

自主创新开发大型煤基甲醇体系能源化工生产技术

楼寿林

(杭州林达化工技术工程有限公司)

煤基甲醇体系能源化工作为我国二十一世纪化学工业发展的方向，正为越来越多人认识并逐步成为事实。近年来在国际高油价推动下，我国各地正兴建大批低压甲醇装置，且规模越来越大，最近又正在兴起一轮兴建二甲醚装置的热潮。与此同时，以甲醇为原料制烯烃(MTP、MTO)，制氢 MTH，制油 MTG、MTL 等项目也在令人瞩目地展开。由于工业装置的发展需要，有力地推动了相关技术的发展，而其中作为核心的催化剂和反应器技术尤为显著。下面简要介绍林达在自主创新开发大型甲醇合成技术、二甲醚技术等方面的最新进展。

一、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

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 18 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 10 个厂家投产运行，效果优良，并获得了 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℃，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、投运效果和主要技术指标的先进性

新型甲醇合成塔目前已投产 10 套装置，其中 2 套大型装置已成功投运(内蒙天野、陕西渭化年产 20 万吨甲醇 ϕ 3000 甲醇塔)，另 1 套大连大化年产 30 万吨 ϕ 3200 大直径甲醇塔内件也已成功制造。与国外装置相比，充分显示出 JW 均温型大型低压甲醇塔反应器体积小，催化床层温差小，CO 转化率高，产量高，原料气耗量少，催化剂用量少，装填系数高等优点，比现有其他塔型更有利于大型化装置。

1) 哈气化 Φ 2000mm 冷激塔改为 JW 均温型甲醇塔后，催化床层温度由原来的 30~70℃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 129 m^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/°C	30~70	10~30	5~15
催化剂基准空时产率/ t/(m ³ ·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

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。

2) 2003 年，内蒙天野化工（集团）公司油改气联产 20 万吨甲醇技改项目中，公司领导携设计院专家专赴国外对几家大型甲醇技术开发商进行了考察。经比较，公司领导及专家一致认为我公司均温型甲醇技术已达到国外先进水平，最终该公司与我公司签订 φ3000 低压甲醇塔。在极具有竞争的国际市场中，我公司取得了成功，该项目合成压力 8.0Mpa。该工程已于 2005 年底成功投运，在开车过程和投产后，催化剂床层温度均匀温差小，在内径 3 米、高近 8 米的催化剂床层的四组 28 个测温点，同平面温差仅为 5°C，轴向温差 10°C 之内，至今反应温度在 220°C 低温范围内，操作稳定，合成塔压差小于 0.1Mpa，《中国化工报》对该项目投产进行了显著报道。陕西渭化年产 20 万吨甲醇装置也已成功投运，并将于近期考核验收。

本技术至今已成功投产 10 套，装置年生产能力超过 80 万吨，企业取得显著的经济

效益和社会效益。目前低压甲醇共签订了廿多套合同，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 LDJW 低压甲醇塔用户列表

序号	用户名称	生产能力	投用情况	日期
1	哈尔滨气化厂	60kt/a	Φ2000 改造，增产 50%	2000 年
2	哈尔滨气化厂	80kt/a	Φ2000，超过设计能力	2001 年
3	江苏武进化工厂	20kt/a	Φ1400，运行良好	2001 年
4	河南中原气化厂	70kt/a	Φ2000，超过设计能力	2003 年
5	山东垦利化肥厂	30kt/a	Φ1600，运行良好	2003 年
6	河北邯郸新阳光	20kt/a	Φ1400，运行良好	2004 年
7	云南曲靖焦化	80kt/a	Φ2000，运行良好	2004 年
8	河南骏马集团	80kt/a	Φ2000，管内水冷	2004 年
9	福建漳州长泰	30kt/a	Φ1600，已完工交货	2004 年
10	宝钢梅山	100 kt/a	Φ2400，通过专家评审	2004 年
11	山西交城	600 kt/a 焦炉气	Φ3900，通过专家评审	2004 年
12	内蒙天野	200 kt/a	Φ3000，成功投运	2005 年
13	大连大化	300 kt/a	Φ3200，合成塔加工完毕	2005 年
14	山西潞城	200 kt/a 焦炉气	Φ3200，完成工艺包	2005 年
15	辽宁本溪	30 kt/a	Φ1900，施工图设计	2005 年
16	陕西渭化	200kt/a	Φ3000，成功投运	2006 年
17	陕西榆林	100 kt/a	Φ2100，施工图设计	2006 年
18	云南云维	200 kt/a 焦炉气	Φ3200，施工图设计	2006 年
19	山西天浩	100 kt/a 焦炉气	Φ2100，施工图设计	2006 年
20	山西兰花	200 kt/a	Φ3000，施工图设计	2006 年
21	内蒙苏天化	180 kt/a	Φ3400，施工图设计	2006 年

二、云南曲靖焦化焦炉气制甲醇合成系统使用情况

林达均温甲醇塔已在云南曲靖大为焦化年产 8 万吨的甲醇装置中成功应用，目前新上的一套年产 20 万吨焦炉气制甲醇装置仍采用林达均温型塔。

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。

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℃,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JWΦ2000mm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℃,轴向温差<10℃。还原出物理水955kg,总共出水6909kg,出水量约占催化剂的19%。

(2) 生产情况

2004年12月28日换气投产以来,目前由三台焦炉供气,转化气量为20~21km³/h,其中CO 17%~18%,CO₂ 7%~8%,CH₄ 1.5%~2%,N₂ 2%,H₂ 70%~71%。合成压力4.9~5.1MPa,进塔温度为107℃,出塔225℃,催化剂床层平面平均温差5℃,轴向平均温差11℃,合成塔压差0.17MPa,甲醇产量达到223~243t/d。表5为2006年5月4日至8日的生产情况。

