

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2009年4月30日 (30.04.2009)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2009/052764 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 8/02 (2006.01) *C07C 1/04* (2006.01)
C07C 41/09 (2006.01) *C01B 3/16* (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)
- (71) 申请人及
(72) 发明人: 楼韧(LOU, Ren) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市文二路391号西湖国际科技大厦A座2008室, Zhejiang 310012 (CN)。
- (21) 国际申请号: PCT/CN2008/072750 (72) 发明人; 及
(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 楼寿林(LOU, Shoulin) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市文二路391号西湖国际科技大厦A座2008室, Zhejiang 310012 (CN)。
- (22) 国际申请日: 2008年10月20日 (20.10.2008)
- (25) 申请语言: 中文
(74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司(SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市徐汇区桂平路435号, Shanghai 200233 (CN)。
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200710181403.0
2007年10月19日 (19.10.2007) CN (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, [见续页]
200710198891.6
2007年12月13日 (13.12.2007) CN
200810082162.9
2008年2月29日 (29.02.2008) CN

(54) Title: A COMPOSITE REACTION APPARATUS AND THE CHEMICAL PRODUCTION METHOD USING THE SAME

(54) 发明名称: 组合反应设备和使用该设备的化工生产方法

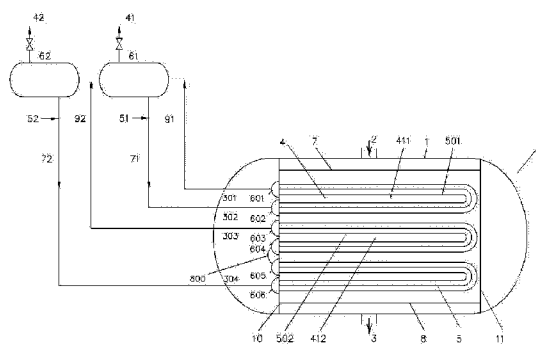


图 1 / Fig 1

(57) Abstract: A composite reaction apparatus is mainly composed of a cylindraceous shell (1) having a cap, an inlet port (2) and an outlet port (3) of the reaction gas, a catalyst layer (4), a porous gas distributor (7) and a gas collection plate (8), and heat-exchanging tubes for removing heat from the catalyst layer (4) by a cooling medium, and steam tanks (61, 62) equipped with empitiers (41,42) controlled by steam controlling valves. There are more than two catalytic reaction zones (411, 412, ...) along the flowing direction of the reaction gas in the catalyst layer (4), at least two of the reaction zones comprise groups of heat exchanging tubes (501, 502) to form heat exchanging zones. Each group of the heat-exchanging tubes connects the steam tanks (61, 62) whose pressure can be adjusted individually by the input tubes (302, 304) and output tubes (301, 303) of the cooling medium, forming recycle loops of the cooling medium having different steam pressures and temperatures. The recycle loops can optionally comprise recycle pumps to enhance the recycle. The reaction gas can react in the catalytic zones under different heat exchanging rate to obtain expected isothermal or optimal temperature distribution.

[见续页]



WO 2009/052764 A1



KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH,

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

(57) 摘要:

一种组合反应设备, 包括: 带封头的圆筒型壳体(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)中冷却介质移热的换热管(5), 以及装有带蒸汽调节阀门的出汽管(41, 42)的汽包(61, 62), 其特征是: 催化剂层(4)依反应气流动方向顺序划分为前后两个以上的催化反应块区(411, 412, ……), 其中至少有两个块区中由换热管组(501, 502)构成换热反应块区, 各换热管组(501, 502)由反应设备冷却介质的进口管(302, 304)和出口管(301, 303)分别与可独立调节汽化压力的汽包(61, 62)连接, 构成不同汽化压力和温度冷却介质循环回路, 在各循环回路中可根据需要设循环泵强化循环, 反应器依次在催化反应块区以不同的换热速度反应, 达到所需要的等温或最佳温度分布。

组合反应设备和使用该设备的化工生产方法

技术领域

5 本发明涉及一种催化反应设备，用于流体催化反应和传热过程，属化学工程领域，特别适用于合成甲醇、二甲醚、甲烷化、F-T 反应、H₂S 氧化、CO 变换、氨合成等强放热反应过程。本发明还涉及用所述设备合成二甲醚、烃类化合物的方法、涉及合成气费托反应制烃类的方法、涉及用合成气经甲烷化反应制天然气的方法并涉及使用所述设备的化工-电力多联产方法等。

10 背景技术

对于如甲醇合成、合成气制二甲醚、甲烷化、F-T 反应、H₂S 氧化等一些强放热反应，为了提高反应效率，需要在反应同时移出反应热，例如 Lurgi 管壳式甲醇塔用壳程水移走反应管中的反应热，若以 Q_R 表示反应热， Q_E 表示向冷却剂传出热，当 $Q_R=Q_E$ 时即可等温反应，传出热大小可表示为 $Q_E=KF\Delta T$ ，式中 K 是传热系数， F 是传热面积， ΔT 是反应气和冷却剂之间的传热温差。现有的催化反应器设计理论(见朱炳辰编，催化反应工程，中国石化出版社，2000 年 2 月，8218-8219)提出：“载热体与催化床的温差宜小，但又必须移走反应过程中释放的大量热量，这就要求有大的传热面积和大的传热系数”、“管外冷却剂如为加压水气化或熔盐，则可不计入冷却剂的温度变化”，即在管壳式反应器设计中，在催化剂全床层换热中冷却剂温度不变。但增加传热面积 F 受到结构的限制，管壳式比冷面即一立方米催化剂换热面积已高达 120 多平方米，难以再提高。因此采用提高进塔气量和气体线速度，以便及时把反应热带出塔外防止“超温”和“飞温”，为此需采用高达 5-10 倍多于原料气的循环气(即循环比)来降低进合成塔气体中有效气，否则快速反应产生的强反应热会使催化剂过热失活，但高的循环比需要增加相应的甲醇合成圈的设备和管道投资，并增加动力和能耗。计算表明用煤为原料使用 Shell 粉煤气化或 Texaco 水煤浆气化制得的合成气，采用低循环比时出合成塔的甲醇含量可达 50% 多，而现有典型的甲醇合成出塔甲醇含量只有 5% 左右，仅为上述的十分之一，文献表明“如采用 Lurgi 法循环比为 5，出塔甲醇含量 5~6%；采用 ICI 法循环比为 10，出塔甲醇含量 3~4%”(宋维端等编著，甲醇工学，化学工业出版社，1991.1，8178)，高循环比增加了工业装置大型化的难度和投资。

30 另外采用合成气一步法制二甲醚、合成气经中间产物甲醇制汽油、合成天然气 F-T 反应和化工-动力联产中，均因反应热大难充分移热，需采用大的循环气量而影响经济性难以工业化推广。

因此，需要提供实现低循环比，在高浓度原料气、高反应速度下高效节能反应设备。

还需要提供用所述设备合成二甲醚、烃类化合物的方法、用所述设备利用费托反应制备烃类的方法、用合成气经甲烷化反应制天然气和化工—动力联产的方法等。

发明内容

5 本发明的一个发明目的是提供一种实现低循环比，在高浓度原料气、高反应速度下高效节能反应设备，并为合成甲醇、二甲醚、烃类、化工—动力联产提供高效经济的方法。

10 因此，本发明的一个方面提供一种组合反应设备，包括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，
15 催化剂层 4 中冷却介质移热的换热管 5 组成的反应设备 9，装有带蒸汽调节阀门的出汽管 41、42 的汽包 61、62，其特征是催化剂层 4 依反应气流动方向顺序划分为前后二个以上的催化反应区块 411、催化反应区块 412……，其中至少有二个区块中由换热管组 501、换热管组 502 构成换热反应区块，各换热管组通过反应设备冷却介质的进口管 302 和出口管 301 与可独立调节汽化压力的汽包 61 连结，或通过进口管 304 和出口管 303
20 与可独立调节汽化压力的汽包 62 连结，构成可调节不同汽化压力和温度冷却介质循环回路，在上述各循环回路中可根据需要设循环泵强化循环，反应气依次在催化反应区块以不同的换热速度反应，达到所需要的等温或最佳反应温度分布。

25 在本发明的一个较好实例中，所述设备的各换热管组 501、502、503 可根据需要分别与汽包 61 或汽包 62 连结，如汽包 62 经水管 72 和水泵 82，以及带阀门的水管 102、水管 104、水管 106 分别与反应设备 9 内换热管组 501、换热管组 502、换热管组 503 的进口管 302、进口管 304、进口管 306 连结，换热管组 501、换热管组 502、换热管组 503 的出口管 301、出口管 303、出口管 305 经带阀门的汽水管 101、汽水管 103、汽水管 105 与汽包 62 的汽水管 92 连通，连结汽包 62 的管线(如汽水管 101 和水管 102、汽水管 103 和水管 104、汽水管 105 和水管 106)上的每对阀门的开关可控制进组合反应设备各组水管
30 流量大小或停流；汽包 61 经水管 71 和水泵 81，以及带阀门的水管 202、水管 204、水管 206 分别与反应设备 9 内换热管组 501、换热管组 502、换热管组 503 的进口管 302、进口管 304、进口管 306 连结，换热管组 501、换热管组 502、换热管组 503 的出口管 301、出口管 303、出口管 305 经带阀门的汽水管 201、汽水管 203、汽水管 205 与汽包 61 的汽水管 91 连通，连结汽包 61 的管线(如汽水管 201 和水管 202、汽水管 203 和水管 204、汽水管 205 和水管 206)上的每对阀门的开关可控制进组合反应设备各组水管流量大小或停流，开通进出口管的阀门使每组换热管只与一只汽包相连结。

上述型式组合反应设备，主要可应用于应用于含有 H_2 、 CO 、 CO_2 的合成气合成甲醇、合成二甲醚、费托反应制液态烃和甲烷化、合成气经甲醇制烃(乙烯、丙烯、汽油等)、邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐、乙烯氧化合成环氧乙烷、乙炔加氢制乙烯、苯加氢合成

环己烷和 CO 变换、氨合成、硫化氢氧化制硫磺等强放热反应过程。

5 本发明的另一方面涉及一种合成气生产二甲醚的方法，包括在本发明设备中催化合成甲醇，再在甲醇催化脱水反应器 4002 中甲醇脱水反应生成二甲醚，气体经换热分离二甲醚、甲醇和水后，除少量弛放外的循环气体与原料合成气汇合再进行甲醇二甲醚合成。上述循环气和原料合成气量的分子数比小于 5，更优的是小于 4，合成气合成甲醇和二甲醚的压力高于 5MPa，出第一段甲醇合成催化剂的合成气中，甲醇体积含量大于 7%，更优的是大于 10%。

10 本发明的另一方面涉及一种合成气制烃类的方法，包括加压含有氢、一氧化碳等组分的合成气，先在由本发明设备构成的甲醇合成反应器 4001 中进行甲醇合成或甲醇、二甲醚合成反应，出塔反应气不分离，在同一压力等级下再进入内装 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (氧化铝)或 ZSM-5 分子筛等脱水反应器 4002 进行甲醇或甲醇、二甲醚脱水反应生成烃类产物，再将最终反应气冷却后分离生成产物烃类、水与未反应的合成气，分离的合成气排放去燃气/蒸汽联合循环发电(IGCC)，或者分离的合成气除少量排放外，再作为循环合成气与原料合成气混合，再一次进行甲醇合成、脱水和产物分离，循环气与原料气分子数比小
15 于 4，优选小于 2。

本发明的另一方面涉及一种合成气费托反应制烃类的方法，包括加压含有氢、一氧化碳等组分的合成气，先在由本发明设备构成的费托合成反应器 4001 中进行费托合成反应，生成较重质宽馏分烃和水等，出塔反应气冷却分离或再进入装有分子筛的烃类改质反应器 4002 进行烃类改质，再将最终反应气冷却后分离烃类、水与未反应的合成气，
20 分离的合成气排放去燃气/蒸汽联合循环发电(IGCC)，或者分离的合成气除少量排放外，再作为循环合成气与原料合成气混合，再一次进行费托反应和产物分离。

本发明的另一方面涉及一种由煤制合成气或焦炉气等原料气，经甲烷化反应制合成天然气的方法，包括用由本发明设备构成的外冷换热式反应器在甲烷化催化剂作用下，将原料合成气中的 H_2 、CO、 CO_2 经甲烷化反应生成甲烷，甲烷化反应热副产高压蒸汽。

25 本发明的另一方面涉及一种化工-电力多联产方法，由含碳原料用水、氧、二氧化碳等气化剂气化制得的合成气全部先进入采用所述设备的化工合成得到化工产品甲醇或二甲醚或烃等，未合成转化的合成气作燃料送燃气发电和蒸汽发电联合循环发电系统，合成气气化净化和化工合成中利用反应热产得的蒸汽也送进蒸汽发电。

30 本发明的另一方面涉及一种用含氢、氮的合成原料气合成氨的方法，包括所述设备在铁系或钨系氨合成催化剂作用下，在 6~20MPa 压力 310~450℃ 温度下合成氨，副产压力 8~15MPa 的蒸汽，并用二组以上可独立调节汽化压力和温度的换热管反应区达到氨合成按等温或最佳反应温度进行。氨合成反应式为 $1/2 \text{N}_2 + 1.5 \text{H}_2 = \text{NH}_3 + 46.2\text{KJ/mol}$ 。近代氨合成技术向副产高压蒸汽方向发展，布朗公司节能流程采用二台氨合成塔，出塔反应气副产高压蒸汽；美国 KBR 公司专利 EP0994072 用管壳反应器内装钨系氨催化剂

用于合成氨，但如前所述受到移热能力的限制，只用于本发明所述设备的弛放气的氨合成；瑞士 Casale 公司 2005 年开始开发板式水冷等温氨合成塔(见 Nitrogen Syngas No.291)。但以上所述设备均为轴向塔，不仅换热能力受限制，且合成塔压降大。

5 本发明的另一方面涉及一种进行合成气中一氧化碳变换的方法，包括所述设备在 1~18MPa 压力，在铁-铬系中(高)变催化剂或耐硫催化剂在 280~430℃温度或铜系低变催化剂在 180~300℃温度下，进行一氧化碳变换反应，付产 1~15MPa 压力蒸汽。一氧化碳变换反应式为 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 41.19\text{KJ/mol}$ 。现有技术中一氧化碳变换采用分段绝热反应段间换热，林德公司等温变换炉(李琼玖主编《合成氨和碳一化学》，四川科技出版社 2000 年 8 月)采用螺旋水冷管反应器，用控制副产蒸汽压力调节变换炉温度，
10 但受到换热能力的限制，无法按催化反应高中温或低温变换，不同温度和移热要求分别独立调节。

