

林达大型自主甲醇生产技术的进展

杭州林达化工技术工程有限公司

一、中国甲醇生产发展的背景

1. 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。国外装置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，国务院领导对发展甲醇生产作过多次重要批示。

今年4月，国家发改委召开“关于甲醇燃料发展”的座谈会，目前还成立了中国石化协会醇醚燃料及醇醚清洁汽车专业委员会。山西省扩大推广甲醇汽油的试点城市，省政府决定由原来太原等四个市扩大到全省11市全面推广甲醇汽油，到2003年中石化山西分公司已建100座甲醇汽油加油站，供应甲醇汽油，为甲醇汽车产业示范推广创造条件，争取太原等四个市全部用甲醇汽油。

在这种甲醇生产规模不断扩大，向大型化发展的情况下，中国是否能开发自主的现代甲醇生产技术，几十年来在我们建大化肥当中，廿余套大型氨合成塔全部从国外引进，现在是否还需这样？我们终于可以回答，我们中国可以用自主知识产权的专利技术建设大型甲醇生产装置。

2. 目前国外的大型甲醇合成技术

当代甲醇合成生产技术因低压法能耗省而成为主要技术，据称英国ICI公司和德国Lurgi公司技术占据80%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今年6月在特立尼达Atlas投产的日产5000吨的由三台反应器组成的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3000吨的装置，但催化剂床层温差大，气体返混严重，合成效率低。

Lurgi管壳甲醇塔，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严重壁效应，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。

除以上二者，还有塔间换热的TOPSØE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减小，大型化容易，但设备投资大。反应器制造复杂，催化剂床层分布不够理想。

二、具有我国自主知识产权的甲醇合成技术

1. 林达低压均温甲醇合成塔的创新

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甲醇项目。

杭州林达公司在甲醇合成反应器上具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、美国专利等在内的国内外专利，至今已有13项授权的国内外专利，在经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塔型之后，又成功开发了大型低压均温型甲醇合成塔技术。

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（铜基触媒）又易过热失活（ $>280^{\circ}\text{C}$ ），又必须将甲醇合成反应热及时移走，本合成塔将原料气加热和反应过程中移热结合，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，实现达到“均温、高效、易大型化”的目标。

该低压均温型甲醇塔是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，授予发明专利权，具多项独特的创新技术。其关键部分是发明了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。开发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。另一种型式为具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。

创造开发成功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。用于均温型单（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，为开发优化设计高性能甲醇合成反应器提供强有力的技术保障。

2. 投运效果和主要技术指标先进性

本项目已投产6套装置，与上述国外装置比，充分显示出反应器体积小，触媒层温差小，CO合成率高，产量高，原料气耗少等优点。

哈气化 $\Phi 2000$ 冷激塔改为 JW 均温型甲醇塔后, 触媒层温度由原 $30\sim 70^{\circ}\text{C}$ 降低为同平面 $<5^{\circ}\text{C}$, 轴向 $<10^{\circ}\text{C}$, 在原料气量、进塔气量和甲醇合成触媒不增加情况下, 甲醇产量提高 50%, 吨醇原料单耗降低 $129\text{Nm}^3/\text{吨甲醇}$, 电耗降低 $120\text{kwh}/\text{吨醇}$ 。在 5MPa 有效合成压力下, 甲醇催化剂的生产强度达 $0.69\text{T}/\text{m}^3\text{h}$, 比冷激塔 $0.382\text{T}/\text{m}^3\text{h}$ 增加 50% 多, 也比引进和国外达到的 Lurgi 管壳式 ($0.58\text{T}/\text{m}^3\text{h}$ 和 $0.65\text{T}/\text{m}^3\text{h}$) 要高, JW 塔和 ICI、Lurgi 甲醇塔主要技术经济指标比较见下表:

	ICI	Lurgi	JW 均温
反应器型式	多段绝热冷激	管壳式 反应管外水冷	全床层内冷
催化剂层温差 $^{\circ}\text{C}$	$30\sim 70$	$10\sim 30$	$5\sim 15$
基准空时产率 吨甲醇/时 m^3 催化剂	$0.3\sim 0.4$	$0.5\sim 0.65$	$0.6\sim 0.73$
反应器触媒装填系数%	>70	35	>70
电耗%	130	100	100
同样产量所需催化剂用量%	$150\sim 200$	100	<100
同样生产能力设备大小%	100	100	50
投资费用%	70	100	<50

由实际使用结果显示 JW 低压均温型塔达到了兼具 ICI 甲醇塔结构简单、催化剂装填系数大和 Lurgi 甲醇塔床层温差小、合成效率高, 达到同样生产能力下直径比这二种塔型都要小的目标。

表 2 JW 低压均温甲醇塔与二大甲醇塔大小实际尺寸 (直径)

	年产 10 万吨	年产 20 万吨	年产 30 万吨
Lurgi 管壳塔	3.2 米	4.0 米	难加工
JW 均温塔	2 米	3.0 米	3.8 米

3. 应用推广社会效益

本项目至今已成功投产 6 套, 年生产能力超过 30 万吨, 企业取得显著的经济效益和社会效益。

哈尔滨气化厂 2000 年前甲醇合成仅为年产 4 万吨小厂, 采用 JW 低压甲醇塔改造扩大能力, 现达年产 15 万吨, 甲醇年产值由原几千万到现在年产值 3 亿多。

