

林达国产化大型甲醇、二甲醚合成技术进展

一、林达低压甲醇合成技术工程业绩

杭州林达公司开发的专利技术——JW 均温型低压甲醇合成塔在我国甲醇合成工业中得到广泛应用和推广。在众多联醇企业中被公认是先进的合成塔，并被大多数厂选用，曾获 1997 年度国家科技进步奖以及 2004 年国家技术发明二等奖。所开发的低压均温型甲醇合成塔在短短几年时间内已有甘多家用户采用（详见表 1-1），已投产最大能力为内蒙天野及陕西渭化两套 20 万吨，并且天野目前已顺利通过考核。加工完毕或在加工的有 8 套，其中包括大连大化集团 30 万吨(在加工最大能力)、陕西榆林煤化工、山西天浩、云南云维和山西兰科 20 万吨/年大型甲醇塔，以及内蒙苏天化 18 万吨/年采用我公司最新技术的卧式水管甲醇塔。决定选用林达甲醇技术并已通过专家论证的还有山西、内蒙 60 万吨/年等多套，并还接受多套由国外引进的二手设备改造

表 1-1 林达均温低压甲醇塔用户列表

序号	用户名称	生产能力	投 用 情 况	投运日期
1	哈尔滨气化厂	60kt/a	改造后增产 50%	2000 年
2	哈尔滨气化厂	80kt/a	超过设计能力	2001 年
3	河南中原气化厂	70kt/a	超过设计能力	2003 年
4	山东垦利化肥厂	30kt/a	运行良好	2003 年
5	江苏武进化工厂	20kt/a	运行良好	2004 年
6	河北邯郸新阳光	20kt/a	运行良好	2004 年
7	云南曲靖焦化	80kt/a	运行良好	2004 年
8	内蒙天野	200 kt/a	成功投运	2005 年
9	陕西渭化	200kt/a	设备安装完毕	2006 年
10	河南骏马集团	80kt/a	管内水冷	2006 年
11	福建漳州长泰	30kt/a	已完工交货	2007 年
12	大连大化	300 kt/a	合成塔加工完毕	2007 年
13	辽宁本溪	30 kt/a	施工图设计	2006 年
14	陕西榆林	100 kt/a	已进入安装	2007 年
15	云南云维	200 kt/a 焦炉气	施工图设计	2007 年
16	山西天浩	100 kt/a 焦炉气	施工图设计	2007 年
17	山西兰花	200 kt/a	施工图设计	2007 年
18	内蒙苏天化	180 kt/a	施工图设计（卧式塔）	2007 年
19	泽楷集团	1000 kt/a	签订初步合作意向	

使用实效举例：

<1> 改造国外引进甲醇塔，产量和合成率提高 50%。

● 哈尔滨气化厂，采用城市燃气联产甲醇技术。2000 年 5 月林达第一台低压均温甲醇合成塔用于改造其原进口 ICI 冷激塔。改造后，甲醇塔催化剂层温差大幅降低，由原 60℃ 多降为 10℃ 左右，消除了冷激气对甲醇合成的稀释效应，提高了 CO 的转化率，在同样催化剂用量和原料气量下，甲醇合成净值和产量比原塔提高 50% 多，同时生产还节约了能耗和物耗(吨醇实际气耗 2133Nm³，吨醇合成电耗 333KW)，该塔至今已使用 6 年多，年开工率达到 95% 的先进水平，此次改造为企业带来了良好的社会和经济效益。2001 年哈气化新建 8 万吨/年甲醇装置采用林达第二台低压甲醇塔，再次实现温差小，产量高的预期效果，创下在 5MPa 低压甲醇合成直径 2 米合成塔年产 8 万吨的高产记录，标准催化剂空时产率达到 0.738 吨/m³·h，明显高于国外引进的多套管壳式等甲醇合成塔。

