

低压甲醇合成反应器技术的理论和实践

——浅谈冷激型甲醇塔和管式甲醇塔的比较

杭州林达化工技术工程有限公司

随着我国甲醇工业的快速发展和一批大型低压甲醇装置的拟建和在建，关于甲醇合成技术和合成塔结构型式文章日渐增多，这对全面了解国内外甲醇合成技术的特点和正确分析选择合成技术，促进我们甲醇工业技术水平的提高，十分有益，作为专业从事甲醇合成技术开发及产业化的杭州林达公司，无疑需要全面及时了解国内外甲醇合成的技术和了解真实的使用效果，深入研究甲醇合成反应器理论，明确自己的努力方向。根据近期与一些国外公司的技术交流，看到的一些国内外的文章⁽¹⁾⁽²⁾，现对甲醇合成反应器几个主要问题看法整理如下：

一、低压甲醇合成的特点和对反应器的要求

甲醇合成反应器应根据甲醇合成的反应特点和甲醇催化剂性能来设计，而这些特点要求甲醇合成中温差小，即均温、等温合成。在目前甲醇合成中应面对二个不可忽视的问题，一是在目前低压甲醇合成条件下反应器出口平衡甲醇浓度低，例如 5MPa 工厂实际甲醇合成气体成分条件下，出口气甲醇平衡浓度 250℃ 下为 9% 左右，275℃ 下为 5% 左右。由此可见，一是低压甲醇合成塔出口实际甲醇浓度与热力学平衡甲醇浓度差距小。二是合成塔底部温度的高低对所能达到的出塔甲醇浓度影响很大，温度一高会显著降低出塔甲醇浓度，影响甲醇产量，而在氨合成中在国内 30MPa 合成气体成分条件下，出塔气平衡氨气量为 30% 左右，比实际出塔氨气量高得多。

二是国内外目前均采用铜基甲醇合成触媒，铜催化剂活性比过去得 Zn-Cr 触媒高得多，但却不耐热，使用温度范围仅几十度，一般范围 210~280℃，发挥活性主要范围为 230~260℃（比氨触媒狭得多，而氨触媒有 100 多度），温度低甲醇触媒活性低，温度高则触媒容易失活，因此甲醇催化剂性质决定要求甲醇合成触媒层温差小，即等温均温反应，温差小既能充分发挥全床层催化剂活性，提高触媒生产强度，温差小使铜基触媒制造一个温和平稳的反应条件，避免过热失活而影响催化剂寿命，德国 Lurgi 管壳甲醇合成塔正是按照这一设计思想，并称 Lurgi 管壳式为等温反应器，实现甲醇催化剂生产强度比 ICI 冷激式提高一倍，自 1972 年投运成功后取代了很大一部分冷激式反应器。因此如果按氨合成塔的设计思路和经验套用到甲醇塔设计上，难免达不到如期效果。

二、绝热和换热甲醇合成反应器的技术性能和指标

1. 合成效率和催化剂生产强度

评价合成反应器的技术性能主要有催化剂空时产率、能耗、热量回收等指标。由专著“甲醇生产和应用”⁽¹⁾一书中多段绝热合成冷激型和连续换热反应器的明确论述。绝热反应器分段间间接换热和段间冷激气降温二种，段间间接换热如 TOPSΦE、KBR，分段一般为四段左右，因各段为绝热反应，绝热温升高达~50℃，由于不能实现全部触媒处在最佳温度范围内，和每段床层底部温度高使平衡甲醇浓度降低，影响催化剂生产强度的提高，故催化剂生产强度较低。

冷激型甲醇塔多段间采用冷激原料气降温的分段绝热反应，该反应器与除上述间接换热的分段绝热反应器同样由于不能全部触媒处在最佳温度范围和各段底部高温使平衡甲醇浓度低外，更由于用冷原料气加入各段出口反应气中，稀释了反应器中甲醇浓度，使触媒生产强度进一步降低，出塔气中

甲醇含量低，同时为防止甲醇触媒超温失活，采用高循环气量带出反应热。故国外冷激塔出塔甲醇浓度一般为 3%左右，国内有报道冷激塔出塔甲醇达到 7%，如果用甲醇产量和进塔气量来核算一下就能发现是否正确了。

换热式甲醇合成塔分自热式连续换热（或冷管式、气冷式）和管壳式（或称水冷式），前者用进塔原料气（100 多度）在冷管内吸收管外催化剂层反应热，冷管式有并流换热、逆流、向并流等不同型式，催化剂层中温度分布都不同，管壳式管内装甲醇触媒，管外为锅炉水，操作运行时吸收管内反应热副产蒸汽，气冷和管壳反应器均可通过建立反应器数学模型优化结构参数实现上述反应在近似等温或称均温进行的目的。冷管反应器和管壳反应器均通过换热管壁传热，因此这二者反应器都存在管壁效应（或称冷管效应），但是冷管塔的壁效应不仅可以通过二维数学模型算出对出塔甲醇含量和产量的影响很小，而最正确的是从管式塔实际使用的技术指标看合成效率比冷激塔高得多。

在上述甲醇生产和应用的专著⁽¹⁾中之处“连续换热等温反应器触媒生产强度为 0.19~1.0 kg/hL，冷激塔为 0.35~0.4 kg/hL，间接换热绝热反应器为 0.55~0.6 kg/hL。