已投入运行的 JW 低压均温塔年产能已超过 30 万吨。

JW 均温低压甲醇塔推广使用主要项目

本项目已成功投产 6 套装置, 分别为煤气联产甲醇、天然气转化气为原料和煤制气为原料等各种原料气。

序号	用户名称	设备直径	生产能力	交货投产
1	哈尔滨气化厂	$\Phi 2000$	60kt/a	2000 年
2	哈尔滨气化厂	$\Phi 2000$	80kt/a	2001 年
3	江苏武进化工厂	$\Phi 1400$	20kt/a	2001 年
4	河南中原气化厂	$\Phi 2000$	70kt/a	2003 年
5	山东垦利化肥厂	$\Phi 1600$	30kt/a	2003 年
6	河北邯郸新阳光	$\Phi 1400$	20kt/a	2004 年
7	云南曲靖焦化	$\Phi 2000$	80kt/a	2004 年
8	河南骏马集团	$\Phi 2000$	80kt/a	2004 年
9	福建漳州长泰	$\Phi 1600$	30kt/a	2004 年
10	陕西渭化集团	$\Phi 3000$	200kt/a	2004 年
11	内蒙天野集团	$\Phi 3000$	200kt/a	2004 年
12	大连大化集团	$\Phi 3200$	300kt/a	2005 年

本项目的成功开发和应用改变了过去现代化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。本项目进行的反应器投产后已超过年产 100 万吨能力。在国内组织的多套煤气甲醇、焦炉气制甲醇, 如山西交城 60 万吨等大型甲醇项目中采用了本项目技术, 通过专家评审。内蒙伊化、四川等多套国外购置直径超过 4 米的大塔要求用本项目技术改造, 提高生产能力。本项目有较强的国际竞争力, 多家国外公司与我们进行了技术交流。上个月 8 号, 德国某知名公司专程来我公司洽谈

国内外紧密合作。

三、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，而在这一问题上管壳式反应器由于实际上是一台管板和壳体成一体而不可分的大型列管换热器，而在大型化上遇到难题。如在 5MPa 合成压力下年产 20 万吨单台管壳反应器直径已达 4 米，而这已达到我国公路运输限宽，超过 4 米不仅加工难度大，且整体难以运输。故超过 20 万吨/年需要采用多台管壳式并联，而这将带来增加设备投资等问题，虽然提高合成压力也可使一定直径上反应器生产能力提高，但这一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技术难度。而 JW 均温型塔却在大型化上具备多方面有利条件。

1. 首先 JW 塔触媒装填系数大，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 4 米合成塔单台能力可达到年产 30 万吨。

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 60 万吨。

3. JW 塔内件采用化整为零冷管胆多重同轴套装，因此即使直径超过 4 米，也可以采用内件分开运输到现场组装，外壳到现场组焊和热处理，我们已在进行国外购置多套塔径超过 4 米、4.3 米、4.5 米、4.8 米合成塔改造设计，这样单台能力可达到年产 100 万吨。

4. 用多台组合

国外在大型化甲醇合成装置中合成塔的方案中，ICI 为增大塔径单台塔，TOPSOE 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，这种联合则需直径 4 米多一台气冷和直径 6 米多一台水冷，如果水冷直径与气冷一样大，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 6 米管壳式制造难度大，故现在 Lurgi 采用二台水冷和一台气冷组合。而林达开发的水冷一气冷组合则为管内走水副产蒸汽，管外装催化剂。通气截面与气冷一样大，故只需水冷、气冷各一台，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/日以上可采用这种型式。本技术已申请国际 PCT 专利。

四、中国具有发展甲醇和下游产品的竞争力

最近有人预测国外几套大甲醇（3000~5000 吨/日）投产后，中国的甲醇装置因缺乏竞争力将面临停产。面对国际市场竞争，我们认为中国具有竞争基础，主要理由有以下几点：

1. 中国有丰富的煤炭资源，煤制甲醇（二甲醚）有十分有利的条件。按吨甲醇耗煤 1.6 吨左右算，在我国山西、陕西等富煤地区，据几个拟建年产 60 万吨甲醇厂的可行性研究报告，煤价最低 60 元/吨，最高 170 元/吨，60 万吨/年工厂完全成本为 600~850 元/吨，可见是完全可和国际市场（价位平均到岸价 140 美元/吨）相竞争，而利用焦炉气制甲醇生产成本更低。如山西交城年产 60 万吨甲醇成本为 700 元/吨。

2. 中国有巨大的能源发展需要。

中国缺油少气，煤炭资源丰富。近年来，随着经济发展，每年进口大量石油，中国能源安全问题已引起高层领导重视，而甲醇作车用燃料，与汽油替代比为 1.5 左右。用甲醇也可进一步生产二甲醚 DME。甲醇汽油被认为清洁的环保燃料，故有巨大发展潜力。

3. 中国已具备开发设计建设大型甲醇装置的技术水平。

建大型甲醇生产装置的技术问题主要有工艺设计、大型设备制造、催化剂开发。从煤制大型甲醇技术和设备看，一是煤气化技术，国内华东理工大学和山西煤化所等成功开发了煤气化技术，目前气化炉设备制造与国外的差距主要是气化装置喷嘴；二是大型反应器设计开发制造技术，华东理工大学、杭州林达化工技术工程公司都成功开发和掌握了大型甲醇反应器数学模型和计算软件。

而在大型化反应器的制造中，由于林达低压均温型反应器采用合成塔壳体和内件分开加工的设计，而中国一些重型化机厂已有加工高压（10MPa 以上）大直径（4 米多）的压力容器的能力，并可进行大直径容器的现场组焊、热处理，而内件更可化整为零，现场组装，因此设计制造大型甲醇合成反应器已不成问题。而对大型甲醇装置所用的动力设备压缩机可能还需引进技术。

4. 对于甲醇生产所需催化剂，国内南化、西南研究院等的甲醇催化剂不断创新，目前我国氨合成催化剂已达国际领先水平，并已转让出口国外。相信通过努力在甲醇合成、二甲醚、MTP 等技术上催化剂也会不断提高达到国际先进水平，可以预期中国甲醇和下游产品生产有其广阔前景。