下面结合附图详细说明本发明的各个方面。

附图说明

- 15 图 1 是配有二个汽包的换热管为 U 形管的卧式水冷反应装置示意图。
图 2 是配有二个汽包的卧式水冷反应装置示意图。
图 3 是配有调节阀和二个汽包的卧式水冷反应装置示意图。
图 4 是配有调节阀和二个汽包的立式水冷反应装置示意图。
图 5 是多组换热水管的径向塔反应器示意图。
20 图 6 是多组换热水管的轴向反应器示意图。
图 7 是合成气一步法合成二甲醚的流程示意图。
图 8 是合成气由甲醇一步法合成烃类或用合成气由费托反应合成烃类的流程示意图。
图 9 是三组带汽包的换热管组在同一壳体的反应器示意图。
图 10 是采用复合费托反应的合成烃类结合 IGCC 的流程示意图。
25 图 11 是本发明一个实例用合成气甲烷化制天然气的流程示意图。
图 12 是煤为原料同时生产化工产品和电力多联产系统示意图。
图 13 是用多组水冷反应器的合成气生产化工产品流程示意图。

具体实施方式

30 下面结合附图对本发明的技术方案进行详细地说明。

在本发明描述中，将从反应器进口到出口的气体反应过程中的气体统称为反应气。

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 ΔT ，达到上部或前部高反应速度和强反应热 Q_R 的移热要求，则反应器下部或后部反应热 Q_R 减小， $Q_E > Q_R$ 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。本发明针对这一根本矛盾，突破现有用同一温度的冷却剂，而采用反应器不同区段可以独立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 180°C - 300°C 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，把热量通过冷却循环回路带到汽包中产生蒸气回收热量。用水作冷却剂时载热体移去甲醇合成反应热同时直接副产蒸汽，甲醇催化剂可以装在换热管内即如同 Lurgi 管壳式反应器，这时换热管为反应管，反应管外壳程为锅炉水，催化剂也可装在换热管外，这时换热管为水管即水管式反应器，水管可以是列管式、螺旋式，也可以横向水管即卧式水冷甲醇塔。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。上述换热管组和调压汽包压力可根据需要在 0.2 - 16MPa 之间选取，不同催化反应块区 411、412 中，换热管组 501、502 与其相连的调压汽包 61、62 压差 $< 15\text{MPa}$ 。

图 1 是有二个汽包的 U 形管卧式水冷组合反应设备示意图。图中所示设备包括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，装有带蒸汽压力调节阀出汽管 41、出汽管 42 的汽包 61、汽包 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 411、催化反应块区 412，二个块区中由换热管组 501、换热管组 502 构成换热反应块区，换热管组由多根 U 形管组成，U 形管开口两端与联箱 601、联箱 602……连通。换热管组 501 联箱 602 的进口管 302 与汽包 61 的水管 71 连结，换热管组 501 联箱 601 的出口管 301 与汽包 61 的汽水管 91 连结，构成第一个循环回路；换热管组 502 的联箱 604 和 605 用

503 的进口管 302、进口管 304、进口管 306 连结，换热管组 501、换热管组 502、换热管组 503 的出口管 301、出口管 303、出口管 305 分别与带阀门的汽水管 201、汽水管 203、汽水管 205 和带阀门的汽水管 101、汽水管 103、汽水管 105 连结，并分别经汽水管 91 或汽水管 92 连结汽包 61 或汽包 62。

5 图 3 中换热管组 501、换热管组 502、换热管组 503 间还可串联，例如换热管组 502
的出口管 303 和换热管组 501 的进口管 302 之间用带阀门的连通管 21 连结，开通连通
管 21、水管 104 和汽水管 101 或水管 204 和汽水管 201 上的阀门，关闭汽水管 103 和汽
水管 203、水管 102 和水管 202 上的阀门，构成二组换热管组 501、换热管组 502 串连
10 并与汽包 61 或汽包 62 构成循环回路；或者换热管组 503 的出口管 305 和换热管组 502
的进口管 304 之间用带阀门的连通管 22 连结，开通连通管 22、水管 106 和汽水管 103
或水管 206 和汽水管 203 上的阀门，关闭汽水管 105 和汽水管 205、水管 104 和水管 204
上的阀门，构成二组换热管组 502、换热管组 503 串连并与汽包 61 或汽包 62 构成循环
回路。用图中连通管 21、连通管 22 上的阀门与和汽包 61 相连的水管 106 和汽水管 101
15 上的阀门相连，或者与连结汽包 62 的水管 206 和汽水管 201 上的阀门相连，还可将三
组换热管组串联，如果将图中连结换热管组 501、换热管组 502、换热管组 503 进出口
管的连通管 21、连通管 22 上的阀门均打开，而将连结进出口管与汽包 61、汽包 62 的
水管 102、水管 104、水管 202、水管 204 和汽水管 103、汽水管 105、汽水管 203、汽
水管 205 上的阀门均关闭，就成为三个换热管组串连循环回路，当催化剂层前后部温差
不大时可用此串联。在上述由二组或三组串连的换热管组，或二组同时联通到一个汽包
20 的换热管组中，除靠近进水管口部分外，换热管中冷却介质汽化温度基本相同，同串连
段高流速，有利提高传热系数。

图 4 是配有二个汽包的立式水冷反应装置示意图，因图 4 结构及标注和图 3 有很多
相同，不再具体说明，唯一不同的是图 3 是卧式塔，图 4 是立式塔，图中反应器壳体 1
和多组换热管组 501、换热管组 502、换热管组 503 是竖向放置，换热介质在管内上下
25 流动，换热管组外催化剂层 4 上下分别装有隔板 10 和隔板 11，由壳体 1、催化剂层 4
上下二块隔板 10 和隔板 11、催化剂层 4 一端多孔气体分布器 7 和另一端多孔集气板 8
组成反应气的换热反应区，气体在催化反应块区 411、催化反应块区 412、催化反应块
区 413 中横向流动进行反应，并与多组换热管组 501、换热管组 502、换热管组 503 内
垂直流动的换热介质进行换热，图 4 中换热管组底部用支承板支承在壳体底部封头上不
30 再画出，底部封头和换热管组之间可用装填陶球。

上述图 1 至图 4 中换热管组 501、换热管组 502、换热管组 503 的管排数可根据需
要增加，增加管排上下相邻管箱用连通管 804、连通管 805.....连结。

图 5 是多组换热水管的径向塔反应器示意图，图中反应器壳体 1 和换热管 5 是立式
放置的水管式径向塔，外层换热管组 504 和内层换热管组 505 分别由同心套装的连接下
35 部分流环管 611、分流环管 612 和上部集流环管 711、集流环管 712 间的多组换热管组

成，在壳体 1 内的多孔集气板 8 和中间的多孔气体分布器 7 间的换热管组 504、换热管组 505 外装满催化剂层 401、催化剂层 402，水管 71 连结外层换热管组 504 的下部分流管 611 和汽包 61，汽水管 91 连结外层换热管组 504 的上部集流管 711 和汽包 61，构成外层换热管组 504 的循环回路，水管 72 连结内层换热管组 505 的下部分流管 612 和汽包 62，汽水管 92 连结内层换热管组 505 的上部集流管 712 和汽包 62，构成内层换热管组 505 的循环回路，气体从反应器 9 的进气口 2 进入后，经多孔气体分布器 7，在换热管组 504、换热管组 505 外的催化剂层 401、催化剂层 402 中由内向外方向流动反应和换热，再经多孔集气板 8 由出气口 3 出反应器，或将出气口 3 改为进气口，进气口 2 改为出气口，气体在换热管组 504、换热管组 505 外催化剂层 401、催化剂层 402 中由外向内流动反应和换热，换热管组同样用支承板支承在壳体底部封头上不再画出。换热管组 504、换热管组 505 可以分别由同心套装组成，各同心套装包括有多个带分流环管、集流环管的换热管组并连结到同一汽包的进出水管。

图 6 是多组换热水管的轴向反应器示意图，图中反应器壳体 1 为立式轴向塔，壳体 1 立式放置，壳体 1 内催化剂层 4 由上到下划分为多个催化反应块区 411、催化反应块区 412，其中至少有二个块区中各有换热管组 501、换热管组 502，换热管组的管内有换热介质并由列管或螺旋管制成，各组换热管组 501、换热管组 502 各自有进水管和汽水管与有不同汽化压力的汽包 61 或汽包 62 相连。

一步法合成二甲醚

图 7 是一步法合成二甲醚的流程示意图，原料气 1001 可以用煤为原料经水煤气化或粉煤纯氧气化等制成合成气或用天然气转化制得，含 H_2 、 CO 、 CO_2 及少量 CH_4 、 N_2 等，氢碳比 0.7~2.5，压力 5~12MPa。原料气 1001 与由循环机 2004 来的循环气 1002 汇合成气体 1003，经气—气换热器 2001 加热到 210℃左右的合成气 1003 进入由本发明所述设备构成的甲醇合成反应器 4001 进行甲醇合成反应，甲醇合成反应器 4001 至少有 2 组可独立调节汽化压力和温度的换热管组，本发明所述设备克服现有技术中水冷反应器的移热限制，可采用大幅降低甲醇合成循环比，使出甲醇合成反应器 4001 的合成气 1004 含甲醇体积分子大于 10%，该合成气 1004 与经管 3006 来自精馏塔的一部分回收甲醇汇合得合成气 1005，该合成气 1005 经气—气换热器 2002 后与来自精馏塔的另一部分回收甲醇汇合后进入脱水反应器 4002，所述来自精馏塔的另一部分回收甲醇或者该另一部分回收甲醇与合成气 1004 的混合物的冷付线调节进入脱水反应器 4002 的进塔气 1005 的温度，调节的温度取决于具体使用的催化剂，例如用分子筛催化剂时调节至约 200℃，用 γ -氧化铝催化剂时调节至约 300℃，进塔气 1005 在甲醇脱水催化剂上进行甲醇脱水反应，出口反应气 1006 含二甲醚 5%以上出塔，经管线 3001 和先后二个气—气换热器 2002、2001 换热降温到约 100℃，经水冷器 2003 冷却到 40℃以下经汽液分离器 4003 顶部分离冷凝的甲醇、二甲醚和水，气体 1007 再进吸收塔 4004 进一步吸收甲醇、二甲醚等产物，

或者除少量弛放气 1008 去吸收塔 4004 外，作为循环气 1002 经循环机 2004 与新鲜原料气 1001 汇合再去合成甲醇、二甲醚，出分离器 4003 底部液相经管 3002 进入减压闪蒸槽 4005 到压力约 2MPa，H₂、CO、CO₂ 等溶解度低的气到闪蒸气 1100 与弛放气 1007 加压后一起进入吸收塔 4004，与分离器 4003 来的气体汇合后，用甲醇回收塔 4007 来的水或甲醇液经管 3007 吸收，经吸收塔 4004 后气体部分循环或部分由弛放管 3008 出系统，分离器 4003 和洗涤回收塔 4004 的甲醇、二甲醚的液体经管 3003 与经闪蒸槽 4005 的醇醚液 1009 汇合进二甲醚精馏塔 4006 分馏得产品二甲醚 1101，精馏塔 4006 底部甲醇水溶液由管 3004 送到甲醇回收塔 4007 分馏，工艺水由回收塔 4007 底部管 3005 排出，部分由管 3005 用泵加压后送到吸收塔 4004，回收塔 4007 顶部回收的甲醇 1102 经管 3006 送到甲醇脱水塔 4002 再脱水生成二甲醚，或者作为产品甲醇出售。

合成气经甲醇合成烃类化合物

本发明合成气经甲醇制烃主要反应过程如下：

- 1. 合成甲醇： $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH + 102.5KJ \dots\dots\dots (1)$
- 15 2. 甲醇脱水生成烃： $CH_3OH \rightarrow H_2O + -CH_2-烃 + 44.73KJ \dots(2)$
或甲醇经脱水生成二甲醚，二甲醚再脱水生成烃
- $CH_3OH \rightarrow 1/2(CH_3)_2O + 1/2H_2O + 10.08KJ \dots\dots\dots(3)$
- $1/2(CH_3)_2O \rightarrow -CH_2- + 1/2H_2O + 34.65KJ \dots\dots\dots(4)$

上述生成的产物烃类，包括烷烃、烯烃(如乙烯、丙烯等)。

20 由上可见上述反应均是强放热反应，若不能及时将反应放出的热量移走，则催化剂温度大幅升高将使催化剂过热失活。采用管壳式水冷固定床反应器用于一步法制二甲醚，近期文献数据反应器出口含量低于 4%。

25 本发明所述设备克服现有技术对移热的限止，应用于甲醇合成和二甲醚合成，将循环比可以由现有的 5~10 降低到 <2，甲醇合成反应气中甲醇含量可由现有的 3~6% 提高到 10~60%，从而将甲醇合成得到的高含量甲醇或甲醇、二甲醚的合成气不经从气相中冷却分离而直接进脱水反应器烃化成烃类产品，脱水同样为强放热反应，同样可采用分级水冷反应器，采用分子筛例如 ZSM-5 催化剂，反应温度 260~420℃，最优 280~380℃，以及采用水冷沸腾水移热，可副产 10Mpa 上下高压蒸汽。

30 图 8 是合成气由甲醇一步法合成烃类的流程示意图。原料气 1001 可以用煤为原料经水煤气化或粉煤纯氧或富氧气化等制成合成气或用天然气转化制得，含 H₂、CO 及少量 CO₂、CH₄、N₂ 等，氢碳比 0.7~2.5，压力 2~15MPa。原料气 1001 与由循环机 2004 来的循环气 1002 汇合成的气体经气—气换热器 2001 加热到 210℃ 左右，形成的合成气

1003 进入由本发明设备构成的甲醇合成反应器 4001 进行甲醇合成反应，甲醇合成反应器 4001 至少有 2 组可独立调节汽化压力和温度的换热管组，出甲醇合成反应器 4001 含甲醇体积分数大于 10%的合成气 1004 与经气—气换热器 2002 和甲醇脱水反应器 4002 的出塔气 1006 换热，到温度约 300℃进入甲醇脱水反应器 4002，在甲醇脱水催化剂上
5 进行甲醇脱水反应，出口反应气经气—气换热器 2002、2001 换热降温到约 100℃，经水冷器 2003 冷却到约 40℃经汽液分离器 4003 分离冷凝的烃 1103 和水 1104 由液相排出，气体 1007 除少量弛放气 1008 去经放空阀 2007 外排另用外，作为循环气 1002 经循环机 2004 与新鲜原料气 1001 汇合再去合成甲醇。图中 2006 和 2005 分别为调节反应器 4001 和 4002 进气温度的近路阀。

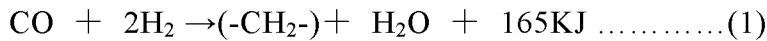
10 图 8 也可不用循环机 2004，合成气不循环，一次性通过甲醇合成和甲醇脱水反应器，从汽液分离器 4003 出来的气体 1007 全部作为弛放气 1008 去 IGCC，即燃气-蒸汽联合循环发电，原料气 1001 即为进合成塔气，经气—气换热器 2001 加热到 210℃左右进入甲醇合成反应器 4001 进行甲醇合成反应。

