、二甲醚整体煤气化联合循环发电(IGCC)等项目也在令人瞩目地展开或热议中。

由于工业装置的发展需要, 有力地推动了相关技术的发展, 而其中作为核心的反应器技术尤为显著。

1 国外甲醇合成技术大型化路线

目前国外甲醇合成技术大型化路线主要有: 简单放大, 多套并联, 多台串联等几种方式。

1.1 Lurgi 甲醇合成技术

德国 Lurgi 公司开发有管壳式甲醇合成塔, 是一种轴向副产蒸汽塔(SRC), 我国引进已投产的有齐鲁二化和川维年产 10 万吨、海南中海油-建滔 60 万吨。管壳式优点是: 温差小, 副产蒸汽压力较高, 操作易控制。存在的问题是:

- A. 管内装催化剂, 容积率低, 同样能力设备体积大;
- B. 因为是轴向塔, 为防止塔阻过大, 合成塔高径比小, 一般催化剂层高度为 6~7 米, 扩大生产能力采用增加塔径, 海南建滔 60 万吨甲醇合成塔塔径为 5.1 米, 内陆运输所不能及;
- C. 因为壳程为水产汽移热, 壳程压力决定汽化温度为 2~4MPa, 在采用提高甲醇合成压力提高

生产能力时，管内外压差和管板上下压差增加，管板厚度增加；

D. 换热管管板、壳体固定焊接，使用中易因热应力而损坏，对设计、材料、加工制造要求高，可靠性较差；

E. 合成塔直径大、管板厚、管子多、投资大。

Lurgi 管壳塔技术在大型化时，早年采用双塔并联方法，在控制运输限宽前提下，合成压力提高至 8.0MPa 以上，可达到日产 2000 吨上下。近年采用 Lurgi 水冷—气冷联合反应器技术，该技术已有 Atlas 日产 5000 吨大甲醇装置投产，采用一台气冷与二台并联管壳式串联，三台均为轴向塔，约 2/3 催化剂装在气冷塔中，由于二塔串联，催化剂床总高达 10 多米，故采用降低循环比减少进塔气量降低塔压降。

Lurgi 联合反应器技术在我国大甲醇装置中受到两点限制：一是要求催化剂温区要宽（220~280℃），这是因为：气冷反应器是逆流冷管型，底部催化剂温度低，故要求催化剂低温活性好，而水冷反应器控制在较高温度下。反应器必须选择德国南方公司专用的 C79-7G（MegaMax700）催化剂。而对于国内催化剂，低温 230~250℃活性相对较好、使用时间长，在 250℃以上使用温度下使催化剂活性下降明显，甲醇转化率低、副反应增加。因此，国内催化剂能否适应联合反应器技术还未知，而采用国外催化剂费用高。二是压降大，两台轴向塔串联操作，即使循环比降低一半，塔压降仍>0.4MPa。

作为目前世界上单套能力最大的 Lurgi 联合反应器，起到了甲醇装置大型化的历史性作用。第一套 Lurgi 联合反应器投运已有多多年，我们希望直接从专利商了解其实际使用效果，但其至今未公开披露相关数据。

