

林达大型卧式水冷甲醇塔的开发和技术分析

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。

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—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。

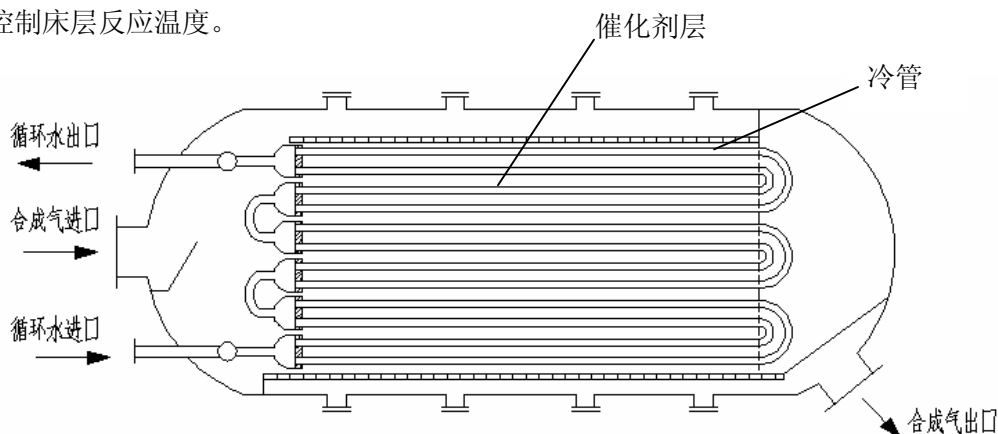


图 1 卧式水冷反应器结构示意图

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古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 232~245℃，下部 280~285℃。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。

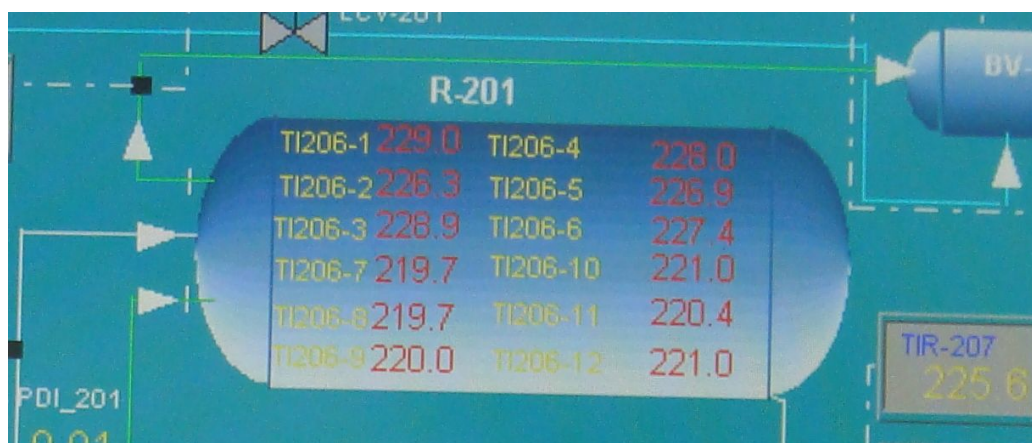
表 1

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当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。