15 图 9 是三组带汽包的换热管组在同一壳体的反应器示意图。甲醇脱水催化剂上下分层装在一个反应器的示意图，图中为有三个汽包的多组 U 形管卧式组合反应设备。由甲醇脱水反应器 4002 和汽包 61、62、63 连结组成，汽包 61、62、63 上分别有带蒸汽调节阀门的出汽管 41、42、43 和加水管 51、52、53，甲醇脱水反应器 4002 由壳体 1，壳体 1 上的反应气进口 2 和反应气出口 3，壳体 1 顶部的多孔气体分布器 7 和底部的多孔集气板 8，壳体 1 内两侧隔板 10、11 间装有三组催化剂层 401、402、403，催化剂层 401、
20 402、403 中冷却介质移热的 U 形换热管组 501、502、503 组成。图中换热管组 501、502、503 由 U 形管组成，U 形管开口两端与联箱 601、602……606 连通，联箱 602、604、606 分别经冷却剂进口管 71、72、73 连结汽包 61、62、63，联箱 601、603、605 分别经冷却剂出口管 91、92、93 连结汽包 61、62、63，构成三组换热管组 501、502、503 和汽包 61、62、63 间的冷却剂循环回路，如冷却剂温度较低(<300℃)可直接用水在换热管组
25 循环如图中汽包 61 连结的换热管组 501，如需较高冷却剂温度(300~350℃)更适宜用导热油或熔盐(>350℃)带出热，如图中汽包 62、63 连结的换热管组 502、503 为导热油带出热量通过汽包 62、63 中的换热管传给水产生蒸汽，催化剂层 401 装 γ -氧化铝甲醇脱水成二甲醚催化剂，催化剂层 402、403 装 ZSM-5 等分子筛甲醇脱水催化剂，换热管组 501、502、503 也可如图 3 二端有联箱的直管，需要时换热管组 503 下部和多孔集气板
30 8 间可设绝热催化剂层。

用合成气经费托反应制备烃类化合物

本发明提供一种循环比低，CO 转化率高，能耗省的合成气费托反应制烃类的方法和设备。

费托合成是 CO 和 H₂ 在催化剂作用下生成液态烃的反应，合成气经费托反应制烃主要反应过程如下：



5 常用的催化剂有钴剂或铁剂催化剂，铁剂分沉淀铁和熔融铁催化剂二种。

在费托合成中面临二个问题，一是虽然原料气比较单一，主要是 CO 和 H₂，但费托反应生成的产物十分复杂，有烷烃、烯烃、环烷、芳烃等，其烃类的碳原子数分布很广，费托反应生成的重质烃还会凝结在催化剂表面而影响催化反应；因为费托反应生成分子量很宽，以蜡为主的烃类产物还需经加氢裂解和加氢异构改质为汽油等液态产品。

10 现有的流程通常如 Sasol 采用费托反应生成产物烃类，分别由费托反应器底部分离出石蜡等，由出塔换热器底部分离出热凝液，再由水冷器分离器从气体中分离出冷凝液，然后将上述从合成反应气中分离的这些产品送加氢烃类改质反应器去改质和产品分离，采用这一方法不仅流程长，设备多，投资大，而且产品冷凝分离再加热气化加质改质，增加能耗。

15 同时，由于上述费托反应均是强放热反应，若不能及时将反应放出的热量移走，则催化剂温度大幅升高将使催化剂过热失活。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，加大传热温差和移热，达到上部或前部高反应速度和强反应热的移热要求，则反应器下部或后部反应热减小，移热大于反应热造成反应温度下降，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，为此现有技术采用原料气 2~4 倍循环气来带出催化剂层反应热。本发明针对上述问题和矛盾提出的措施，一是突破现有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

20 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，由冷却剂通过不同块区的换热管来间接换热，对于像费托合成反应，反应温度在 200℃~300℃ 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，把热量通过冷却循环回路带到汽包中，通过汽包内换热管将热量传给水

25 产生蒸气回收热量。用水作冷却剂时载热体移去费托合成反应热同时直接副产蒸汽时，费托合成催化剂可以装在换热管内即如同 Lurgi 管壳式反应器，这时换热管为反应管，反应管外壳程为锅炉水，催化剂也可装在换热管外，这时换热管为水管即水管式反应器，水管可以是列管式、螺旋式，也可以横向水管即卧式水冷反应器。一是前后不同催化剂

30 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，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
5 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。上述换热管组和调压汽包汽化压力可根据需要在 0.5~16MPa 之间选取，不同催化反应区块中换热管组与其相连的调压汽包压差可在 0.1~15MPa。

本发明通过采用分级水冷反应器应用于费托合成，将循环比可由现有的 2~5 降低到
10 <1，大幅提高费托合成反应气中烃含量，本发明提出的将费托合成反应和生产的烃加氢改质反应结合起来，方法一是将加氢改质反应器串联在费托反应器之后，费托反应生成的烃不从气相分离而直接在改质反应器中进行烃改质，反应温度按费托反应和改质催化剂选择，例如费托反应可在 200~300℃，改质加氢可在 260~380℃；二是将费托合成
15 催化剂和烃改质催化剂如 ZSM-5 分子筛混合组成费托复合催化剂装于一个合成塔内，例如可用 Fe(铁)、Fe-Mn(铁-锰)催化剂或 Co(钴)催化剂与 ZSM-5 混合组成复合催化剂，在 230~360℃温度下反应，大幅度提高汽油馏分(C₅-C₁₁)改善汽油质量，从而将费托合成得到的高含量烃不经从气相中冷却分离而直接进烃类改质反应器改质成汽油等产品。Co、Fe、Fe-Mn 系催化剂和 ZSM-5 改质催化剂可以均匀混合装填，也可以由上到下分层交叉装填。

20 本发明解决了费托合成固定床反应器中循环比大、产物浓度低的问题，采用设有多组可独立调节汽化压力和温度的换热水管组的费托合成反应器，实现在费托合成的强反应热区用降低管内水的汽化温度和压力来增加反应热大的区块传热温差加强移热，使反应热较小区维持较小传热温差而不致温度过低。

图 8 也可作为合成气由费托反应合成烃类的流程示意图。不同在于原料气 1001 与
25 由循环机 2004 来的循环气 1002 汇合成气体经气—气换热器 2001 加热到 200℃左右的合成气 1003 进入费托合成反应器 4001 进行费托合成反应，出费托合成反应器 4001 的合成气 1004 与经气—气换热器 2002 和烃类改质反应器 4002 的出塔气 1006 换热，到温度约 300℃左右进入烃类改质反应器 4002，在分子筛类催化剂上在 320℃上下进行烃改质反应。其余部分与合成气由甲醇一步法合成烃类的流程示意图相同。

30 图 10 是采用复合费托反应的流程图，与图 8 不同的是只有一个费托合成反应器 4001，合成气 1001 不循环即为进合成塔气，经气—气换热器 2001 加热到 250℃上下进入费托合成反应器 4001 进行费托合成反应，费托合成反应器 4001 中装有 Fe、Mn、Co 等过渡金属催化剂或 Fe-Mn 超细粒子催化剂和 ZSM-5 等分子筛混合。合成气 1001 在费托合成反应器 4001 中进行费托合成，费托合成产物烃类在反应器 4001 中进一步和气体
35 中的氢反应进行加氢裂化、加氢异构化等加氢改质反应，出费托合成反应器 4001 后气

体经换热器 2002、水冷器 2003 和分离器 4003 换热冷却分离。

合成气甲烷化制天然气

由煤气化制得合成气或焦炉气，将其中的 H_2 、 CO 、 CO_2 进行甲烷化反应可制取各种人工天然气，这是强放热反应，反应式如下：



由于甲烷化反应(1)和(2)为强放热反应，故须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。

甲烷化反应是强放热反应，上述每 1% CO 生成甲烷绝热温升约 $74^\circ C$ ，1% CO_2 约 $60^\circ C$ ，显然要实现合成气中高 CO 含量下一次通过合成塔完成甲烷化反应，甲烷化强反应热必须能够移走，否则催化剂因超温而失活。但甲烷化的反应热决定于气体在催化剂上反应速度的大小，而气体在催化剂上合成甲烷的速度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，在后半部分反应变慢，反应热也减小。现有的管壳式水冷或气冷换热反应器等轴向塔，在催化剂层中从上到下换热面积是不变的，而冷却介质的温度也基本不变，对这类结构的合成塔，受到前述催化剂前部位置反应速度最大的峰值处热点温度的限制，不可能大幅降低循环比，提高合成塔进塔气中 CO 含量下，一次通过合成塔完成。

本发明解决了现有技术的问题，采用设有多组可独立调节汽化压力和温度的换热水管组的甲烷化合成塔，实现在甲烷合成的强反应热区用降低管内水的汽化温度和压力来增加传热温差加热移热，使反应热较小区维持较小传热温差而不致温度过低。并且采用横向流动水冷反应设备，采取沿甲烷化催化反应的流动方向，按反应速度和放热反应大小来布置换热面的大小。

图 11 是合成气甲烷化制天然气的流程示意图，原料气 1001 可以用煤为原料经水煤气化或粉煤纯氧气化等制成合成气或焦炉气，含 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 及少量 N_2 等，氢碳比 3 左右，压力 1~10MPa。原料气 1001 经气—气换热器 2001 加热到 $260^\circ C$ 左右进入甲烷合成反应器 4001 进行甲烷合成反应，合成气中的 CO 和 CO_2 与 H_2 反应生成甲烷，甲烷合成反应器 4002 至少有 2 组可独立调节汽化压力和温度的换热管组如附图 1 或附图 2，出甲烷合成反应器 4002 含 CO 体积分子约 1% 的反应气 1004，温度约 $350^\circ C$ 。先经换热器 2002 加热锅炉水回收热量降温到 $300^\circ C$ 左右，再经气—气换热器 2001 加热进塔气 1001 的温度，反应气经换热器 2008 加热锅炉水 1105 换热降温到约 $100^\circ C$ ，经水冷器 2003 冷却到 $40^\circ C$ 以下的气体经汽液分离器 4003，产品气由顶部管 3003 送出，底部经管 3004 排出反应生成的水。由管 3001 送入锅炉水在甲烷化反应器 4001 内吸收反应

热，汽水混合由管 3002 送到汽包 4008，蒸汽由顶部带阀门管 2007 排出。

化工-电力多联产方法

5 本发明提供一种化工—电力多联产的方法，主要是由含碳原料 001 用水、氧、二氧化碳等气化剂气化制得的合成气 004 全部先进入化工合成 005 得化工产品，未合成转化的合成气 007 作燃料送燃气发电 008 和蒸汽发电 009 联合循环发电系统，合成气净化和化工合成中利用反应热产生的蒸汽也送进蒸汽发电。

在一个实例中，本发明方法用含碳原料为煤，其气化制得的合成气不经 CO 变换或少量变换，使进化工合成转化的合成气中 H_2/CO 比为 0.3~2.2，更优为 0.4~2.0。

10 在一个实例中，本发明方法主要是化工合成分离化工产品后的合成气不循环全部去燃气/蒸汽发电，或者少量循环去重新合成的循环气和合成新鲜气摩尔流量比 < 5 。本发明方法联产的化工产品是甲醇或二甲醚或烃，其化工产品火用和所产电力火用之比在 0.5~4。

15 在一个实例中，本发明方法主要用二氧化碳作气化剂部分代替水蒸汽进行煤气化制得合成气作化工—动力多联产的原料。本发明方法主要是依赖上述本发明设备完成的。

20 图 12 是煤等原料同时生产化工产品和电力多联产系统示意图，所用原料可以为煤、油、天然气、焦炉气等，图中以煤为例，主要工序由煤气化 002、合成气净化 003、化工产品合成 005、燃气发电 008、蒸汽发电 009、空气分离 019 工序组成，煤 001 和由空分 019 得氧气 020 和蒸汽 021 或再从净化 003 回收的二氧化碳 022 作气化剂，由煤气化工序 002 中制得粗合成气再去合成气净化工序 003，气化回收热量副产蒸汽 012 去蒸汽发电 009，净化工序 003 中粗合成气经少量 CO 变换或不经变换，除去对化工合成和环境有害的硫、碳等酸性气体杂质制得净化气 004 去化工合成工序 005，合成工序 005 制得如甲醇、二甲醚或汽油等化工产品 006，净化工序 003 和合成工序 005 回收热量副产蒸汽 013 和 014 送蒸汽发电 009，合成工序 005 中未合成为产品的合成弛放气 007 送燃气发电 008 发电，燃气发电排出高温燃气 010 在蒸汽发电 009 中回收热量产生蒸汽和来自煤气化 002 的蒸汽 012、净化 003 的蒸汽 013 和合成 005 的蒸汽 014 一起在蒸汽发电 009 发电，回收热量后的烟气 011 排出工序，燃气发电 008 产出电力 015 和蒸汽发电 009 的电力 016 中大部分作外输出电 018，小部分电 017 用于空分部分 019 等化工—动力工序装置自用。

30 图 13 是用多组水冷反应器的合成气生产化工产品流程示意图，它包括由本发明设备构成的化工合成反应器 4000、气体换热器 2001、冷却器 2003、汽液分离器 4003、膨胀机 4009、压缩循环机 2004 组成。化工合成反应器 4000 由合成反应器 4001 和汽包 61、62 连结组成，反应器 4001 由壳体 1，壳体 1 上有反应气进口 2 和反应气出口 3，壳

体 1 内两侧隔板 10、隔板 11、底部多孔板 7 和顶部分布板 8 间装有催化剂层 4，催化剂层 4 中冷却介质移热的换热管组 501、换热管组 502 组成。图中换热管组 501、502 由 U 形管组成，换热管组 501 的 U 形管开口两端与管箱 601、管箱 602 连通，换热管组 502 的 U 形管开口两端与管箱 603、管箱 604 连通，管箱 602、管箱 604 分别经导热介质进口管 71、进口管 72 连结汽包 61、汽包 62，管箱 601、管箱 603 分别经导热介质出口管 91、出口管 92，分别连结汽包 61、汽包 62，构成二组换热管组 501、换热管组 502 和汽包 61、汽包 62 间的导热介质循环回路。导热介质带出的反应热产生蒸汽分别通过蒸汽压力调节阀 41、调节阀 42 送出。导热介质可以是水，也可以是导热油或熔土，用后者时，可通过汽包内换热管产生蒸汽，换热管组 501、502 也可以是直管，这时换热管两端均用管箱连接。来自图 13 中净化 003 的合成气 1001 经压缩机 2009 升压再经气体换热器 2001 加热后气体 1003 引进合成反应器 4001，根据用不同催化剂合成气反应生成甲醇或二甲醚或汽油等产品，反应后气体 1004 经气体换热器 2002 换热、冷却器 2003 进一步冷却，在汽液分离器 4003 中分离化工产品，液态化工产品 1107 由底部排出；未合成反应的合成弛放气经膨胀机 4009 回收能量送下一工序燃气发电 008 和蒸汽发电 009，当需部分循环时，则经带阀门的管 3001 的循环气 1002 去压缩循环机 2004 与合成气 1001 汇合再进合成反应。图中合成反应器 4001 可采用前述图 1—6 所示结构型式。