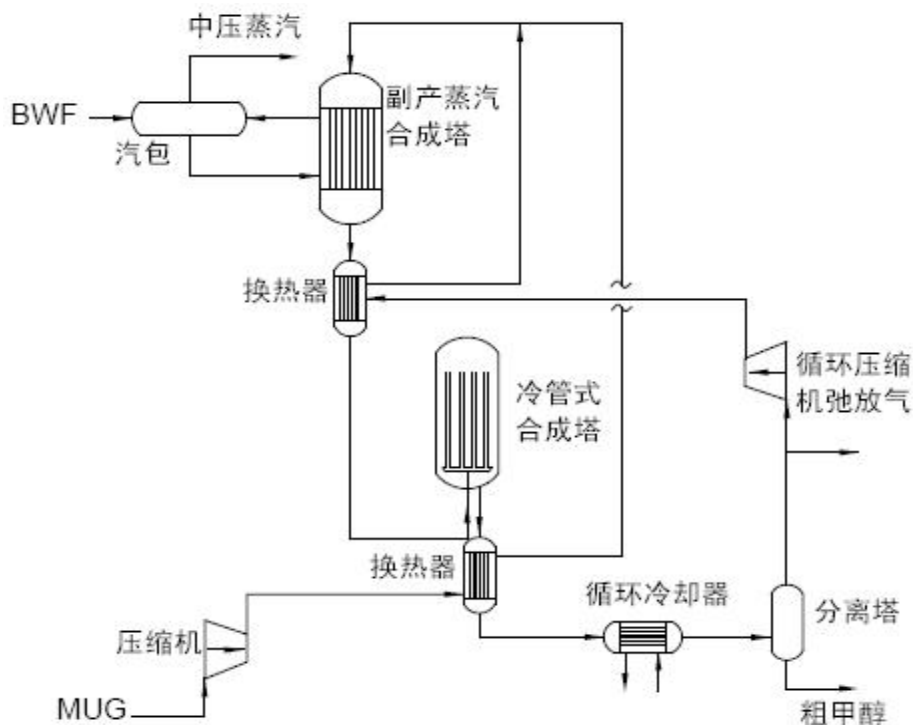
1.2 ICI/Davy 技术

ICI 最先开发低压甲醇技术 LPM，合成塔采用冷激式，采用分段绝热反应，中间用菱形分布器喷入冷气降温，后来 ICI Katal 及 Topsøe、Casale 改进冷激分布器结构，其中有 Topsøe 的 CMD 塔、Casale 和 ICI Katal 协作的 ARC 合成塔。冷激塔具有结构简单、催化剂装填系数大的优点，但是温差大，循环比高，催化剂生产强度低。为此，ICI Syntix 开发了冷管甲醇塔，采用逆流冷管胆，用进合成塔原料气移去反应热，该冷管塔 TCC 至今仍是 ICI、Davy 为低压甲醇技术 LPM 对 2000 吨/日甲醇的主要塔型，但大多用于以天然气为原料装置，甲醇合成反应热小。

对大型甲醇装置 Davy 开发了改进低压甲醇技术即 ILPM，合成塔采用管内水冷产汽，径向流合成塔，径向蒸汽上升塔（RADIAL SRC），已在特立尼达 5400 吨/日大甲醇上使用。该塔与 Lurgi 管壳一样塔内水冷，但催化剂装在管外，同等生产能力合成塔直径比 Lurgi 管壳式小，气体径向流动，阻力

小，其换热管数和换热面积也减小，据了解为了充分带走甲醇合成反应热，DAVY 径向 SRC 甲醇塔采用 5MPa 较低合成压力和 5 以上较大的循环比。

对特大型甲醇装置，Davy 提出 LCM 甲醇技术，先期提出用气冷—水冷串联反应器，甲醇先在 TCC 气冷反应器反应，出塔气再进入管内水冷反应器，管内水吸收管外反应热，副产中压蒸汽。但是由于甲醇合成是开始反应的前部反应速度快，反应热大，因此需要更强的换热能力，DAVY 提出的气冷塔 TCC 在前作为主塔难以满足移热要求。最近 DAVY 提出水冷 SRC 在前串联气冷 TCC 的大型甲醇合成技术方案（NITROGEN+SYNGAS NO.290），来适合甲醇合成反应热前大后小的情况，但是该流程中经过水冷管式塔反应气需经塔外中间换热器由 200℃ 多降温到 100℃ 多，再进气冷 TCC 反应器的冷管吸收管外催化剂层反应热，热量回收和副产蒸汽量也减少，同时若采用这一技术，甲醇塔由径向 SRC 改为轴向 SRC 和轴向 TCC 串联，合成塔阻力也增加几倍。