<2> 年产 20 万吨大型甲醇塔考核超过设计能力。

● 中海油内蒙天野化工（集团）公司 φ3000 甲醇合成塔于 2005 年 12 月投运，2006 年 7 月厂方会同提供技术和设备的设计单位和中外供货商进行全系统装置考核，考核表明尽管在原料气和组成、合成压力均低于设计值的情况下，已达到年产 20 万吨精甲醇能力，全床层四组 28 个测温点最大平面温差 10.1℃，轴向温差 12.3℃，平均平面温差 6.5℃，轴向 6.7℃，指标优于设计值，吨醇天然气耗量低于 1000Nm³。目前(9 月 15 日前后)在原料气量 78000 Nm³，原料气中 CO 12%、CO₂ 14%、日产精甲醇 673~678 吨，已超过设计能力。天野这套装置与目前国外甲醇厂一样以天然气为原料、工艺条件相同，具有可比性。实际运行数据比国外提供的同类型甲醇合成装置指标先进。

● 陕西渭河煤化工集团年产 20 万吨甲醇合成塔于 2006 年 5 月成功投运，目前在 80% 负荷工况下运行，待原料气量供应充足后也将进行考核验收。

在承接上述各个低压甲醇工程项目中，林达公司成功完成三类压力容器全套甲醇合成反应器壳体和内件的施工设计，并成功开发多种甲醇合成反应器模拟计算软件。经天野等投运实际数据校核，设计计算结果与实际数据高度吻合，证明其数学模型完全可用于大型甲醇合成反应器设计计算。

二、林达大甲醇合成塔的开发

杭州林达化工技术工程有限公司是一家集专利开发商和设备制造商于一体的国内知名企业，拥有已授权的国内外专利 16 项，其中包括美国专利和俄罗斯专利，并申请了多项 PCT 国际专利，是我国拥有甲醇合成技术和反应器专利最多的专利开发商。林达公司又自主成功开发了多种类型的反应器模拟软件，其中包括 JW 气冷均温型立式水冷、卧式水冷、管壳式、冷凝式和水冷气冷联合反应器以及二甲醚反应器，并通过已投运的反应器运行数据来检验其正确性，因此林达公司具有开发大型甲醇反应器的良好基础。

（一）立式水管型甲醇合成反应器

在气冷均温型低压甲醇塔得到成功应用之后，林达公司于 2003 年开发了立式水管水冷型低压甲醇合成塔并已获中国专利。主要包括以下几种：

1、管内水冷副产蒸汽低压甲醇塔

锅炉水由合成塔底进入，经进水总管分流，到各换热管内吸收管外催化剂层中反应热产生蒸汽，汇总到上部各集流管，上导管到上部小筒体内出塔，原料气由上部进气口进入管外催化剂层反应，反应气由底部出塔。可用轴向塔或径向塔，径向塔高径比提高，减小合成塔直径而阻力小。现有采用管壳式流程及配套设备一样。

2、气冷—水冷管壳式联合反应器

林达专利中运用自己成功的经验和技術，对气冷—管壳串联，气冷合成塔上部引气管采用活动密封，比用管内催化剂管外气体方案结构紧凑，体积缩小一半，投资大为节约。

3、气冷—水冷（管内水）联合反应器：

用管内水冷代替管壳反应器，用一台气冷与一台水冷串联，比一气冷与二台并联管壳串联流程简单，水冷采用径向时可减少阻力，达到减小投资、简化操作的实效。

水冷和气冷反应器建立在现有 JW 均温型结构基础上，内件采用上部导管活动密封，内件化整为零，便于制造。

4、气冷—水冷串联联合反应器

采用林达国际申请专利——“一种优化气固相催化反应方法及设备”。原料气先进气冷 JW 均温型冷管内加热到管外催化剂层反应，再到第二台管内水冷型合成塔反应。

优点：①水冷—气冷塔都是一进一出，达到流程简单，管道配置少，阻力低；②对特大型立式塔分二台装，可降低催化剂层高度，防止压碎；③气冷—水冷均可采用径向，可

降低塔阻。

林达开发的水冷一气冷组合反应器均为管内走水，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，比管壳式少了一台水冷反应器，配置更为合理，投资大为节省。