下面通过实施例进一步说明本发明。

实施例 1

20 本发明组合反应设备用于甲醇合成反应，用水作冷却介质，采用图 3 所示反应设备 9 和汽包 61、汽包 62 连结。图 3 中以实心阀门表示阀门关，空心阀门表示阀门开。汽包 61 连通换热管组 501 可在 0.5~5MPa 低压下汽化，汽包 62 连通换热管组 502、换热管组 503 可在 1-6MPa 压力下汽化。反应气在催化剂层 4 中自上而下反应，上部反应速度大、反应热大，可在 200~280℃上下反应，换热管组 501 内外有数十度传热温差，换热管组 502、换热管组 503 外催化剂层反应热小，可在 220~270℃上下反应，换热管组 502、换热管组 503 内外传热温差仅有几度。可见换热管组 501 内外传热温差为换热管组 502、换热管组 503 内外传热温差的数倍，换热管组 501 达到高反应热区与强移热 Q_E 相配，换热管组 502、换热管组 503 则是低反应热与少移热 Q_R 相配，达到等温反应或按所需最佳反应温度分布进行。

30 反应器直径 3.6 米，装 NC307 甲醇催化剂 80M³，用 Shell 法煤制合成气与循环气汇合，压力 8.0MPa，经加热到 220℃进甲醇合成塔，先在上部合成催化反应块区 411 催化作用下 260℃上下合成甲醇，该催化反应块区 411 的温度可以通过换热管组 501 连通汽包 61 汽化压力来调节控制。同样调节换热管组 502、换热管组 503 连通汽包 62 汽化压力，可以使甲醇催化反应块区 412、催化反应块区 413 在 250℃左右温度下进行甲醇合

成反应，在循环气与新鲜气比值为 0.5 时，出塔甲醇含量为 33.37%，甲醇日产 2566 吨/日，年产 85.5 万吨，数据见附表 1。

附表 1

名 称		原料气	循环气	出甲醇塔气
气量 Nm ³ /h		250000	125000	225362
成 分 %	H ₂	67.16	77.10	49.85
	CO	30.03	11.74	7.66
	CO ₂	2.10	3.07	2.99
	N ₂ +CH ₃	0.71	7.69	5.05
	H ₂ O	0	0.07	1.08
	CH ₃ OH	0	0.33	33.37

5 当循环气与新鲜气比值降低到 0.3，合成压力提高到 10MPa，下部催化反应块区 413 在 200-210℃合成甲醇时，出塔甲醇浓度提高到 50%，反应气中甲醇含量超过在合成压力和温度下的气液平衡甲醇含量，超过的甲醇从气相冷凝为液相，降低了气相中甲醇含量，促使进一步合成甲醇即在甲醇冷凝条件下进行合成甲醇，提高出塔气中甲醇总含量。

实施例 2

10 用合成气制二甲醚，如图 7 所示，甲醇合成塔采用图 1 卧式水冷塔，直径 4.0 米，内装 NC307 甲醇催化剂 120M³，甲醇脱水塔制二甲醚，直径 3.0 米内装 γ -氧化铝甲醇脱水催化剂 50M³，经压缩到 8MPa 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，出甲醇合成塔气体中 CH₃OH 含量 21%，与产品二甲醚精馏后回收甲醇汇合进入甲醇脱水反应器脱水生成二甲醚。由原料气量 340000Nm³/h 合成得到二甲醚 2500 吨/日，年产 83 万吨二甲醚，数据见附表 2。

附表 2

名 称		原料气	循环气	出甲醇塔气	进甲醚塔气	出甲醚塔气
气量 30Nm ³ /h		340000	340000	480390	500652	500652
成 分 %	H ₂	67.56	75.38	58.67	56.30	56.30
	CO	29.14	10.66	8.35	8.01	8.01
	CO ₂	2.15	2.92	2.66	2.55	2.55
	N ₂ +CH ₃	1.14	10.54	8.23	7.9	7.9
	H ₂ O	0	0.09	1.0	0.96	11.08
	CH ₃ OH	0	0.4	21.09	24.28	4.04
	(CH ₃) ₂ O	0	0	0	0	10.12

实施例 3

用合成气制二甲醚，如图 7 所示，甲醇合成塔采用卧式水冷塔 4001，直径 4.0 米，内装 XN98 甲醇催化剂 160M³，甲醇脱水塔采用立式水冷塔 4002 制二甲醚，直径 3.2 米内装 γ -氧化铝甲醇脱水催化剂 75M³，经压缩到 10MPa 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，出甲醇合成塔气体中 CH₃OH 含量 37%，与产品二甲醚精馏后回收甲醇汇合后换热 300℃进入甲醇脱水反应器脱水生成二甲醚。由原料气量 583596Nm³/h 合成得到二甲醚 196 吨/时，年产 156 万吨二甲醚，数据见附表 3。

10 附表 3

名 称	原料气	循环气	出甲醇塔气	进甲醚塔气	出甲醚塔气	
气量 Nm ³ /h	583596	304485	508000	525560	525560	
成 分 %	H ₂	65.51	4.05	25.59	24.74	24.74
	CO	32.88	24.54	15.15	14.64	14.64
	CO ₂	1.03	3.80	3.44	3.33	3.33
	N ₂ +CH ₃	0.58	29.10	18.10	17.50	17.50
	H ₂ O	0	0.09	0.07	0.07	18.22
	CH ₃ OH	0	0.41	37.65	39.72	3.43
	(CH ₃) ₂ O	0	0	0	0	18.15

实施例 4

用合成气制汽油生产流程如图 8，甲醇合成反应器 4001 采用图 1 所示卧式分级水冷塔，直径 4.0 米，内装铜基甲醇催化剂 150M³，甲醇脱水反应器 4002 采用如图 10 卧式水冷塔，直径 3.8 米内上部催化剂层 401 装 γ -氧化铝 30M³，中下部催化剂层 402、403 装 ZSM-5 分子筛催化剂 100M³，经压缩到 6MPa 的合成气与循环气汇合，经加热到 230℃上下进甲醇合成反应器 4001，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，汽包 61 压力比 62 内的蒸汽压力低在 1Mpa 上下，出甲醇合成塔气体中 CH₃OH 含量 40.2%，与烃化塔出塔气换热 300℃进入甲醇脱水反应器 4002 脱水生成烃。甲醇脱水反应器采用图 9 结构，先在上部水冷换热管组 501 的催化反应区 411 生成二甲醚，再在中下部导热油换热管组 502、503 的催化反应区块 412、413 中，在 350℃上下温度下脱水生成烃，副产 10Mpa 高压蒸汽。由原料气量 10268kmol/h 制得烃 110 吨/日，年产 35.6 万吨烃，1000Nm³ 合成气得烃高达 194kg，数据见附表 4。

25 附表 4

名 称	合成气	循环气	进甲醇塔	进烃化塔	出烃化塔	驰放气
气量 kmol/h	10268	4107	14375	7996	7996	750

成分 %	H ₂	6706.4	2241	8947.3	2568.6	2568.6	409.2
	N ₂	18.8	125.1	143.9	143.9	143.9	22.8
	CH ₄	44.6	256.6	301.2	301.2	329	46.9
	CO	3374.9	1200.6	4575.4	1385.8	1385.8	219.2
	CO ₂	123.2	250.9	374.2	374.2	374.2	45.8
	H ₂ O	0	5.9	5.9	5.9	3195.4	1.0
	CH ₃ OH	0	26.9	26.9	3216.4	30.6	4.91
	烃	0	0	0	0	44580kg	

实施例 5

用合成气一步法制汽油结合 IGCC 生产流程见图 8, 甲醇合成反应器 4001 采用如图 1 卧式分级水冷塔, 直径 3.5 米, 内装铜基甲醇催化剂 110M³, 甲醇脱水反应器 4002 采用如图 1 卧式水冷塔, 直径 3.3 米内装 ZSM-5 分子筛催化剂 90M³, 经压缩到 5.5MPa 的合成气经加热到 220℃进甲醇合成反应器 4001, 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 4001 气体中 CH₃OH 含量 46%, 与甲醇脱水反应器 4002 出塔气换热到 300℃进入甲醇脱水反应器 4002 脱水生成烃。本例中循环比为零, 驰放气 2772 kmol/h 经放空阀 2007 排出全部去 IGCC 发电, 图中循环机 2004 只作开车时用。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, 数据见附表 5。

附表 5

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	10000	5208.8	5208.8	2772.3	
成分 %	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	

实施例 6

用合成气制汽油生产流程如图 8, 费托合成反应器 4001 采用如图 1 卧式费托合成反应器, 直径 3.9 米, 内装超细 Fe-Mn 费托催化剂 150M³, 烃类改质反应器 4002 采用分段绝热固定床反应器, 直径 3.8 米内装 ZSM-5 分子筛催化剂 100M³, 经压缩到 5MPa 的合成气与循环气汇合, 经加热到 210℃上下进费托合成反应器 4001, 在 240℃左右温

度下，在费托催化剂层上进行费托合成反应。反应热被反应器内二组横向水管中的水吸收而副产蒸汽，汽包 61 压力比汽包 62 内的蒸汽压力低 1Mpa 上下，与烃改质反应器出塔气换热 300℃ 上下进入烃类改质反应器 4002。由原料气量 17544.6kmol/h 制得烃 1739.8 吨/日，年产 52.2 万吨烃，1000Nm³ 合成气得烃高达 184.5kg，具体数据见附表 6。

5 附表 6

名 称		合成气	进塔气	出塔气	弛放气
流量 kmol/h	总气量	17544.6	21053.6	10686.5	1983
	H ₂	11422	13444	3073.8	1040.7
	N ₂	137	394.8	394.8	137
	CH ₄	5.26	14.1	14.1	5.26
	CO	5769	6855	1674.5	586
	CO ₂	210.7	326	323	198.6
	H ₂ O	0	3.5	5206.4	5.5
	烃	0	0	72490kg/h	0

实施例 7

用合成气一步法制汽油结合 IGCC 生产流程见图 8，费托合成反应器 4001 采用如图 1 费托合成反应器，直径 5.2 米，内装铁基或钴基费托催化剂 130M³，ZSM-5 分子筛催化剂 90M³，经压缩到 5.5MPa 的合成气经加热到 220℃ 进费托合成反应器 4001，在 250℃ 左右温度下，在复合费托催化剂层上进行费托合成和烃改质反应。反应热被反应器内二组横向水管中的水吸收而副产蒸汽，二组换热管组中水汽化压力差 1Mpa 左右，出费托合成反应器 4001 气体中 CO 转化率达 78%。本例中循环比为零，弛放气 3995kmol/h 经放空阀 2007 排出全部去 IGCC 发电，由原料气量 17544.6kmol/h 制得烃 1515 吨/日，年产 45.5 万吨烃，1000Nm³ 合成气得烃 165kg，数据见附表 7。

15 附表 7

名 称		合成气	进塔气	出塔气	送 IGCC 气
流量 kmol/h	总气量	17544.6	17544.6	8495.8	3963.5
	H ₂	11422.3	11422.3	2369.6	2368
	N ₂	126	126	126.2	126
	CH ₄	8.8	8.8	8.8	8.8
	CO	5776.9	5776.9	1256.3	1256
	CO ₂	210.5	210.5	206.7	206.7
	H ₂ O	0	0	4528.7	6.8
	烃	0	0	63130kg/h	0

在上述二个实施例中，用于费托反应的合成气中惰性气 <1%，H₂+CO>97%，这种原料气进行费托反应中反应热很大的可以成功进行，催化剂不超温。对于 N₂、CH₄ 等惰性气含量较高的合成气更能安全适用。

20

实施例 8

用合成气甲烷化制天然气生产流程见图 11，甲烷合成塔采用如图 1 所示卧式水冷塔 4001，直径 4.2 米，内装氧化铝为载体的含 Ni 60% 镍甲烷化催化剂 250M³，用 Lurgi 煤气化炉制得合成气净化后压力 5Mpa，经加热到 290℃ 进甲烷合成塔，在 320℃ 左右温度下，在甲烷化催化剂层上进行甲烷合成反应。反应热被合成塔内横向换热管中的导热油吸收带到塔外副产蒸汽，出甲烷合成塔气体经冷却，分离去水后含 CH₄ 94.2%。由原料气量 282584Nm³/h 合成得到人工天然气 100000Nm³/h，副产蒸汽 350 吨/时，数据见附表 8。

附表 8

名 称		进甲烷化塔	出甲烷化塔	甲烷化
气量 Nm ³ /h		282584	162022	100000
成 分 %	H ₂	65.10	0.85	1.38
	CO	20.90	0.32	0.52
	CO ₂	1.00	0.67	1.08
	CH ₄	12.00	58.14	94.20
	N ₂	1.00	1.74	2.82
	H ₂ O	0	38.28	49838kg/h(液)

10 实施例 9

用含氢、氮的合成原料气合成氨的生产流程见图 11，采用图 1 所示卧式水冷合成塔，直径 φ 3600，内装专利 CN01135660 高活性氧化亚铁基氨合成催化剂 50M³，有 H₂ 73.8、N₂ 24.6、CH₄ 1.29、Ar 0.31 的合成气 10500kmol/h(成分为分子百分比)，在 19MPa 下空速约 15000Nm³/h，在 400℃ 上下温度下进行氨合成，出塔氨含量 >20%，日产氨 2000 吨/日，吨氨付产高压蒸汽 1.1 吨/吨氨。

实施例 10

合成气中一氧化碳变换的生产流程见图 11，采用图 9 所示卧式水冷合成塔，直径 φ 3500，上部装铁—铬变换催化剂 25M³，至少有二组可独立调节气化温度和压力的换热管组，与汽包 61、62 相联结的换热管组均可采用导热油，反应热带到汽包间接换热，或者直接用锅炉水在换热管组吸热，上部变换温度 300~380℃；下部装铜系低变催化剂 15M³，与汽包 63 相联结的换热管组可直接用水吸热，下部温度 200~280℃。变换压力为 5Mpa，2×10⁵Nm³/h 煤气经变换脱除 CO₂ 和除水分后，氢碳比为 2，满足合成甲醇产量 1000 吨/日原料气,数据见附表 9。

25

附表 9

名称		进变换	出变换
气量 Nm ³ /h		200000	200000
成分 %	H ₂	18.68	28.38
	N ₂ +Ar+CH ₄ 等	0.6	0.6
	CO	23.54	13.84
	CO ₂	10.4	20.1
	H ₂ O	46.61	36.91

实施例 11

5 用焦炉气甲烷化制天然气生产流程见图 11，甲烷合成塔采用如图 1 所示卧式水冷却塔 4001，直径 3.8 米，内装氧化铝为载体的 MoS₂ 甲烷化催化剂 180M³，用焦炉气净化后压力 3Mpa，经加热到 270℃进甲烷合成塔，在 300℃左右温度下，在甲烷化催化剂层上进行甲烷合成反应。反应热被合成塔内横向换热管中的水吸热副产蒸汽，出甲烷合成塔气体经冷却，分离去水后含 CH₄ 57.95%。由原料气量 282584Nm³/h 合成得到人工天然气 100000Nm³/h，副产蒸汽 216 吨/时，数据见附表 10。