下面为这几种不同塔型得主要技术指标的比较。

厂名		哈气化			国内 A 厂		国内 B 厂 (见 (2))
反应器型号		林达 均温-1	林达 均温-2	俄罗斯 冷激	ICI 冷激型	Lurgi 管壳式	GC 冷激
生产能力	万吨/年	5	8	4	10	10	5
反应器内径	m	2	2	2	3.9	2.7	1.8
入塔气压力	MPa	4.8	4.97	4.7	5.0	6.2	5.3
进塔气流量	10 ³ Nm ³ h ⁻¹	150	210	150	280	250	170
进塔气成分%	CO	5.48	6.4	7.63	9.98	7.74	8~10
	CO ₂	1.06	2.4	2.59	12.37	13.6	1.6
	H ₂	53.53	54.5	58.38	66.83	67	68.2
	CH ₃ OH	0.6	0.6	0.8	0.48	0.5	
	惰气	39.42	36	30.4	10.21	10.8	23.5
触媒层温差	℃	~10	~15				~50
合成塔压降	MPa	0.15	0.15				0.3
精醇产量	吨/日	202.3	269.3	126.2		308	170
粗醇产量	T·h ⁻¹	8.428	11.22	5.26		13.75	7.08
空时产率	T/m ³ ·h	0.401	0.469	0.25	0.285	0.642	0.283
*基准空时产率	T/m³·h	0.69	0.738	0.382	0.317	0.58	0.368
触媒装量	M ³	20.3	23	20	44.9	20.5	25

*5MPa 有效合成压力下空时产率

由上表可见：

1.冷激型甲醇塔包括国外引进 ICI 冷激塔和近期报导的国内其他冷激塔、催化剂空时产率在 0.3 吨/M³h

左右，折在 5MPa 有效压力下 <0.4 吨/ M^3h ，比连续换热得 Lurgi 管壳和 JW 均温低 1/3 多。因此近期有文章称，冷激型生产能力（应在同样触媒量等条件下）比其他甲醇塔大 20~30% 是缺乏事实和理论依据的。

2. 能耗和热回收

甲醇合成的能耗，一是决定于合成回路循环气量的大小，多段反应的冷激型塔所需循环比比换热式合成塔要高得多，ICI 冷激塔循环比高达 10，近期国内设计的也达 10 左右，这几乎为管壳式和均温型（均在 5 左右）的 2 倍。

二是合成塔压差。根据报导⁽²⁾，国内冷激塔高径比达 10: 1，按此高径比此触煤层床高要比管壳塔和冷管塔高几倍，而该冷激塔虽底部采用径向床，但径向床催化剂仅占 1/4，轴向床占 3/4，因此径向床不可能起到大幅降低合成塔阻力作用，何况中间还设有列管换热器。因此塔阻不可能小，实际情况可见设计单位所取合成塔阻力设计值为 0.3MPa，而管壳式和均温型塔合成塔压差仅为 0.15MPa 左右，设计值也为 0.2MPa，故说冷激塔全塔阻力仅为冷管塔的 20~40%，其能耗明显低于所有其他塔型，吨醇可节电 40~60KWh 并无事实和理论依据。因为既做不到合成塔压差小，又需采用大的循环比，在同样设备和管道通气截面下，合成系统压差和电流显著增加，无法降低。另外还因为甲醇催化剂的机械强度（比氨合成触媒低）易粉化，高的床层堆积高度不会因底部有一段径向气流而能防止粉化。

热量回收。ICI 冷激塔需用高温反应气加主线气加热到 200℃ 以上进催化剂层反应，虽然国内冷激塔设置塔内列管换热器加热主线气，这样虽然用 270℃ 出塔气进废锅副产蒸汽，但吨醇蒸汽产量仅为 0.4 吨，不到管式塔的一半，加上合成采用比管式塔高得多的循环比，因此难说热回收效率高。

关于结构可靠性，完全采用冷激的合成塔没有冷管确实不会有冷管泄漏、冷管效应，结构简单，但采用冷激和间接换热结合方式，塔内设了一个列管换热器就不能说“根本上排除冷管引起泄漏、冷管效应和结构复杂等缺点”，而说什么“冷激塔催化剂使用寿命比冷管型长一倍以上”，说“损坏率和换修率仅为冷管塔 10~20%”更缺乏依据，事实上冷激塔催化剂寿命更短，单位触媒生产甲醇产量更低。而第一台低压均温型塔使用至今已 4 年多。

3. ICI 甲醇塔的优点和发展

ICI 是世界上最先成功开发低压甲醇合成工艺的，ICI 甲醇塔结构简单易大型化，曾是低压甲醇合成中使用最多的塔型，但科学在发展，技术在进步，70 年代开发出 Lurgi 管壳等温甲醇反应器后，管壳式比例上升，而 ICI 公司及后来发展的公司也不停止于原来的冷激甲醇塔，一方面 ICI 等公司对冷激塔进行改进，原冷激菱形分布器被除掉，而代之以由催化剂床层支承截面与气体混合器组成的新型内件，另一方面 ICI 在 LCM（领先概念甲醇）新甲醇合成技术用逆流冷管塔取代以前用的冷激合成塔并已有日产 1650 吨的六套装置投产。德国 Lurgi 公司也从原管壳甲醇塔开发最新技术为到水冷管壳和气冷冷管联合反应器。

甲醇塔有多种塔式给用户选择应是好事，但将冷激塔说成比管壳塔和冷管塔都要好的塔型，不论从理论和实践中从国外到国内到的实例均难以令人信服。

参考文献：

1. Methanol production and use P73 Wu-Hsun Cheng, Harold H. Kung

2. 第十三届全国化肥—甲醇技术年会论文集 P135