

林达煤和焦炉气制原料气甲醇合成塔应用情况介绍

楼 韧 冯再南 姚泽龙 楼寿林

(杭州林达化工技术工程有限公司 杭州 310013)

1 中国甲醇生产发展的背景

近代甲醇不论作为化工原料(制二甲醚、丙烯、乙烯)或作为能源(甲醇汽油燃料),用途和规模不断增加。国外甲醇装置的规模已进入年产百万吨级,我国“九五”、“十五”都把开发低压甲醇合成技术列为重大项目。近年随着我国经济的迅速发展,能源需求快速增长,石油进口已突破国际公认的安全警戒线。

在甲醇生产规模不断扩大,向大型化发展的情况下,中国是否能开发拥有自主知识产权的现代甲醇生产技术,我们的大化肥装置,廿余套大型氨合成塔全部从国外引进,但现在我们可以用具有自主知识产权的专利技术建设大型甲醇生产装置。

当代甲醇合成生产技术因低压法能耗省而成为主要技术,据资料报道英国 ICI 公司和德国 Lurgi 公司技术占据 70% 以上的国外生产装置,代表了国外甲醇合成生产的技术水平。目前单套最大能力为去年在特立尼达 Atlas 投产的日产 5000t 装置,采用三台反应器组成的 Lurgi 联合反应器。

ICI 甲醇塔结构简单,催化剂装填系数大,易大型化,目前已有单套日产 3000t 的装置,但催化剂床层温差大,气体返混严重,合成效率低。ICI 近年推出逆流冷管塔,已有多套日产 1650t 采用冷管甲醇合成塔的装置投产,催化剂用量比冷激型少,但床层温差尚较大。

DAVY 推出管内水冷大型甲醇合成反应器用于特立尼达日产 5400 吨大型甲醇装置,据悉已于 10 月投运。

Lurgi 管壳式甲醇塔,催化剂床层温度平稳,操作容易,合成效率较高,但反应器催化床存在壁效应,影响空时产率提高,催化剂装填系数小,反应器结构复杂,单塔能力小,大型化难度大。

除以上两种反应器,还有塔间换热的 TOPSΦE 径向流动反应器, KBR 的球形反应器,段间换热的 CASALE 卧式多床反应器。这类反应器由多台或多床串联组合,塔间或段间设置外部换热器,移去反应热。这类反应器床层压力较小,容易大型化,但设备

投资大。反应器制造复杂，催化剂床层分布不够理想。

据 Wu-Hsum cheng, Harold H.Kung 报道(《methanol production and Use》), 上述三种甲醇反应器, 以连续换热等温型催化剂的生产强度最高, 为 $0.9\sim 1.0\text{kg}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 冷激型最低, 为 $0.35\sim 0.4\text{kg}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 间接换热绝热反应介于二者之间, 为 $0.55\sim 0.6\text{kg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 。

2 具有我国自主知识产权的甲醇合成技术

近年来我国低压甲醇合成技术取得很大进展, 中国石化协会生产力促进中心等作了大量工作, 杭州林达公司、华东理工大学、各设计院合作承担了一系列的甲醇项目。下面介绍林达公司的技术。

2.1 林达低压气冷式均温甲醇合成塔的创新

杭州林达公司在甲醇和氨合成反应器上有一系列成功的创新技术, 申请了包括 PCT 国际专利、欧洲专利、俄罗斯专利(已授权)、美国专利(已授权)等在内的国内外专利, 至今已有 16 项授权的国内外专利, 在成功开发了用于合成氨厂联醇生产的中压联醇塔, 并成为目前中国联醇生产装置应用最多的塔之后, 又成功开发了大型低压均温型甲醇合成塔, 已在 7 个厂家投产运行, 效果优良, 并获利了 2004 年度国家技术发明奖。

甲醇合成是强放热反应, 进入催化剂层的合成原料气需先加热到反应温度 ($>210^{\circ}\text{C}$) 才能反应, 而低压甲醇合成催化剂(铜基催化剂)又易过热失活($>280^{\circ}\text{C}$), 因此必须将甲醇合成反应热及时移走, 气冷均温型合成塔将原料气的加热和反应过程中移热结合起来, 反应器和换热器结合, 连续移热, 同时达到缩小设备体积和减少催化剂层温差的作用, 实现“均温、高效、易大型化”的目标。