附表 10

名称		进甲烷化塔	出甲烷化塔	甲烷化
气量 Nm ³ /h		166535	127900	100000
成分 %	H ₂	59.70	25.71	32.89
	CO	7.1	0.86	1.1
	CO ₂	8.0	3.70	4.73
	CH ₄	23.2	45.31	57.95
	N ₂	2	2.6	3.33
	H ₂ O	0	21.82	22426Kg/h

实施例 12

15 用煤制合成气甲醇—电力多联产系统，按图 12 所示原料 001 煤耗量 31.6kg/s，进气化 002 煤等供料有效能(以下简称火用)总火用 883.3MW，经过净化 003 进合成 005 的净化合成气的气量 2.778kmol/s，气体组成及各流量见表 11。在化工合成工序 005 采用附图 13 的流程，合成气一次通过合成甲醇，在 5Mpa 压力下经换热器 2001 用出塔气 1001 加热到 220℃左右的合成气 1003 进入甲醇合成反应器 4001，在约 100M³ 的甲醇催化剂作用下，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 501、501 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 4 中反应温度均匀、温差小，出合成塔 4001 气体中甲醇含量 25.1%，经换热器

2002 换热和冷却器 2003 冷却到约 35℃，在汽液分离器 4003 中分离液相产品甲醇 006 和弛放气 007，其中甲醇产量 006 为 14.66kg/s，弛放气 007 经膨胀机 4009 回收能量去燃气发电 008，出燃气发电 008 的热气体 010 在蒸汽发电 009 工序回收热量产生蒸汽与气化 002、净化 003 和合成 005 送来蒸汽一起发电，烟气 011 排出，获得的电力除自用电 018 外可外输电 188MW。具体数据见附表 12 中的实施例 12。

附表 11 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 12 气化 002 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 003 中经 CO 变换和脱 CO₂ 得合成气组成氢碳比为 2，进甲醇合成 005 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 1002 和原料合成气 1001 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 时需原料燃料煤火用为 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%。具体数据见附表 12 中实施例 10。

实施例 13

煤制合成气二甲醚—电力多联产系统，同样用图 12 所示工序，与例 12 不同的工序 005 中生成的是二甲醚，用图 13 所示流程合成气一步法生产二甲醚，不同的是反应器 4000 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约 150M³ 替代例 10 中铜基甲醇合成催化剂，在 6Mpa 压力和 300℃ 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二组水冷换热管组中移热介质则如水的汽化温度和压力来独立调节控制达到缩小温差、温度均匀平衡的目的，用表 10 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 157MW，吨二甲醚能耗 46.21GJ/T，总火用利用率为 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%。具体数据见附表 12 中实施例 13。

实施例 14

煤制合成气制汽油—电力多联产系统，用图 12 所示工序和图 13 反应器及流程，反应器 4000 中用铁或钴系费托合成催化剂 120M³，用表 10 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 12 中实施例 14，联产比分产相对节能率 15.8%。

表 12 化工—电力多联产与分产性能比较表

	实施例 11			实施例 12			实施例 13		
	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
原燃料火用 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
总火用效率 %	57.4	46.23		53.59	44.6		52.04	44.66	
相对节能率 %	19.5	0		16.76			15.8		

有益效果

本发明与已有技术相比有显著的优点，一是对反应器不同部分催化剂层换热管组采用换热介质的不同汽化压力和气化温度，特别对反应速度快、反应热大的前面部分，采用低压低温汽化加大传热温差充分移去反应热，使催化剂不超温，而反应速度和反应热较小部分则采用较高汽化压力和温度，避免移热过多，使温度过低，从而使循环比比现有技术降低一倍多，使甲醇合成回路气量降低一半，从而大幅度减少了合成装置的设备尺寸，既大幅节省了投资，又为大型化创造了有利条件。二是降低循环比同时出甲醇塔甲醇含量达 10~50%，比现有技术(即 3~6%)提高数倍，从而达到循环机电耗随循环比的降低而成倍降低，吨醇回收反应热及副产蒸汽量大幅提高，而用于冷却反应气用的水冷器冷却水耗量大幅降低，因此大幅度降低能耗，达到节能降耗的显著效果。三是催化剂不同部位，温度可根据反应的要求独立自由调节，例如实现达到合成氨等反应速度最大的最佳温度线，又如根据反应前后不同时期催化剂活性衰退而反应热点后移的情况，调整上下部催化剂层换热管汽化压力、气化温度，使催化剂发挥最佳效果。四是反应气中高的甲醇含量，为生产二甲醚采用固定床反应器合成气一步法创造了条件，比现有技术高数倍甲醇含量的反应气，经甲醇脱水催化剂脱水生成的二甲醚含量高达 10%以上，有利于二甲醚的分离，与上述实施例 5 同样年产 83 万吨二甲醚，采用国外浆态床二甲醚反应器，需用直径 7.8 米、高 30 米反应器。同样原因采用本发明所述组合设备，降低循环比、反应气中高甲醇含量也为合成气经甲醇合成烃解决了技术难题，为费托反应制烃、

甲烷化反应等强放热反应，化工—动力联产低循环、无循环合成成为可能。

5 以上通过众多图例和实施例对本发明的主题作了充分描述，根据本发明的构思精神，本领域的普通技术人员能容易地进行各种变化并应用到甲醇合成二甲醚中。本发明组合反应设备，可以分别与二个汽包相连但不限于二个，也可以是三个以上。组合反应器汽包 61 来的水管 71 可以连通水泵 81 强制循环进水，也可以不用水泵，用自然循环进水，进出水管可以由阀门调节，也可以没有阀门的一组换热管对一个汽包。换热管可以是圆管也可以是扁平管或换热板，换热介质可以是水，也可以是矿物油、导热油或熔盐。

10 在反应气进入催化剂开始反应时，一般温度较低，故在换热管组前也可设置绝热段，但此绝热段催化剂量在还原收缩后应不超过总量的十分之一，在催化剂后部在换热反应段后也可以设置绝热段。在前述二种催化剂分上下部分装于不同换热反应块区中，二组之间也可设绝热层以便提升反应温度。

权利要求书

1. 一种组合反应设备，主要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)中冷却介质移热的换热管(5)组成的反应设备(9)，装有蒸汽压力调节阀的管(41)、管(42)的汽包(61)、汽包(62)，其特征是催化剂层(4)依反应气流动方向顺序划分为前后二个以上的催化反应块区(411)、催化反应块区(412).....，其中至少有二个块区中由换热管组(501)、换热管组(502)构成换热反应块区，各换热管组由反应设备冷却介质的进口管(302)和出口管(301)与可独立调节冷却介质汽化压力的汽包(61)连结，进口管(304)和出口管(303)与可独立调节汽化压力的汽包(62)连结，构成可调节不同汽化压力和温度冷却介质循环回路，在上述各循环回路中可根据需要设循环泵强化循环，反应气依次在催化反应块区以不同的换热速度反应，达到所需要的等温或最佳反应温度分布。

2. 根据权利要求1所述的组合反应设备，其特征是各换热管组(501)、(502)、(503)可根据需要分别与汽包(61)或汽包(62)连结，如汽包(62)经水管(72)和水泵(82)，以及带阀门的水管(102)、水管(104)、水管(106)分别与反应设备(9)内换热管组(501)、换热管组(502)、换热管组(503)的进口管(302)、进口管(304)、进口管(306)连结，换热管组(501)、换热管组(502)、换热管组(503)的出口管(301)、出口管(303)、出口管(305)经带阀门的汽水管(101)、汽水管(103)、汽水管(105)与进汽包(62)的汽水管(92)连通，连结汽包(62)管线上每对带阀门的管线(101)和管线(102)、管线(103)和管线(104)、管线(105)和管线(106)上的开关可控制进组合反应设备各组水管流量大小或停流；汽包(61)经水管(71)和水泵(81)，以及带阀门的水管(202)、水管(204)、水管(206)分别与反应设备(9)内换热管组(501)、换热管组(502)、换热管组(503)的进口管(302)、进口管(304)、进口管(306)连结，换热管组(501)、换热管组(502)、换热管组(503)的出口管(301)、出口管(303)、出口管(305)经带阀门的汽水管(201)、汽水管(203)、汽水管(205)与汽包(61)的汽水管(91)连通，连结汽包(61)管线上每对带阀门的管线(201)和管线(202)、管线(203)和管线(204)、管线(205)和管线(206)上的开关可控制进组合反应设备各组水管流量大小或停流，每组换热管只与一只汽包连结的一对进出口管的阀门开通。

3. 根据权利要求1或2所述的组合反应设备，其特征是各换热管组(501)、(502)、(503)可根据需要实施二组或多组串联后分别与汽包(61)或汽包(62)连结，如换热管组(502)的出口管(303)和换热管组(501)的进口管(302)之间用带阀门的连通管(21)连结，开通连通管(21)、水管(104)和汽水管(101)或水管(204)和汽水管(201)上的阀门，关闭汽水管(103)和汽水管(203)、水管(102)和水管(202)上的阀门，构成二组换热管组(501)、换热管组(502)串连并与汽包(61)或汽包(62)构成循环回路；或者换热管组(503)的出口管(305)和换热管组(502)的进口管(304)之间用带阀门的连通管(22)连结，开通连通管(22)、水管(106)和汽水管(103)或水管(206)和汽水管(203)上的阀门，关闭汽水管(105)和汽水管(205)、水管(104)

和水管(204)上的阀门,构成二组换热管组(502)、换热管组(503)串连并与汽包(61)或汽包(62)构成循环回路。

4. 根据权利要求1或2所述的组合反应设备,其特征是反应器壳体(1)和多组换热管组(501)、换热管组(502)、换热管组(503)是横向放置,换热介质在管内横向流动,换热管组外催化剂层(4)二个端面分别装有隔板(10)和隔板(11),由壳体(1)、催化剂层(4)二端隔板(10)和隔板(11)、催化剂层(4)顶部多孔气体分布器(7)和底部多孔集气板(8)组成反应气的换热反应区,气体在催化剂层(401)、催化剂层(402)、催化剂层(403)中上下方向流动进行反应,并与多组换热管组(501)、换热管组(502)、换热管组(503)内横向流动的换热介质进行换热。

10 5. 根据权利要求1或2所述的组合反应设备,其特征是换热管组(501)、换热管组(502)、换热管组(503)的左端联箱(601)、联箱(603)、联箱(605)分别连结进口管(302)、进口管(304)、进口管(306),联箱(602)、联箱(604)、联箱(606)分别连结出口管(301)、出口管(303)、出口管(305);换热管组(501)的右端联箱(701)和联箱(702)间用连通管(801)连结,换热管组(502)的右端联箱(703)和联箱(704)间用连通管(802)连结,换热管组(503)的右端
15 联箱(705)和联箱(706)间用连通管(803)连结,构成二对以上管内冷却介质反向流动换热管组。

6. 根据权利要求1或2所述的组合反应设备,其特征是换热管组(501)、换热管组(502).....由U形管组成,U形管开口两端与联箱(601)、联箱(602).....联箱(606)连通,联箱(602)连结进口管(302),联箱(601)连结出口管(301),构成换热管组(501)成一个换热
20 反应块区(411),联箱(602)和联箱(601)分别用进口管(302)和出口管(301)连结汽包(61),联箱(604)和相邻联箱(605)用管(800)连通串连,构成换热管组(502)成一个换热反应块区(412),联箱(606)和联箱(603)分别用进口管(304)和出口管(303)连结汽包(62)。

7. 根据权利要求1或2所述的组合反应设备,其特征是反应器壳体(1)和多组换热管组(501)、换热管组(502)、换热管组(503)是竖向放置,换热介质在管内上下流动,换热管组外催化剂层(4)上下分别装有隔板(10)和隔板(11),由壳体(1)、催化剂层(4)上下二
25 块隔板(10)和隔板(11)、催化剂层(4)一端多孔气体分布器(7)和另一端多孔集气板(8)组成反应气的换热反应区,气体在催化反应块区(411)、催化反应块区(412)、催化反应块区(413)中横向流动进行反应,并与多组换热管组(501)、换热管组(502)、换热管组(503)内上下方向流动的换热介质进行换热。

30 8. 根据权利要求1所述的组合反应设备,其特征是反应器壳体(1)和换热管(5)是立式放置的水管式径向塔,外层换热管组(504)和内层换热管组(505)分别由同心套装的连接有下部分流环管(611)、分流环管(612)和上部集流环管(711)、集流环管(712)间的多组换热管组(504)、换热管组(505)组成,在壳体(1)内的多孔集气板(8)和中间的多孔气体分布器(7)间的换热管组(504)、换热管组(505)外装满催化剂层(404)、催化剂层(405),由水管(71)
35 连结外层换热管组(504)的下部分流管(611)和汽包(61),汽水管(91)连结外层换热管组(504)的上部集流管(711)和汽包(61),构成外层换热管组(504)的循环回路,由水管(72)连

5 结内层换热管组(505)的下部分流管(612)和汽包(62)，汽水管(92)连结内层换热管组(505)的上部集流管(712)和汽包(62)，构成内层换热管组(505)的循环回路，气体从反应器(9)的进气口(2)进入后，经多孔气体分布器(7)，在换热管组(504)、换热管组(505)外的催化
10 剂层(404)、催化剂层(405)中由内向外方向流动反应和换热，再经多孔集气板(8)由出气
口(3)出反应器，或将出气口(3)改为进气口，进气口(2)改为出气口，气体在换热管组(504)、
换热管组(505)外催化剂层(404)、催化剂层(405)中由外向内流动反应和换热。

9. 根据权利要求1所述的组合反应设备，其特征是反应器为立式轴向塔，壳体(1)
立式放置，壳体(1)内催化剂层(4)由上到下划分为二个以上催化反应块区(411)和催化反
10 应块区(412)，其中至少有二个块区中各有管内有换热介质的由列管或螺旋管组成的换热
管组(501)、换热管组(502)，换热管组(501)、换热管组(502)各自有进水管(71)、进水管(72)
和汽水管(91)、汽水管(92)与汽包(61)或汽包(62)相连，汽包(61)和汽包(62)的汽化压力可
调节不同。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的组合反应设备，其特征是可应用于含有
15 H_2 、 CO 、 CO_2 的合成气合成甲醇、合成二甲醚、费托反应制液态烃和甲烷化、合成气经
甲醇制烃(乙烯、丙烯、汽油等)、邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐、乙烯氧化合成环氧乙
烷、乙炔加氢制乙烯、苯加氢合成环己烷和 CO 变换、氨合成、硫化氢氧化制硫磺等强
放热反应过程。

11. 一种采用权利要求1或9所述设备利用合成气生产二甲醚的方法，包括在所述
20 设备(4001)中催化合成甲醇，再在甲醇脱水反应器(4002)中甲醇脱水反应生成二甲醚，气
体经换热分离二甲醚、甲醇和水后，除少量弛放外的循环气体与原料合成气汇合再进行
甲醇二甲醚合成。

12. 根据权利要求11所述的方法，其特征是将所述设备(4001)和甲醇脱水反应器
25 (4002)串连，所述设备(4001)出口反应气(1004)经气-气换热器(2002)换热后再经甲醇脱
水反应器(4002)反应，串连的甲醇脱水反应器(4002)采用气冷冷管型固定床反应器，连续
用进塔气通过换热管将甲醇脱水反应热换热，缩小脱水反应催化剂温差。