1.3 Topsøe 技术

Topsøe 公司先前提出的甲醇合成技术是将多台绝热式反应器串联起来，并在两反应器之间设换热器，以取走反应放出的热量。采用气体径向流动，流体阻力较低，高径比大，塔径小，易于运输和大型化。

Topsøe 近期低压甲醇装置上基本采用管外走水移去反应热的管壳式反应器结构，其特点与 Lurgi

相同，对煤制合成气的甲醇合成装置，Topsqe 采用在甲醇合成前面设脱硫塔除去合成气中存留的硫，要求有保护床催化剂来保证甲醇合成催化剂长寿命。

1.4 Casale 技术

Casale 公司早先技术是立式绝热轴径向反应器，其特点是：环形催化剂床顶端不封闭，侧壁不开孔，造成催化剂床层上部气流的轴向流动，床层主要部分气流为径向流动。

2000年，Casale采用卧式绝热轴径向反应器改造了俄罗斯陶里亚地TOAZ化学联合企业用于原凯洛格型日产1360吨合成氨装置，改造后精甲醇日产1350吨。类似反应器在河南蓝天集团30万吨甲醇装置也有应用。

近年，Casale开发了I.M.C板间换热式反应器，其特点一是用换热板代替其他换热反应器的换热管，将多块换热板联成一组，多组板组成内件，二是壳体和内件分开，从开在壳体顶端的人孔现场安装内件作为解决大型化的方法。CASALE取名该塔为I.M.C，即CASALE等温甲醇塔，有气冷和水冷二种型式，其气冷型反应器在俄罗斯用于年产10万吨装置上冷激塔改造，产量比改造前冷激塔有明显提高，用德国南方公司最新催化剂Mege-700 43M³日产甲醇357吨。

水冷型Casale板式塔为副产蒸汽水冷塔，据介绍设计用于俄罗斯一家甲醇厂的新鲜气单程通过操作，该塔装30M³催化剂在80bar合成压力下，将日产840吨甲醇，据资料该项目已于2004年9月安装完毕，据说已于2006年投运，但至今还没有投运方面报道。据介绍，CASALE IMC塔由上部绝热层和下部换热板外催化剂层组成，用换热板代替换热管，如用于水冷在合成8MPa压力下换热板两边压差大，换热板厚度和焊接点的密度需满足的强度要求高。

CASALE IMC板式塔优点是壳体和内件分制，分组内件现场组装，解决大型化的结构难题，采用板代替管，投资降低。目前气冷已有年产10万吨级的工程数据，水冷板式塔采用低循环比设计，但至今未见工厂使用数据报导，尚待实践考验，值得关注的问题一是换热板沿半径呈扇形布置，板间距外大内小，易导致平面温差大，且板间距也较大，轴向温差不会小，能否实现低循环比，高出塔甲醇浓度目前无实际数据证明。二是IMC作为轴向塔，阻力大，据称合成塔压降2bar，回路压降7bar，比径向塔塔压差<0.2bar大得多，会导致电耗增加。三是板式塔焊缝远比管式塔要多，现场焊接头多，内件上下二端均固定，热应力下结构可靠性还有待于考验。

1.5 TEC 公司 MRF-Z 技术

日本东洋 Toyo 公司的 MRF-Z 反应器技术采用双套管、双管板结构，气体在催化层中呈径向流动，锅炉水在内管从下向上、再经外套管向下流动强制循环移热。

该技术特点是：气体径向流动，阻力小，但温差大。催化剂装填高度达 10 米，上下层堆积密度不同，高径比大，反应不均衡，导致上下层气体分布不均，温差变化大。径向塔内外侧气体流速变化过大。该技术已在特立尼达和我国川维厂、泸天化 10 万吨、40 万吨甲醇装置上应用。