该低压均温型甲醇塔不同于现有国外甲醇塔的全新反应器结构, 为国内外首创, 经 PCT 国际检索、初步审查和国家实审, 授予中国发明专利, 最近还获得俄罗斯专利, 其关键是用独特的大小二种弯头的双 U 形管冷管胆结构作为换热元件。小弯头 U 形管套在大弯头 U 形管内, 构成一对双 U 形管, 双 U 形管中大小弯头 U 形管反向排列套装, 气体在每二根相邻冷管内上下流动, 方向均为逆流, 这样达到催化床层等温均温反应的目的, 温差低至 10°C , 并采用了全自由伸缩复合密封结构, 环管位于催化剂上方的自由空间, 双 U 形管位于催化剂层中, 冷管没有焊接点, 结构可靠。另一种型式为上下双环管的低压均温型甲醇塔, 冷管胆有上环管和下环管, 上环管连结进气管和下行冷管, 下环管连结下行冷管和上行冷管。

另外，还成功开发了用于甲醇合成的反应器模拟计算软件—“Reactor Designer”，数学模型经过大量实际生产数据校正，更逼近实际效果。可处理均温型单（联）醇反应器、管壳式反应器、ICI 冷激型反应器及大型甲醇装置的联合反应器，内含各种甲醇催化剂动力学数据，可方便地对反应器进行优化设计，为开发高性能甲醇合成反应器提供了强有力的技术保障。

2.2 投运主要技术指标和效果

新型合成塔已投产 7 套装置，与上述国外装置比，充分显示出反应器体积小，催化床层温差小，CO 转化率高，产量高，原料气耗量少等优点。

哈气化 $\Phi 2000\text{mm}$ 冷激塔改为 JW 均温型甲醇塔后，催化床层温度由原来的 $30\sim 70^\circ\text{C}$ 降低为同平面温差 $<5^\circ\text{C}$ ，轴向温差 $<10^\circ\text{C}$ ，在原料气量、进塔气量和甲醇合成催化剂不增加的情况下，甲醇产量提高 50%，吨醇原料单耗降低 129m^3 ，电耗降低 $120\text{kw}\cdot\text{h}$ 。在 5MPa 合成压力下，甲醇催化剂的生产强度达 $0.69\text{t}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ，比冷激塔 $0.382\text{t}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 增加 50% 以上，也比引进和国外达到的 Lurgi 管壳式 ($0.58\text{t}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$) 和 $0.65\text{t}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 要高，JW 塔和冷激式、管壳式甲醇塔主要技术经济指标比较见表 1。

表 1 JW 塔和冷激式、管壳式甲醇塔技术经济指标比较

反应器型式	冷激式	管壳式	JW 均温全床层内冷
催化剂层温差/ $^\circ\text{C}$	30~70	10~30	5~15
催化剂基准空时产率/ $\text{t}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$	0.3~0.4	0.5~0.65	0.6~0.73
催化剂装填系数/%	>70	35	>70
电耗/%	130	100	100
同样产量所需催化剂用量/%	150~200	100	<100
同样生产能力设备大小/%	100	100	50
投资费用/%	70	100	<50

实际使用结果显示，JW 低压均温型塔达到了兼具冷激型甲醇塔结构简单、催化剂装填系数大和管壳型甲醇塔床层温差小、合成效率高的优点，在同样生产能力下其直径比上述二种塔型都要小（见表 2）。

表 2 JW 低压均温甲醇塔与管壳式甲醇塔实际尺寸比较（直径）

规模/ kt/a	100	200	300
Lurgi 管壳塔直径/m	3.2	4.0	难加工
JW 均温塔直径/m	2	3.0	3.8

本技术至今已成功投产 7 套，装置年生产能力超过 300kt，使企业取得了显著的经济效益和社会效益。

哈尔滨气化厂 2000 年前仅为年产甲醇 40kt 小厂，通过采用 JW 低压甲醇塔改造，扩大能力，现达年产 150kt，甲醇年产值由原几千万到现在年产值 3 亿多元。