13. 根据权利要求1至9中任一项所述的组合反应设备，其特征是甲醇合成催化
剂装在上部换热反应块区，甲醇脱水催化剂装在下部换热反应块区，合成气先在上部反应
块区生成甲醇，反应气中甲醇再进下部换热反应块区脱水生成二甲醚。

14. 根据权利要求1至9中任一项所述的组合反应设备利用合成气生产二甲醚的方
30 法，其特征是所述设备中铜基甲醇合成催化剂和氧化铝或分子筛等甲醇脱水催化剂混合
装填，在多组换热反应块区中同时进行甲醇合成和甲醇脱水反应。

15. 一种采用权利要求1或9所述设备用合成气制烃类的方法，包括加压含有氢、
35 一氧化碳等组分的合成气，先在所述设备中进行甲醇合成或甲醇、二甲醚合成反应，出
塔反应气不分离，在同一压力等级下再进入内装 $\gamma-Al_2O_3$ 氧化铝或 ZSM-5 分子筛等脱水
催化剂的脱水反应器(4002)进行甲醇或甲醇、二甲醚脱水反应生成烃类产物，再将最终
反应气冷却后分离生成产物烃类、水与未反应的合成气，分离的合成气排放去燃气/蒸汽

联合循环发电(IGCC), 或者分离的合成气除少量排放外, 再作为循环合成气与原料合成气混合, 再一次进行甲醇合成、脱水和产物分离, 循环气与原料气分子数比小于 4, 优选小于 2。

5 16. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的组合反应设备, 其特征是甲醇合成催化剂或甲醇合成、甲醇脱水成二甲醚催化剂混合装在上部换热反应块区(511), 甲醇和二甲醚脱水生成烃催化剂装在下部换热反应块区(512)、(513), 合成气先在上部反应块区(511)在 200~290℃温度下生成甲醇、二甲醚, 再在下部换热反应块区(512)、(513)在 260~380℃温度下脱水成烃类。

10 17. 一种采用权利要求 1 或 9 所述设备用合成气经费托反应制烃类的方法, 包括加压含有氢、一氧化碳等组分的合成气, 先在由所述设备构成的费托合成反应器(4001)中进行费托合成反应, 生成较重质宽馏分烃和水等, 出塔反应气冷却分离或再进入装有分子筛的烃类改质反应器(4002)进行烃类改质, 再将最终反应气冷却后分离烃类、水与未反应的合成气, 分离的合成气排放去燃气/蒸汽联合循环发电(IGCC), 或者分离的合成气除少量排放外, 再作为循环合成气与原料合成气混合, 再一次进行费托反应和产物分离。

15 18. 根据权利要求 18 所述的方法, 其特征是费托合成反应器(4001)中采用复合费托合成催化剂, 即采用 Fe、Co、Fe-Mn 过渡元素费托合成催化剂与 ZSM-5 等的烃改质分子筛混合组成的催化剂, 在合成塔中同时进行费托合成烃类和用分子筛催化烃类改质反应, 增加汽油馏分, 提高质量。

20 19. 根据权利要求 11 或 15 或 18 所述的合成气制二甲醚或烃的方法, 其特征是进行甲醇合成或二甲醚合成或费托合成的第一反应合成反应器出塔反应器经过中间换热器换热升温后, 再经甲醇脱水或二甲醚脱水或改质反应器反应。

25 20. 一种采用权利要求 1 或 9 所述设备由煤制合成气或焦炉气等原料气经甲烷化反应制合成天然气的方法, 它包括用所述设备在用 Al_2O_3 为载体的含 Ni 20~65%的耐热催化剂或含 MoS_2 的耐硫催化剂等甲烷化催化剂作用下, 将原料合成气中的 H_2 、 CO 、 CO_2 经甲烷化反应生成甲烷, 甲烷化反应热副产高压蒸汽。

30 21. 一种采用权利要求 1 或 9 所述设备的化工—电力多联产方法, 由含碳原料(001)用水、氧、二氧化碳等气化剂气化制得的合成气(004)全部先进入采用所述设备的化工合成(005)得到化工产品甲醇或二甲醚或烃等, 未合成转化的合成气(007)作燃料送燃气发电(008)和蒸汽发电(009)联合循环发电系统, 合成气气化净化和化工合成中利用反应热产生的蒸汽也送进蒸汽发电。

22. 根据权利要求 22 所述的方法, 其特征是气化制得的合成气不经 CO 变换或少量变换, 使进化工合成转化的合成气中氢碳比(H_2/CO)比为 0.3~2.2, 更优为 0.4~2.0。

35 23. 一种采用权利要求 1 或 9 所述设备的用含氢、氮的合成原料气合成氨的方法, 包括所述设备在铁系或钨系氨合成催化剂作用下, 在 6~20MPa 压力 310~450℃温度下合成氨, 副产压力 8~15MPa 的蒸汽, 并用二组以上可独立调节汽化压力和温度的换热管反应区达到氨合成按等温或最佳反应温度进行。

24. 一种采用权利要求 1 或 9 所述设备进行合成气中一氧化碳变换的方法, 包括所述设备在 1~18MPa 压力, 在铁-铬系中(高)变催化剂或耐硫催化剂在 280~430°C 温度或铜系低变催化剂在 180~300°C 温度下, 进行一氧化碳变换反应, 付产 1~15MPa 压力蒸汽。