表5 生产情况

日期	原料气量 /Nm ³ /h	原料气成分/%					入塔压力 /MPa	塔压差 /MPa	温度/℃		进塔气成分/%		产量(精醇) /t/d
		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂			进塔	出塔	CO	CO ₂	
5.4	17692	17.0	7.9	71.3	1.3	1.8	4.9	0.15	107	225	4.1	3.4	223
5.5	20276	18.7	8.1	70.0	1.3	1.4	5.0	0.16	107	227	4.1	3.4	227
5.6	20786	18.2	7.1	70.2	1.2	1.1	5.0	0.20	110	232	4.6	5.8	243
5.7	20214	18.4	7.3	70.1	1.7	1.3	5.0	0.17	108	227	4.3	4.2	236
5.8	20094	18.6	7.7	70.1	1.7	0.7	5.1	0.19	108	228	4.4	5.1	236

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) 因设备原因有过多次停车。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) 前期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,前期两台焦炉供气,只有设计气量的60%左右。现有三台焦炉投运供气,虽原料气量未达到设计气量,但已达设计能力,当气量达设计原料气量时将可超过日产240吨设计能力。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℃，现实际转化温度不到 900℃）。

(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 255℃，进床层温度 246℃，全床层 3 组 21 个测温点温差在 15℃内，要比管壳式低。

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。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。而林达开发的水冷一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，现已完成结构方案设计。本技术已申请国际 PCT 专利。

四、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；五是用于水冷一气冷联合反应器，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。

五、国产化大型甲醇脱水制二甲醚反应器技术

近年来随着对二甲醚(DME)替代柴油作车用燃料和替代液化气作民用燃料的新型清洁能源的关注,发展建立大型 DME 生产装置成为研究设计单位和各企业关心的重要课题,国外已有建立大型 DME 的报导,国内也有建立从几万吨到 80 多万吨 DME 生产装置计划的报导。但我国不久前只有几个年产几千吨的小厂,近期才有万吨级的装置投产,因此开发具有我国自主知识产权的适合大型 DME 生产的反应器不仅是发展我国大型 DME 装置的需要,也是与国外技术竞争的形势所需,在这一新课题面前我国有国外同样的基础,掌握有国际先进水平的大型 DME 反应器技术,我国有浙江大学、西南化工研究院、大连物化所等研究 DME 催化剂的深厚基础,有华东理工大学、清华大学、山西煤化所等研究浆态床合成反应器的多项成果。

杭州林达公司已在多年前开发了水煤气一步法固定床合成 DME 的反应器,为浙江大学双功能催化剂一步法制 DME 设计了工业反应器,其设计的 DME 反应气触媒生产强度比原要求提高一倍。林达公司于 1998 年开发的“一种醇醚合成改造工艺及合成反应器”于 2001 年授予国家发明专利。

林达公司在低压甲醇合成反应器技术的基础上成功开发了甲醇脱水制二甲醚的先进工艺和技术。目前甲醇脱水制二甲醚的技术国外主要有杜邦、日本东洋等,国内有西南院、泸天化—东洋技术,但所采用的均为绝热反应或间断绝热反应器。据已投运的分段绝热反应器的实际情况,在投运中容易出现超温的问题。林达公司对三种甲醇脱水制二甲醚反应器进行了计算比较,即:

- (1)绝热反应器。
- (2)用管壳式的油冷反应器。
- (3)气冷均温型反应器。

计算过程中均采用同一类型 γ -氧化铝甲醇脱水触媒,所用动力学数据和触媒活性数据根据同一文献和工厂实际运行数据。

甲醇脱水生成二甲醚反应为气固相放热反应,降低触媒层温升,保持触媒下层较低

反应温度，则可提高甲醇脱水平衡转化率和实际反应器出口产物浓度，并有利于延长触媒使用寿命。上述计算数据中，均温型反应器出口温度低于 310℃，管壳式也在 300℃ 上下，而绝热型反应器进口温度 235℃，出口温度达 360℃，降低了催化剂生产强度，需增加触媒用量来达产，另外反应温度过高使副反应增加，且易加速催化剂结焦失活，均温型热点温度比进床层温度高 10℃ 左右，全床层温差比绝热式和管壳式都要低，有利于发挥催化剂活性，延长使用寿命。

管壳式反应器载热体温度提高到 310℃ 以上，有利于增加产量，但高温下需采用导热油移走反应热，不直接产蒸汽回收热量，增加了设备投资，另外管壳式在同样催化剂用量下外形尺寸较大。

由上可见，冷管式均温型反应器用于大型 DME 生产装置，即可降低触媒用量 1/3，提高生产强度，又可缩小外形尺寸，减小设备投资，同时反应热还可用于二甲醚精馏甲醇回收塔，降低蒸汽消耗。

林达公司目前已在进行年产 1~20 万吨多套甲醇脱水制二甲醚的反应器设计制造，并已为多家用户和设计单位提供 5~30 万吨二甲醚生产技术方案。

作为能源化工除了甲醇和二甲醚外，目前我国还对可以替代 MTBE 作为汽油添加剂的低碳混合醇催化剂和煤间接液化技术进行研究开发，并拟建多套年产 1000 万吨煤间接液化装置。对这二类反应器都需解决反应中大量反应热的问题，我们对国外有关技术进行研究，感到存在不少可以改进的地方。我们认为，可以利用我们自己开发掌握的大型反应器技术，组织国内研究、设计单位和企业，从催化剂反应器、分离等化学工程合作攻关，同样可以自主创新，做好这类国产化大型煤化工项目。