本技术目前共签订了 15 套合同，分别为煤气联产甲醇、天然气转化气为原料和煤制气、焦炉气为原料等生产甲醇，还有多套装置也通过专家评审，详见表 3。

本项目的成功开发和应用改变了过去甲醇反应器技术长期依赖国外的状况，在现有氨合成塔采用国外技术的渭化、天野、大化三家大型化工厂中，本项目在与国内外技术竞争中取得了成功，替代了引进，节省了大量外汇资金。本技术全部投产后年产超过 1Mt 能力。此外国内还有多套煤制甲醇、焦炉气制甲醇项目拟使用该项技术，已通过专家评审。四川等多套国外购置直径超过 4m 的 ICI 冷激型大塔要求用本项技术改造，提高生产能力。本技术有较强的国际竞争力，已有国外公司与我们进行了技术交流。

表 3 JW 低压甲醇塔推广业绩表

序号	用户名称	设备直径/mm	生产能力/kt/a	交货投产
1	哈尔滨气化厂	Φ2000	60	2000 年
2	哈尔滨气化厂	Φ2000	80	2001 年
3	江苏武进化工厂	Φ1400	20	2001 年
4	河南中原气化厂	Φ2000	70	2003 年
5	山东垦利化肥厂	Φ1600	30	2003 年
6	河北邯郸新阳光	Φ1400	20	2004 年
7	云南曲靖焦化	Φ2000	80	2004 年
8	河南骏马集团	Φ2000	80	2004 年
9	福建漳州长泰	Φ1600	30	2004 年
10	陕西渭化集团	Φ3000	200	2004 年
11	内蒙天野集团	Φ3000	200	2004 年
12	大连大化集团	Φ3200	300	2005 年
13	辽宁本溪	Φ1900	30	2005 年
14	宝钢梅山	Φ2100	100	通过专家评审
15	山西潞安		200	通过专家评审
16	山西交城		600	通过专家评审
17	陕西榆林	Φ2100	100	2006

3 云南曲靖焦化焦炉气制甲醇合成系统使用情况

3.1 装置概况

曲靖焦化制供气有限公司年产 80kt 焦炉气制甲醇项目是由华泰工程公司设计的国内第一套以焦炉气为原料，低压合成甲醇的生产装置。甲醇合成采用杭州林达化工技术工程公司的均温低压甲醇合成专利技术。该甲醇合成装置从 2004 年 12 月 24 日一次试车成功以来，已有十个月，简要情况如下。

(1) 甲醇合成塔

采用新改进低压均温型甲醇合成专利技术，更换催化剂不用打开大法兰。甲醇合成塔规格内径 $\Phi 2000\text{mm}$ ，催化剂装量 22m^3 ；

(2) 原料气条件

原料气量 $26700\text{m}^3/\text{h}$ ，组成如下表 4。

表 4 云南曲靖原料气组成

组分	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O	总硫
含量%	67.9	20.6	7.9	0.6	2.6	0.4	$<0.1 \times 10^{-4}$

(3) 设计产量

在上述原料气量和组成，进塔气量 $174888\text{m}^3/\text{h}$ ，合成压力 5.1MPa 下，日产精甲醇 240t。

3.2 开车和使用情况

(1) 升温还原情况

此次 JW $\Phi 2000\text{mm}$ 均温型低压甲醇合成塔共装南化催化剂厂 NC308 甲醇催化剂 36.5t，循环机为 1 台 DA60-11，于 2004 年 12 月 24 日 14:30 开始升温，至 12 月 27 日 24:00 还原结束换气投产，共耗时 81h。

此次甲醇催化剂的还原采用低氢还原方案，还原压力为 $0.9\sim 1.4\text{MPa}$ ，还原气为纯 N₂ 和精炼气（氢源）。用 N₂ 置换，系统合格后，升温到 170°C ，出完物理水。之后开始缓慢补入精炼气，根据催化剂还原出水速率来调整催化剂升温速率和补氢量。由于 JW $\Phi 2000\text{mm}$ 甲醇合成塔内气体流向设置合理，冷管布置均匀，升温还原操作控制简便安全，使得整个还原过程非常平稳，催化剂还原效果好，特别是提高了底部催化剂温度，使整个催化剂层能够彻底还原。还原过程催化床层温差小，同平面温差 $<3^\circ\text{C}$ ，轴向温差 $<10^\circ\text{C}$ 。还原出物理水 955kg，总共出水 6909kg，出水量约占催化剂的 19%。