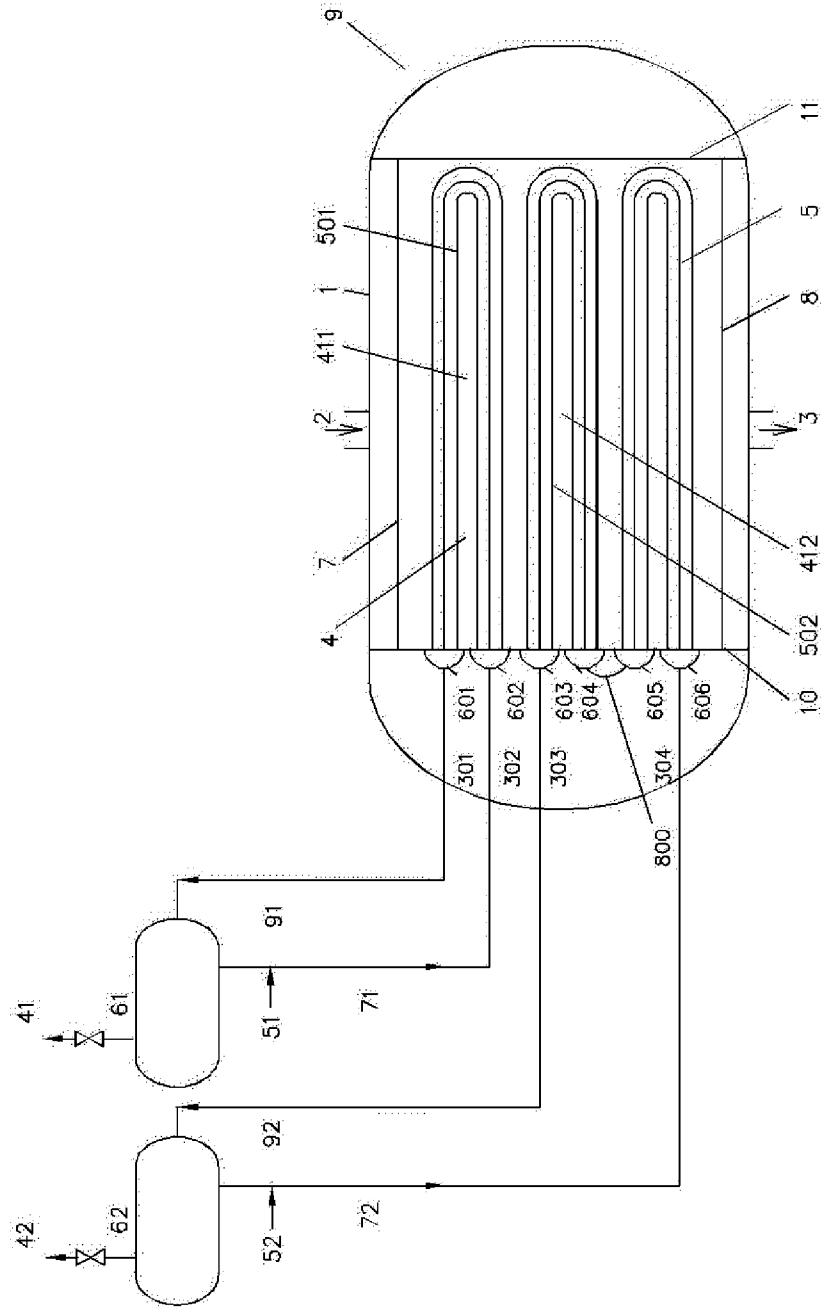


图1

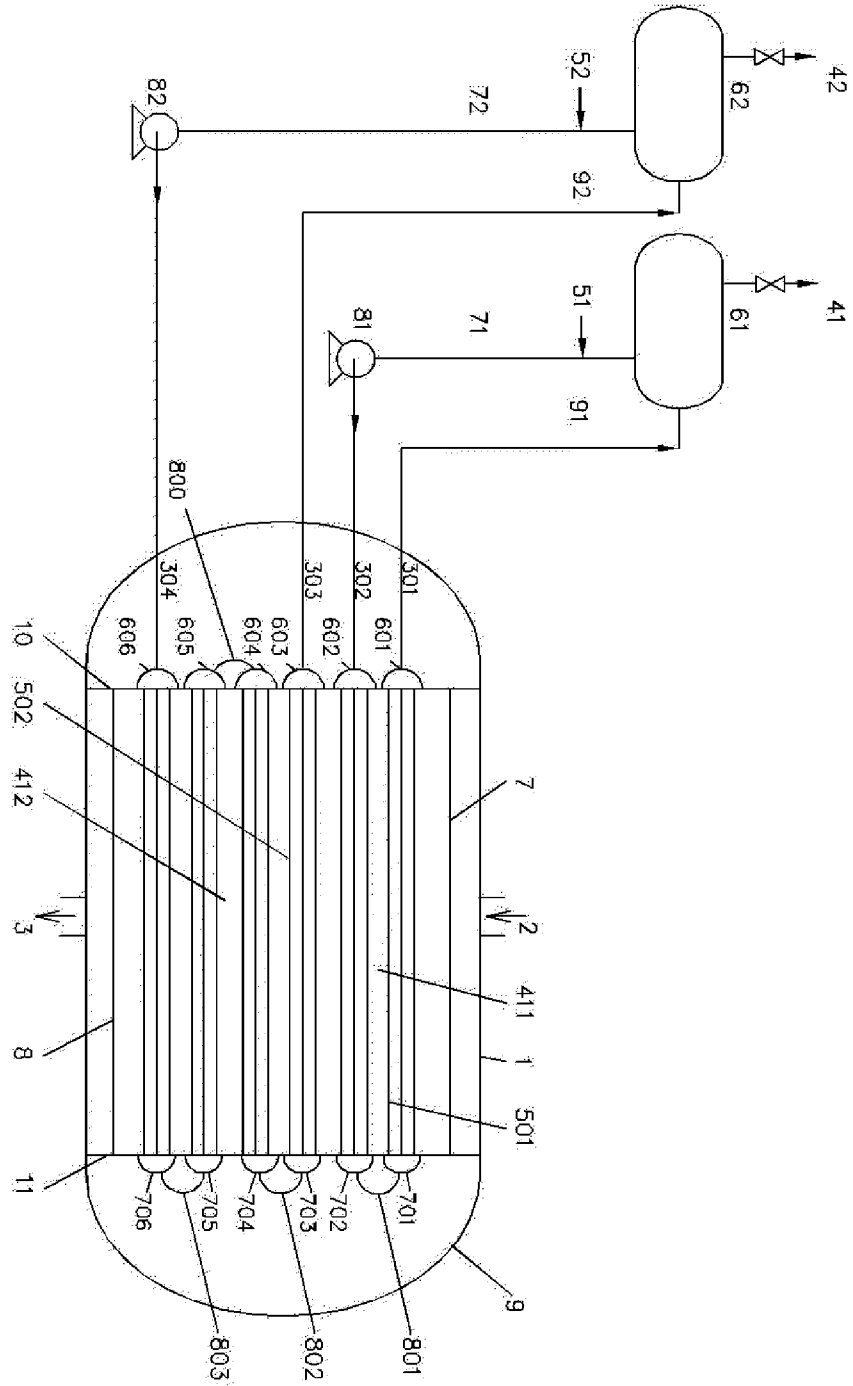


图2

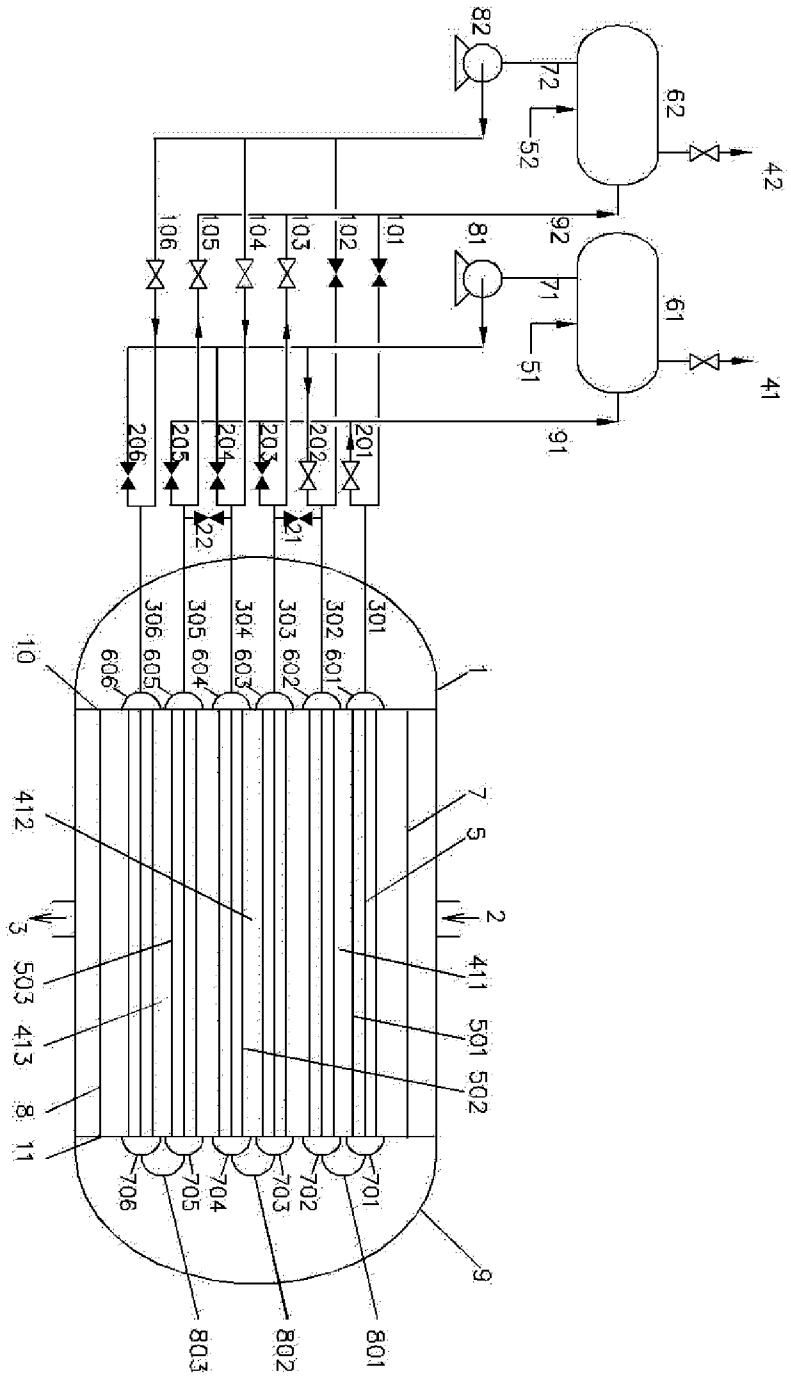


图3

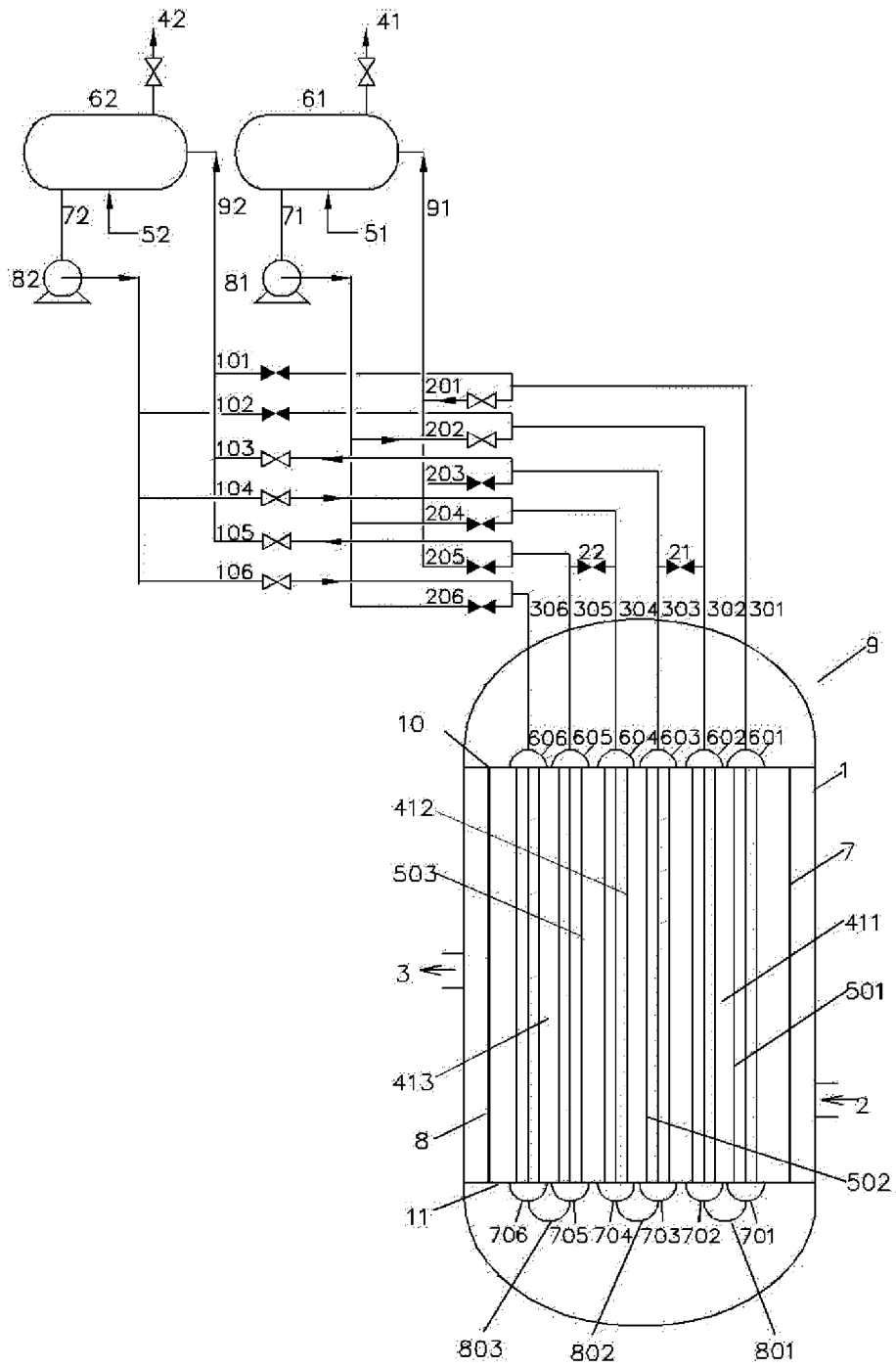
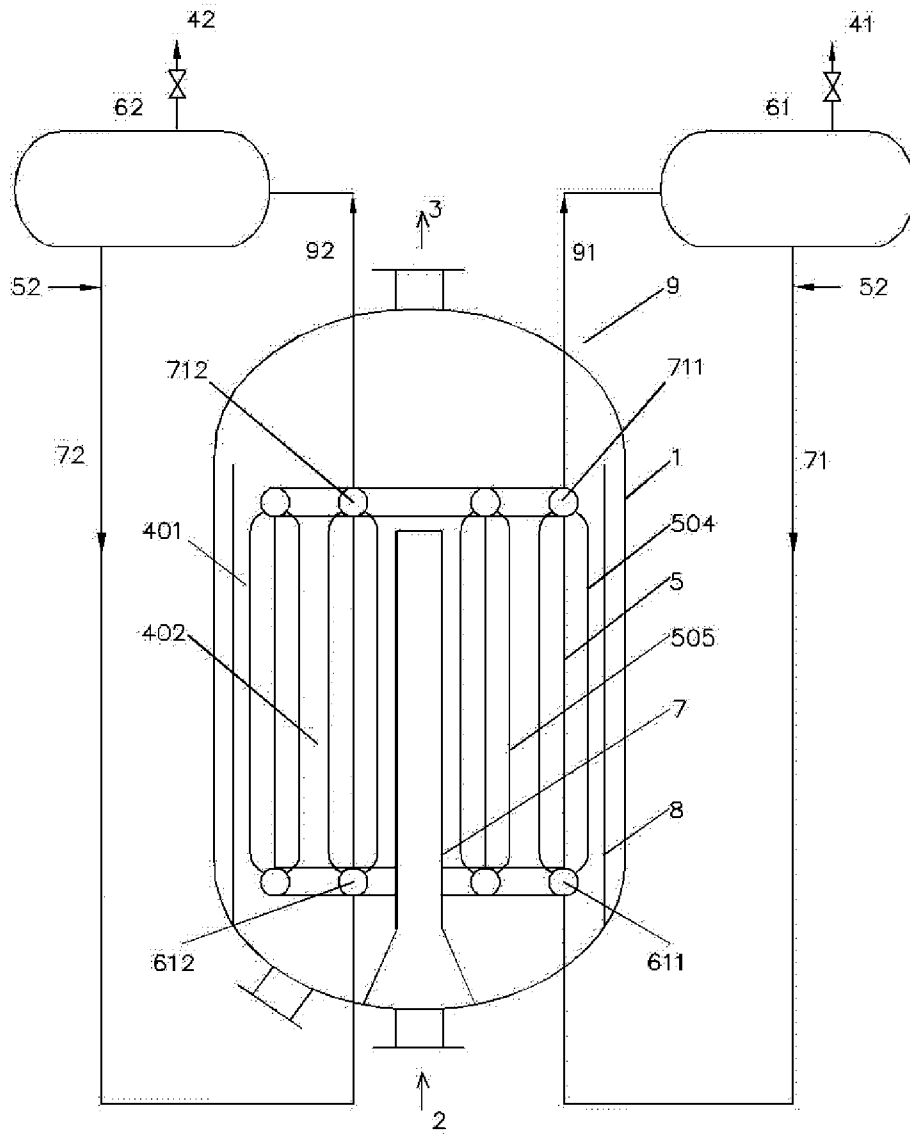