2 林达大型卧式水冷甲醇合成反应器

2.1 设计背景

由前所述，目前国外甲醇合成技术在大型化方面采取的措施主要有：设备规格放大、提高合成压力，设置多个（串联或并联）反应器等，但是仍然会碰到以下问题：

(1) 合成圈设备受到公路运输条件的限制，放大规模有限，目前国内道路、桥梁、涵洞等运输上限一般为 4.5M，象中海油建滔或者 DAVY 在特立尼达日产 5400 吨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；

(2) 装置大型化后，充分回收反应热，尽量降低循环能耗是系统优化、降低生产成本的关键，而循环比的降低意味着系统处理气量大幅减少，又可有效缩减设备和管道的规格，降低投资。但是由于甲醇合成是强放热反应，现有工艺一般通过较大循环气量稀释入塔气中 CO 的浓度，避免反应过于剧烈而导致催化剂超温失活，如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），则现有反应器技术在移热方面无法满足要求。

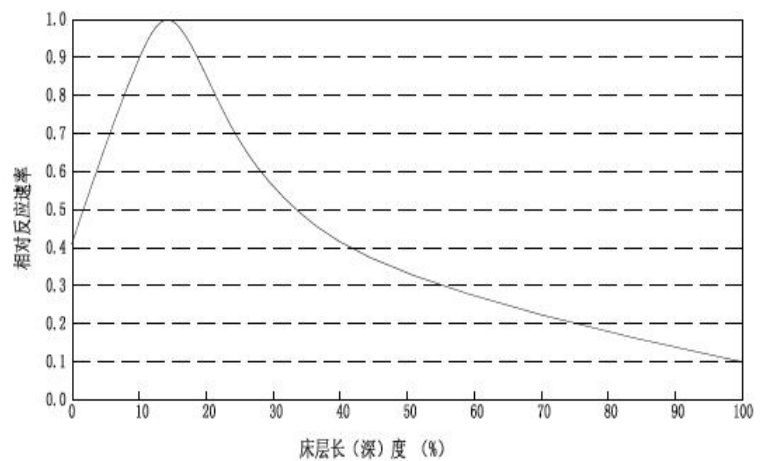
区别于国外装置以天然气原料为主，国内的大甲醇项目大多是以煤制优质合成气， H_2 、CO 含量高，惰性气低，反应放热强烈，而这些项目又大多建设在内陆煤矿资源附近，没有海运的便利条件，因此以上两方面的问题就尤为突出——国内大甲醇装置，必须解决反应器移热能力不足以及设备运输受限问题。

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，专利名“横向管式换热反应设备”（专利号：ZL 00420116978.6），一般称作“卧式水冷甲醇反应器”，通过下述设计来解决以上提到的两个关键问题：

(1) 在设备大型化方面，以卧式型式取代通常的立式设计，气体在塔内横向流动，流动截面大，流通长度短，这样在设备直径受到限制的前提下，可以通过增加反应器长度来增加催化剂装量和设备能力，和立式轴向塔相比，卧式塔长度的增加不会引起床层阻力增加和因催化剂强度不足导致粉碎等问题，也没有因设备过高而对框架和起吊设备要求更高的问题。

(2) 在强化移热能力，实现低循环比操作方面采取的设计是：使换热水管横向水平布置，气体在催化剂层中由上向下，与换热水管呈 90°错流流动反应，增加传热系数。对水冷换热反应器，换热阻力主要在管外气侧，横向流动给热系数比沿管纵向流提高一倍。

(3) 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），在后半部分反应变慢，反应热也减小，根据这一特点，换热水管从上到下沿气体



体流动方向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，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。

2.2 结构说明

反应器由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，作为冷却介质的饱和沸腾水通过进水管、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。

林达公司在卧式水冷型甲醇反应器结构开发上，结合了公司气冷型反应器的成功经验，从中吸收了众多优点，同时又进行了创新：

(1) 管外装填催化剂，装填系数大。

- (2) 径向塔结构，不设触媒筐筒体，上下弓形空间作分气室和集气室。
- (3) 内件可单独更换，延长了外壳使用寿命。
- (4) 管子采用列管排列，管子布置紧凑。