表 5 生产情况

日期	原料气量 /km ³ /h	原料气成分/%					入塔压力 /MPa	塔压差 /MPa	温度/°C		进塔气成分/%		产量 /t/d
		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂			进塔	出塔	CO	CO ₂	
2.21	15.1~17.3	16.8	7.6	70.4	2.2	3.0	3.9~4.7	0.12	133	235	4.2	3.0	182.7
2.22	15.2~17	16.8	8.2	70.4	1.2	4.0	3.4~4.6	0.12	138	237	4.0	3.0	173.3
2.23	12~17	16.0	8.6	67.5	2.2	5.7	3.8~4.7	0.12	136	238	4.0	3.6	165.5
2.24	12.6~17	16.6	9.0	61.8	1.7	4.9	3.5~4.8	0.12	134	237	4.4	4.6	175.2
2.25	13~16.8	15.4	8.8	68.4	2.2	5	3.9~4.9	0.12	135	236	4.2	3.4	174.0

(2) 生产情况

2004年12月28日换气投产以来,目前由两台焦炉供气,转化气量为15~16km³/h,其中CO 15%~17%, CO₂ 7%~9%, CH₄ 1.5%~2%, N₂ 5%, H₂ 67%~69%。合成压力3.4~4.9MPa,进塔温度为130°C,出塔235°C,催化剂床层平面平均温差5°C,轴向平均温差11°C,合成塔压差0.12MPa,甲醇产量达到170~180t/d。表5为2005年2月21日至25日的生产情况。

本装置为全国首家焦炉气制甲醇装置,因此在开车过程中碰到较多需解决的问题。

(1) 因设备原因有过多停车。造成停车的原因分别有空分,压缩等故障。甲醇合成系统除一次循环机故障短期停车外,没有因为合成塔原因而停车。目前已解决空分装置存在的问题,开工率得到提高,整套装置已进入全系统长周期运行。

(2) 目前甲醇合成系统负荷较轻,原因有以下几方面。①转化气量不足,现两台焦炉供气,只有设计气量的60%左右。现第三台焦炉已在烘炉,待三台焦炉投运供气,即可达到设计气量。②转化气成分未达到设计要求。由于转化气中CO含量过低,CO₂含量高,合成塔投运前期粗甲醇中甲醇含量只有70%,目前转化气中CO含量已逐步提高,粗甲醇中甲醇含量提高到了84%。但惰性气CH₄含量仍偏高,原因与焦炉气转化温度过低有关(设计转化温度为950°C,现实际转化温度不到900°C)。

(3) 甲醇合成塔催化剂床层温度分布均匀,温差不大。目前床层热点温度控制偏高,这对联醇生产是正常的。林达均温型低压甲醇塔目前已投运7台,前6台配套催化剂采用南化研究院的C306或C307,催化剂使用前期床层温度230~240°C左右即可稳定操作。这次JWΦ2000mm甲醇合成塔装填南化催化剂厂的NC308,由于该催化剂尚无可以比较的其他低压甲醇厂生产数据,故该催化剂在不同温度下的工厂使用性能和寿命有待进一步考察。

目前该合成装置已经生产了将近一年，相信这套焦炉气制甲醇装置一定能开好。在原料气气量、成分满足设计要求后，甲醇合成塔的生产能力完全可以达到设计能力。由于焦炉气制甲醇成本据报导比国内煤制甲醇平均成本低 200 多元，投资利润率 24%，林达已为多家用户提供技术方案。将要采用林达合成技术的还有山西天浩、潞安等厂。