(二) 卧式管壳水冷甲醇合成反应器

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。2004年11月云维集团总经理、总工来杭对我公司提出为云维集团计划上7500吨/日大甲醇提供技术方案，为适应我国甲醇装置大型化要求，我公司在充分分析现有国外大甲醇技术基础上自主创新开发了横向管式换热大型甲醇合成技术并申请了PCT国际专利(WO 2006063524)，并已通过国际检索报告确认本申请专利具有新颖性、创造性和工业实用性。至今先后完成了云南云维集团日产7500吨、四川川维集团年产100万吨、河北新奥集团年产100万吨等方案，上述单位先后来我公司进行技术交流，另外还为设计单位或用户提供多个年产20~60万吨技术方案，被设计单位和用户认为具有巨大的优势，为多家用户选用。

林达公司在充分分析大型甲醇合成装置的特殊要求后，提出开发林达大型甲醇合成塔的具体目标要求：均温、高效、节能、可靠、投资低、易大型化。即均温甲醇合成反应，高甲醇合成率，高催化剂装填系数，合成电耗低，副产蒸汽回收热量好，结构简单可靠，投资低，容易大型化。

1、林达水冷甲醇合成塔的结构及其特点

该大型甲醇合成塔专利名为“横向管式换热反应设备”，创新点为合成塔壳体和换热管均为横向放置。在横向放置的圆筒形壳体内设置有多组横向换热水管，锅炉水在管内横向流动吸热汽化，在合成塔壳体内换热管间装催化剂，原料气进入合成塔壳体后通过顶部弓形空间的气体分布器由上到下径向流动，在管外催化剂上进行甲醇合成反应，并与换热管内流动的水错流换热。通过强化传热实现和反应气的均匀分布，达到实现均温反应的目的。

管壳式换热器和管壳式甲醇合成塔是工厂应用十分成熟的设备，但上述林达卧式管壳甲醇水冷反应器却显示一系列均温、高效、易大型化的突出优点。

1) 合成塔催化剂装填系数大，有利于缩小合成塔尺寸。管壳式甲醇塔因为是立式，催

化剂只能装在反应管内，只占合成塔总容积 1/3，而卧式管壳塔则可方便地装在管外，催化剂装量可提高约一倍，且可方便地装填和卸出催化剂。

2) **均温高效反应。**采用管外催化剂层中气体由上到下与换热管内水错流传热，大大提高传热系数，大大缩小并流和逆流传热中的管壁效应；采用横向列管排列管数可比立式单管和日本 TEC 双套管换热面积大；可根据气体在催化剂床中速度变化来优化换热管排列。以上几方面结果大大提高移热能力，使催化剂床层温差大幅减小达到均温或等温反应效果，从而能充分发挥催化剂活性，提高甲醇合成率和催化剂生产强度，同时均温反应又提高了选择性，减少副产物量，减少原料气消耗量，提高产品质量，均温还延长催化剂使用寿命。

3) **均气、高效，上下方向径向流气体分布均匀，提高了合成效率。**立式径向塔，反应气在同心圆柱环形空间中的催化剂床中由外到内(或由内到外)，一方面气体流通截面变化很大，流通过程又短，另一方面催化剂床层高，顶部和底部堆积密度不同，这又影响气体分布均匀，另外还需考虑催化剂还原收缩将上部不开孔影响效率。而卧式径向塔克服了上述缺点，从上到下气体流通截面变化不大，流通过程比上述立式径向增加，更易实现气体流通和反应均匀，提高合成反应效率。

4) **低循环比、低压降、合成电耗少、副产蒸汽压力高、热量回收好。**高移热能力可采用低循环比到 3 左右，出塔甲醇浓度提高到 8% 左右，低床层和大流动截面的径向流使塔压差 $< 0.05\text{MPa}$ 。低压降和低循环量使循环机电耗降低 30% 多，高出塔甲醇浓度下副产蒸汽压力高，蒸气产量多，使吨醇副产中压蒸汽量提高到 1.2 吨多。

5) **投资低。**一是因为合成塔催化剂装填系数大，结构紧凑尺寸小，材料省，同时因合成塔壳体和内件分开，提高壳体使用寿命，降低合成塔材料要求，从而节省合成塔费用。二是合成循环比大幅降低，出塔醇净值提高，合成配套设备循环机，换热分离设备和管道等设备投资降低。三是卧式合成塔省去大型高立式塔所需合成塔基础和大型吊装设备费。