卧式水冷型反应器内换热管从管子总体分布来管，能够保证管子紧密排列，达到管板排列效果，管子布置紧凑，取消管板连接，设备投资省。

(5) 反应器结构易于大型化，内件化整为零，换热管分组加工组装。甲醇合成压力可降低，新鲜气压缩功降低。

- (6) 分组水冷管，设备制造、安装及维修简便，不需要立式塔的大型起重设备。
- (7) 进塔气体通过气体分布板实现均匀分布。
- (8) 合成塔外壳与内件组装在现场焊接，降低安全隐患。

2.3 结构可靠性基础分析

(1) 内件与外壳只有一端连接，另一端为自由端，避免内件和换热管受热膨胀热应力而引起拉裂，结构比 Lurgi、DAVY 公司水冷反应器更可靠。

(2) 采用管内热水强制循环、管外装填触媒的合成塔结构，有 TEC 的 MRF 和 DAVY.P.C.的 ILPM 在特立尼达 5400T/D 中采用。

(3) 可采用 U 形或分组水管排列，管子数量增加，比冷面大，反应热能及时移出，副产蒸汽品位高。

2.4 工艺特点

卧式水冷反应器内设横向换热水管，热水在管内强制循环移出反应热，管外催化剂中气体由上到下与换热管错流换热，该反应器具有如下优点：

(1) 强化反应过程中的传热和实现反应气的均匀分布，最大限度缩小了管壁效应造成的温度和浓度分布不均匀性对反应的影响，为催化剂的甲醇合成创造了最佳条件。

(2) 理论和实践数据证明：管内水冷、管外气体采取横向流动，比气体顺换热管纵向流动传热系数提高 2 倍，在同等移热量条件下所需换热面积小。

(3) 布管数可比国内外立式双套管提高数倍，加大移热能力。

(4) 换热管采用横向列管排列，管子可根据入塔气在催化剂床层反应速度的变化进行不同程度的疏密布置，使反应速度沿最大速度进行，结构紧凑，换热面积大，移热能力强，从而实现催化剂层温差小、均温，提高催化剂效率，扩大使用温区范围。

(5) 低循环比和高甲醇产率。循环比可降低到 1 以下甚至无循环一次性通过，出塔甲醇浓度由 5% 提高至 10% 甚至 20% 以上。

(6) 高蒸汽产率和高能量利用，吨甲醇副产 2.5~4.0MPa 中压蒸汽 1 吨以上。

(7) 循环气量小，径向流动压差<0.05MPa，循环机电耗大幅降低。循环气量降低使换热设备负荷大幅下降，从而降低了合成回路设备、管道投资。

(8) 催化剂层高度及总容积等均可调节，灵活性大，易通过加大触媒床长度提高合成塔生产能力，同样催化剂装量下卧式塔仅为立式塔催化剂床层高度的 1/6~1/3。

(9) 气体横向流通面积比普通立式塔要大，压降小。避免了立式径向塔因考虑催化剂还原收缩而将上部不开孔，催化剂使用效率高。同时又克服了径向塔从周边到中心流通截面和气体流速成倍数变化而影响甲醇合成反应效果的缺点。

2.5 年产 180 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，反应器采用林达卧式水冷反应器和均温气冷反应器，主要设备和技术参数如下：

(1) 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 ³ /h	528000	
单位精甲醇气耗	m ³ /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 ³	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	

(2) 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 _{cat} =80m ³	1	
卧式水冷反应器	Φ4000×17000 (T-T), V _{cat} =130m ³	1	
气气换热器	Φ2200×10000 (T-T)	1	
水冷器	Φ2000×10000 (T-T)	2	并联
脱盐水预热器	Φ1600×7500 (T-T)	1	
醇分		1	
闪蒸槽		1	
汽包		1	
循环水泵		3	