4 大型甲醇合成反应器结构问题的解决

由于单系列大型化甲醇生产装置可显著降低投资和生产成本，故甲醇装置大型化成为甲醇生产技术发展的重要方向。管壳式反应器由于实际上是管板和壳体构成整体不可分割的大型列管换热器，在大型化上遇到难题。如在 5MPa 合成压力下年产 200kt 单台管壳反应器直径已达 4m，这已达到我国公路运输限宽，超过 4m 不仅加工难度大，且整体难以运输。故超过 200kt/年需要采用多台管壳式并联，而这将带来设备投资增加等问题。减小直径的一个办法是提高合成塔高径比，国内有冷激塔提出高径比达 10，如此大的高径比采用轴向塔阻力很大，若采用径向塔，如为连续催化剂床，则对用压制成型、强度低的甲醇催化剂来说，难保不被压碎粉化。虽然提高合成压力也可使一定直径的反应器生产能力提高，但这会使反应管内外和管板上下反应气和壳程水汽压差增加，同样增加设备投资和制造加工难度。JW 均温型塔却在大型化上具备多方面的有利条件。

(1) 首先 JW 塔催化剂装填系数大，同样生产能力和催化剂装量下，反应器体积大幅减小（见表 2），故在 5MPa 下直径 4m 以内合成塔单台能力可达到年产 300kt。

(2) JW 塔提高合成压力时，内件中管内外压差并不相应增加，因此除了壳体设计压力相应增加外，并不增加合成塔内件加工制造的技术难度，可以十分方便地用提高合成压力提高一定直径下的生产能力，合成压力 9MPa 左右，单台生产能力达到年产 600kt。

(3) JW 塔内件采用化整为零的方式，冷管胆多重同轴套装，因此即使直径超过 4m，也可以采用内件分开运输到现场组装的方式，外壳到现场组焊和热处理，我们已在进行国外购置的多套塔径超过 4、4.3、4.5、4.8m 合成塔改造设计，这样单台能力可达到年产 1Mt。

(4) 用多台组合。国外在大型化甲醇合成装置使用的合成塔，ICI 为增大塔径的单台塔，TOPSΦE 采用三台径向绝热塔串联，Lurgi 过去提出二台管壳式并联，共用一个汽包，现在则大力提倡水冷一气冷联合反应器，即由一台气冷的冷管合成塔和外冷副产蒸汽的水冷反应器串联组合，原料气先进气冷反应器，这种联合则需一台直径 4m 以上的

气冷反应器和一台直径 6m 以上的水冷反应器，如果水冷反应器直径与气冷反应器一样大，则因气体走反应管内，通气截面只有气冷一半，故阻力很大。但直径 6m 的管壳式反应器制造难度大，故现在 Lurgi 采用二台水冷反应器并联再和一台气冷反应器组合。而林达开发的水冷—气冷组合反应器则为管内走水，副产蒸汽，管外装催化剂。通气截面与气冷反应器一样大，故只需水冷、气冷反应器各一台，比 Lurgi 法少了一台水冷反应器，配置更为合理，投资大为节省，对特大型 5000t/d 以上装置，可采用这种型式。去年我们接受国内一套日产 7500t 大型甲醇合成塔的方案设计任务，并将于近期提供结构方案。本技术已申请国际 PCT 专利。

林达 JW 低压合成反应器除用于甲醇合成外，还非常适合甲醇脱水制二甲醚等。据设计计算，年产 600kt 二甲醚的塔径为 3.6m，比管壳式的 4.6m 和绝热型反应器的 4.4m 要小得多。

5 低压水管型均温甲醇合成塔专利技术

低压水管型均温甲醇合成反应器已获国家专利，并进行了该结构合成塔投入工业化装置的结构性能试验，以解决该塔型所需解决的结构可靠性问题。其结构为反应器内有内部换热管胆，管胆外装甲醇合成催化剂，经塔外换热器加热到 210~230℃ 的原料气进入反应器内的换热水管，吸收管外催化剂床层的反应热，副产中压蒸汽。该合成塔的优点，一是可以与管壳式甲醇合成反应器一样副产中压蒸汽；二是适用于采用管壳式甲醇合成塔的流程和配套设备的甲醇装置；三是催化剂装在管外，可提高合成塔生产能力，缩小反应器直径，解决大型化的难题；四是减少合成装置投资；五是用于水冷—气冷联合反应器，合成塔尺寸和投资比国外联合反应器小；六是成功解决换热管胆的热应力问题，结构可靠。

林达现已可为日产 3000t 到 7500t 的大型甲醇合成提供技术方案。