6) **结构简单可靠。**采用卧式换热管一端可自由伸缩，无热应力。例如用 U 形管，只需一端与管板或联箱管连结，避免立式换热式塔如管壳式等塔上下端都需与换热管联结，需解决好热应力。

7) **易大型化。**一是在合成塔直径受限制情况下可以用增加长度来扩大能力；二是外壳和内件分开，可到现场组装；三是内件即换热管化整为零，分成多组到现场组装，这样年产百万吨大甲醇也可做到用单系列单塔合成塔。

三、林达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,最近国家发改委下文将甲醇气相脱水制二甲醚作为目前方向,并将二甲醚合适规模定为年产 100 万吨,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,我国有浙江大学、西南化工研究院、山西煤化所、大连物化所等研究 DME 催化剂的深厚基础,对甲醇制二甲醚反应器我们在分析现有技术基础上应该有所突破。

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,所采用的反应器型式主要有二种:

1) 冷激塔。脱水反应器中催化剂分为 2~4 段,各段绝热反应,段间用低温甲醇气喷入降低温度。该塔结构简单,但用冷激气喷入降低甲醇脱水转化率,催化剂用量增加,同时,各段反应温差大、催化剂容易过热。已有多套投运厂超温到 500℃ 以上。

2) 段间换热式。脱水反应器中催化剂分为 3~4 段,各段绝热反应,段间用低温甲醇气通过上下二段间换热管间接换热,降低温度。该塔避免了冷激气喷入,降低甲醇脱水转化率,但结构复杂,且因移热能力不够,难以控制温度,因而发生多次严重超温事故。

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。1998 年又开发了“一种醇醚合成改造工艺及合成反应器”并于 2001 年授予国家发明专利。林达公司利用自身在反应器上的开发优势,成功开发了气固相甲醇脱水制二甲醚反应器,并根据二甲醚流程特点,通过模拟软件进行流程优化,充分回收 DME 反应热。技术有如下特点:

(1) 流程简单,生产操作方便。流程主要包括甲醇汽化、DME 精馏和甲醇回收,操作简单,生产过程容易控制。如有甲醇合成装置,DME 精馏塔釜出来的甲醇和水也可送至甲醇合成进行甲醇回收。

(2) 催化剂层温床小,副产物少,反应器不会超温。均温型 DME 反应器采用连续换热,

兼具反应与换热双重功能，反应器管内走气、管外装填催化剂，催化剂装填系数大。催化剂层温差小，甲醇转化率高，副产物少，吨产品甲醇消耗低。

(3) 进塔温度低、出塔温度高，生产燃料级 DME 反应热可替代蒸汽用于 DME 再沸器加热，蒸汽压力等级要求低。均温型反应器进口温度~170℃，比冷激、绝热型反应器要低的多，而反应器出口温度在 300℃ 以上。反应器出口气体可先用来副产较高品位蒸汽或直接用于分离塔塔釜加热，然后再预热 DME 反应器入口气体。甲醇汽化、甲醇回收采用 0.7MPa 蒸汽加热即可，DME 装置无需 1.0MPa 以上较高压力蒸汽。

(4) 反应热回收充分，蒸汽消耗低。反应热除用于加热入塔气和预热原料甲醇，还用于 DME 或甲醇再沸器加热，热量利用充分，降低蒸汽和冷却水消耗。

(5) 装置易于大型化。二甲醚生产装置的大型化，关键取决于 DME 反应器技术的大型化。我公司均温型反应器目前已投产最大规模为 ϕ 3000，在建最大为 ϕ 3200，分别用于压力 5.5~8.0MPa，温度 220~280℃ 的年产 20 万吨、30 万吨的甲醇装置上。二甲醚反应(即甲醇脱水)与甲醇合成反应相比，操作压力低、反应放热强度低，因而均温型反应器在二甲醚装置上更易于大型化。

林达公司已向数十家用户提供了 DME 技术咨询，具备 DME 装置设计、设备制造及安装调试的能力，可向用户提供“交钥匙”工程。目前，已有几家生产厂决定选用我公司 DME 技术及反应器。随着国家对 DME 相关优惠政策的出台，林达 DME 技术和反应器将得到市场更广泛的认可。