图4



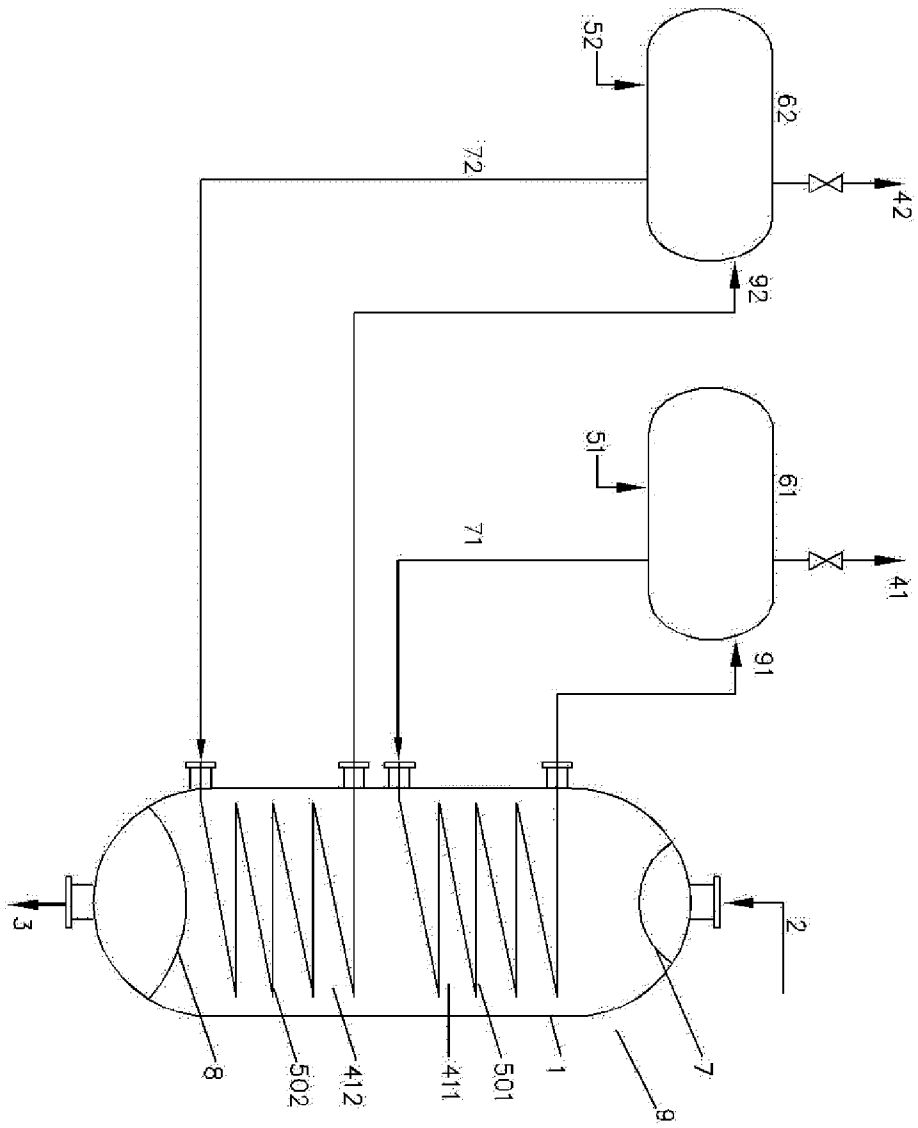


图6

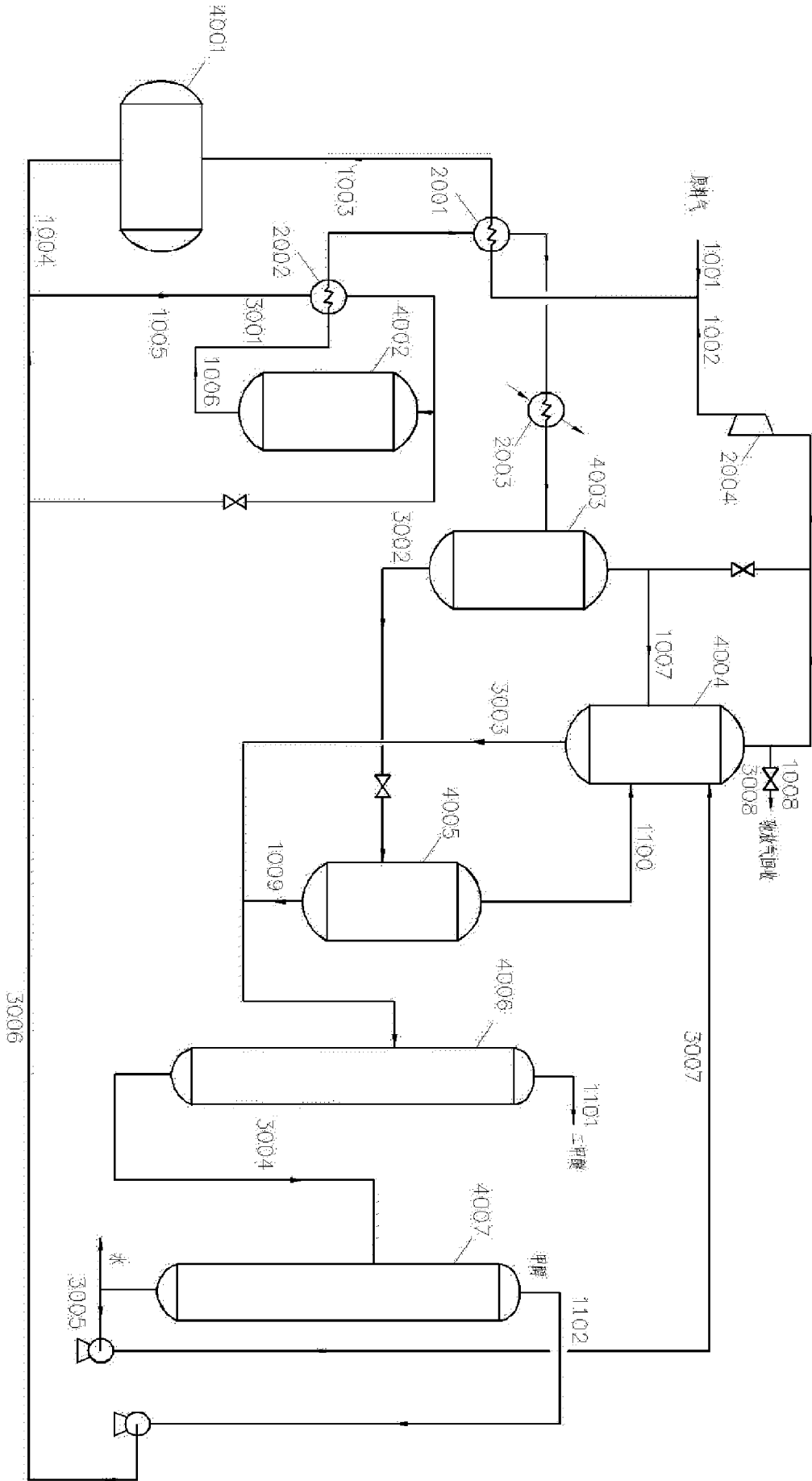


图 7

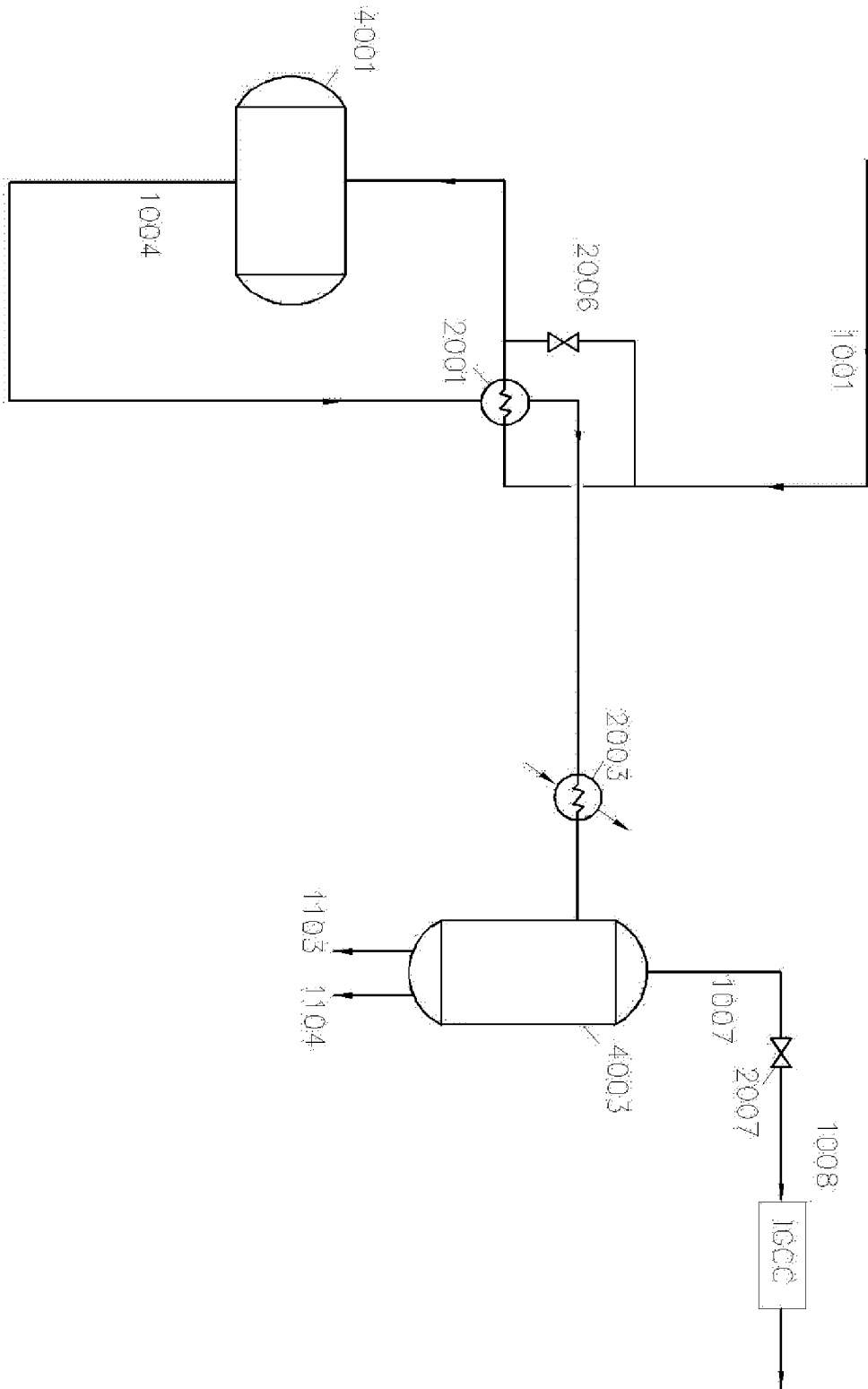


图 10

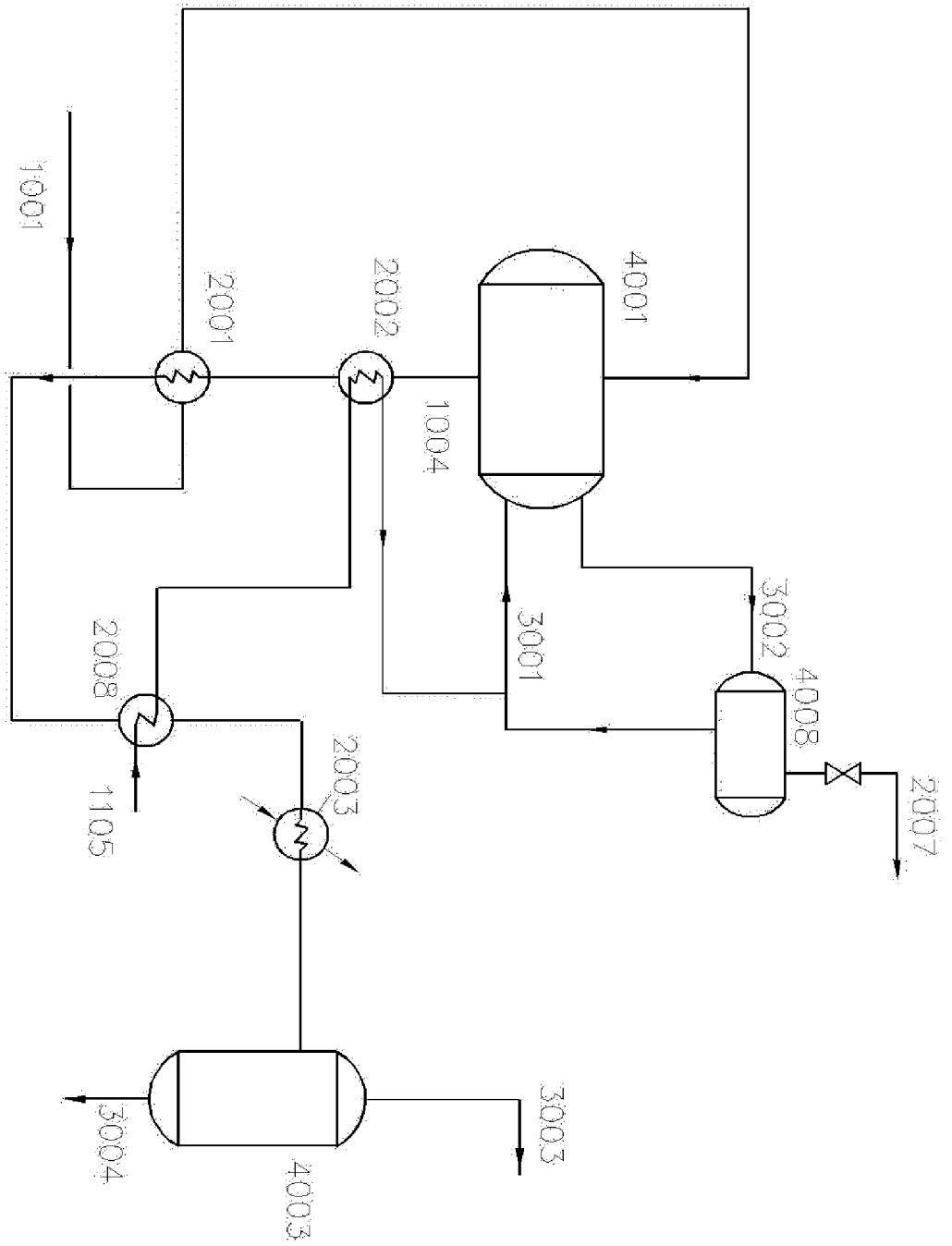


图 11

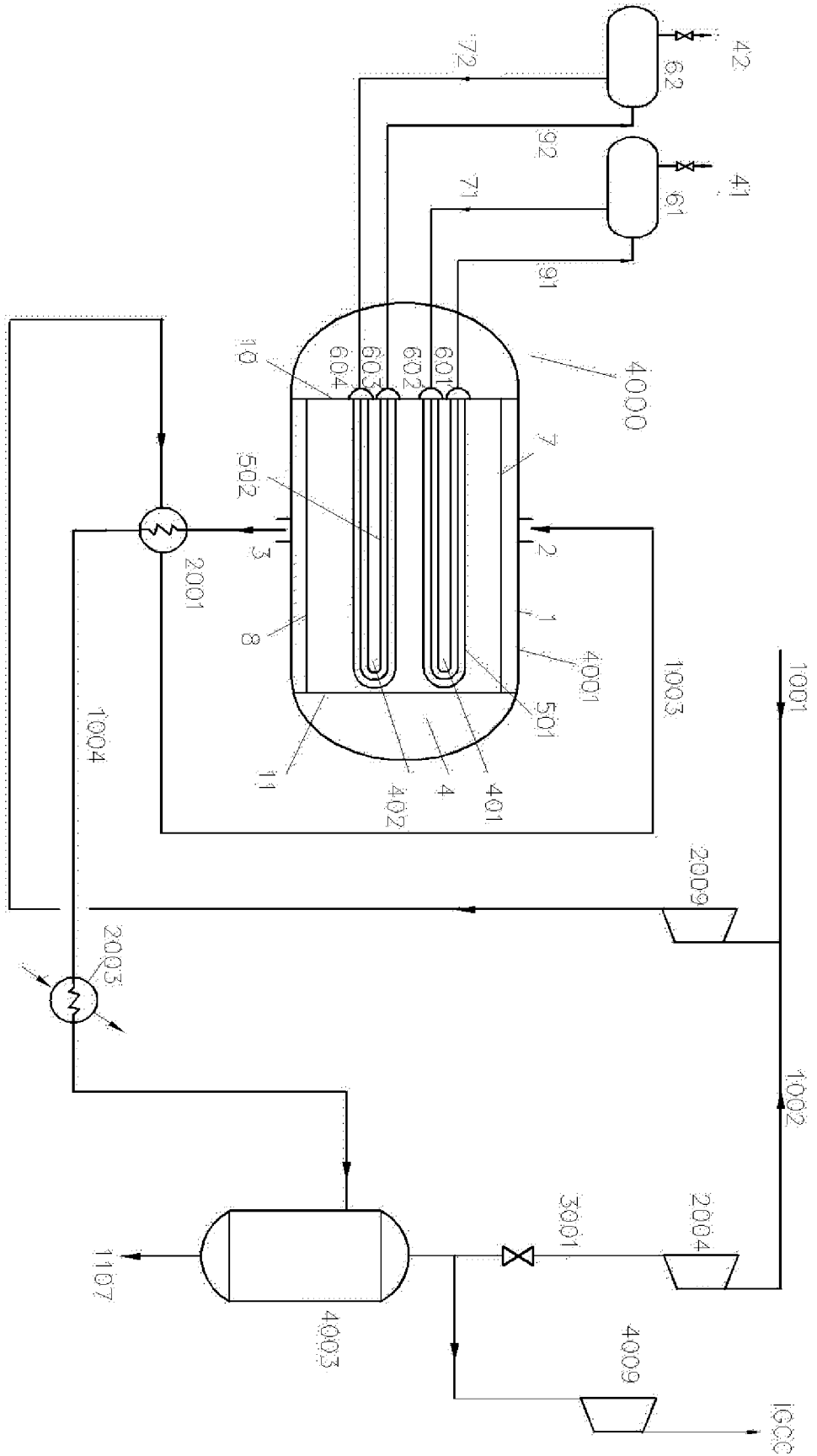


图 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/072750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See extra sheet		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC B01J C07C C01C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, PAJ (cataly+, reactor, steam, heat, exchang+)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN201168595Y (LINDA CHEM TECHN ENG CO LTD) 24 Dec. 2008(24.12.2008)claims 1-9, example 2	1-11
A	CN1857766A (LINDA CHEM TECHN ENG CO LTD) 8 Nov. 2006(08.11.2006) the whole document	1-24
A	CN1372535A (KRUPP UHDE GMBH) 2 Oct. 2002(02.10.2002) the whole document	1-24
A	DE10345902A1 (LURGI AG) 4 May 2005(04.05.2005) the whole document	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date		“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		“&”document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 10 Jan. 2009(10.01.2009)	Date of mailing of the international search report 05 Feb. 2009 (05.02.2009)	
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer MA, Yu Telephone No. (86-10)62084839	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2008/072750

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN201168595Y	24.12.2008	NONE	
CN1857766A	08.11.2006	NONE	
CN1372535A	02.10.2002	DE19948585A	08.03.2001
		WO0117936A	15.03.2001
		EP1210309A2	05.06.2002
		EP1210309B2	03.12.2003
		CN1181023C	22.12.2004
		JP2003508506T	04.03.2003
		AT255552T	15.12.2003
		US6686398B1	03.02.2004
		DK1210309T	15.03.2004
		ES2211610T3	16.07.2004
		INKOLNP200200230E	17.02.2006
DE10345902A1	04.05.2005	DE10345902B4	07.07.2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/072750

CONTINUATION OF A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J8/02(2006.01)i

C07C41/09(2006.01)i

C07C43/04(2006.01)i

C07C1/04(2006.01)i

C01B3/16(2006.01)i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2008/072750

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC B01J C07C C01C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC,PAJ(催化, 反应器, 蒸汽, 换热, cataly+, reactor, steam, heat, exchang+)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
E	CN201168595Y(杭州林达化工技术工程有限公司) 24.12 月 2008(24.12.2008) 权利要求 1-9, 实施例 2	1-11
A	CN1857766A(杭州林达化工技术工程有限公司) 8.11 月 2006(08.11.2006) 全文	1-24
A	CN1372535A(克鲁普犹德有限公司) 2.10 月 2002(02.10.2002)全文	1-24
A	DE10345902A1(LURGI AG) 4.5 月 2005(04.05.2005)全文	1-24

其余文件在 C 栏的续页中列出。

见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件
 “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
 “&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
10.1 月 2009 (10.01.2009)

国际检索报告邮寄日期
05.2 月 2009 (05.02.2009)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员
马玉
电话号码: (86-10) 62084839

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2008/072750

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN201168595Y	24.12.2008	无	
CN1857766A	08.11.2006	无	
CN1372535A	02.10.2002	DE19948585A	08.03.2001
		WO0117936A	15.03.2001
		EP1210309A2	05.06.2002
		EP1210309B2	03.12.2003
		CN1181023C	22.12.2004
		JP2003508506T	04.03.2003
		AT255552T	15.12.2003
		US6686398B1	03.02.2004
		DK1210309T	15.03.2004
		ES2211610T3	16.07.2004
		INKOLNP200200230E	17.02.2006
DE10345902A1	04.05.2005	DE10345902B4	07.07.2005

续 A. 主题的分类

B01J8/02(2006.01)i

C07C41/09(2006.01)i

C07C43/04(2006.01)i

C07C1/04(2006.01)i

C01B3/16(2006.01)i