3 林达卧式反应器工程的应用及推广前景

3.1 实际工程应用

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，已被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，替代现正运行的日本三菱冷激式甲醇合成塔，该装置因受原动力设备利旧要求，合成压力 10.5MPa，循环比<2.5，副产 2.0~4.0MPa 中压蒸汽，目前该装置已成功投运。

升温还原情况及轻负荷运行数据如下：

升温还原自 2008-6-3 18:00 开始至 2008-6-6 24:00 结束，累计耗时 78 小时。截至 2008-6-4 14:00 配 H₂（来自博源联化甲醇合成的弛放气，压力：1.5MPa）之前，用 N₂ 将触媒层温度升至 170℃（还

原压力：0.5MPa，循环气量：~22000Nm³/h），共出物理水 2200Kg。170~190℃为出水主期，出水主期共耗时 50 小时，共出化学水 5400Kg。从 2008-6-6 16: 00 至 18: 30 将温度升至 231℃恒温出水，到 24: 00 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。

初期（65%负荷）生产数据如下（2008-6-8 16: 00）:

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

	塔入口	塔出口	汽包蒸汽	醇分出口
压力 MPa	8.1	8.0	2.7	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

6.17~18 日满负荷生产情况

入塔压力： 9.8 MPa

进出塔压差： 0.03MPa

汽包压力： 2.2 MPa

循环比： ~2.1 (根据实际操作压力反算循环气量)

精醇产量： 624 吨/日

出塔气甲醇含量： >9.0%（根据产量和气量反算值）

从该装置的设计参数和实际投运数据来看，具有以下特点：

1. 是目前国内外投运的首台卧式水冷甲醇反应器；
2. 循环比低，设计值<2.5，目前实际操作值<2.2；
3. 醇净值高，目前>9.0%；
4. 管内外气水程压差大，约 8MPa，普通管板结构难以满足设计要求。

宁夏宝塔 60 万吨甲醇项目也已决定采用此项技术，该项目被列入国家科技支撑项目，项目现处于设计阶段。

3.2 大型化前景

由于产能增加的需要和投运及运行成本降低的显著效益，现代甲醇和二甲醚装置正加速向大型化发展，但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，即循环比是 5 以上，其结果是本来煤制合成气中的 H₂、CO 等有效组分含量是 95% 以上，CO 接近 30%，而到了反应器进口 CO 仅有 5~10%，出塔甲醇浓度仅有 5% 左右，最新开发的技术也仅 10% 多。林达卧式反应器在充分分析合成反应速度的规律和特点，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。下表列出了入塔气量为 560000Nm³/h 时，同等设备能力在不同循环比下产能的变化：

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

3.3 应用于一步法制二甲醚

由合成气一步法制二甲醚具有投资省，能耗低的优势，采用双功能催化剂用管壳式固定床反应器，在早年文献中出塔气二甲醚可达 20% 左右，但近期文献中低于 4%，原因就在于反应器换热能力受限，如采用三相床可将反应热带走，但反应器体积大，催化剂强度低。

在林达卧式水冷反应器开发的背景下，林达公司继而开发了分层一步法制二甲醚工艺，其特点是合成气经过甲醇合成后直接进入二甲醚塔脱水生产 DME，优点是可省去甲醇合成反应后的冷却、分离过程及甲醇精馏，大幅降低能耗和设备投资，但其实现的一个必要条件是反应气中的二甲醚浓度不能

太低，否则无法有效分离出产品，而卧式水冷反应器出塔气中甲醇含量可达 20% 以上，二甲醚反应器出口的 DME 含量 10% 以上，使得分层一步法制二甲醚在技术上可行，经济上更具优势。

3.4 应用于整体煤气化联合循环发电 (IGCC)

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 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，同时所需面对的问题是合成放空气量的增加，如在单产甲醇或二甲醚装置中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。