

林达气相脱水制二甲醚技术及反应器

杭州林达化工技术工程有限公司 冯再南 周传华 钟永芳

1、综述

二甲醚(DME)作为民用清洁燃料和潜在的车用发动机燃料，市场空间巨大，因此倍受国内外关注。二甲醚生产方法分为二类：

合成气一步法制 DME，是近几年世界上竞相开发的工艺路线，它以合成气为原料直接合成 DME，具有流程短、成本低、经济效益显著等特点。美国 APC、日本 NKK 公司自 20 世纪 90 年代初期开始研发，完成了工业试验，取得了长足进展。国内浙江大学于 90 年代末在湖北田力公司建成 1500t/a 工试装置，清华大学等于 2003 年在重庆 3000t/a 中试装置，大连物化所、山西煤化所、华东理工大学等也对此有所研究，但真正意义上的工业规模装置尚未见诸报导。

甲醇脱水制 DME 即二步法，早期采用甲醇与浓硫酸共混加热进行液相脱水的方法制取 DME，俗称液相法。由于此法腐蚀性强、污染较重，不符合国际和国内环保要求，因此该工艺已逐步被淘汰。1965 年美国 mobil 公司与意大利 DSSO 公司相继开发了甲醇气相脱水制取 DME 工艺，经过几十余年的不断改进和优化，该技术已趋于成熟，生产流程简单，如外购原料甲醇生产 DME，装置投资省、风险小，因而成为目前国内二甲醚的主要生产方法。

2、国内外甲醇脱水制 DME 技术现状

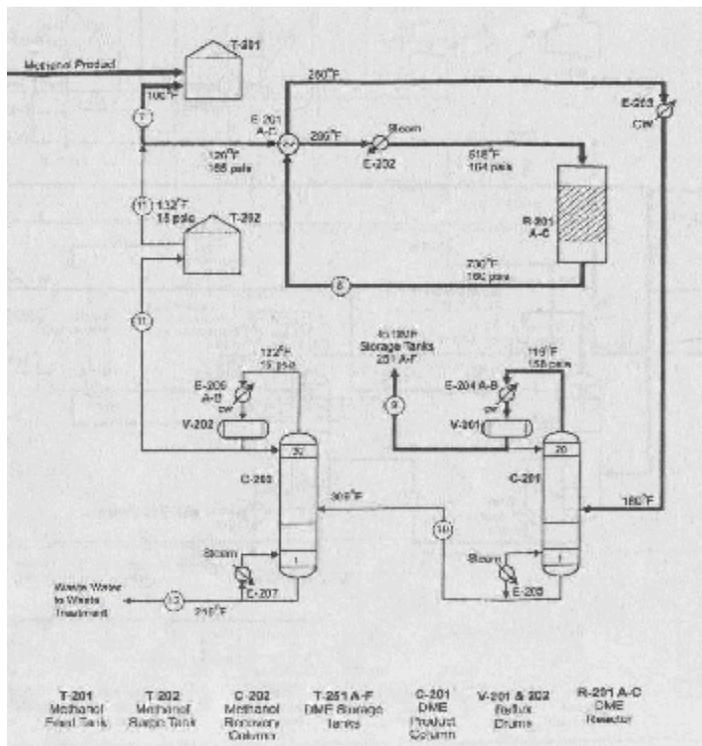
由于合成气一步法制 DME 在工程化、特别是大型化装置上应用还存在较多风险，因此当前情况下生产 DME 技术采用甲醇脱水法技术路线更加合适，国外有日本东洋工程公司(TEC)和美国杜邦等公司，国内经十来年的改进完善，工艺技术也已相当成熟。如单建 DME 装置，投资低，建设周期也短。国内外 DME 生产技术主要如下：

(1) 美国杜邦气相脱水法

流程如右所示。

杜邦公司技术采用绝热固定床脱水反应器，合成压力 1.13MPa，进出催化剂床层温度分别为 270℃、380℃，甲醇转化率 70%。DME 精馏和甲醇回收压力分别为：1 MPa、常压，回收后甲醇送至甲醇贮罐再循环利用。

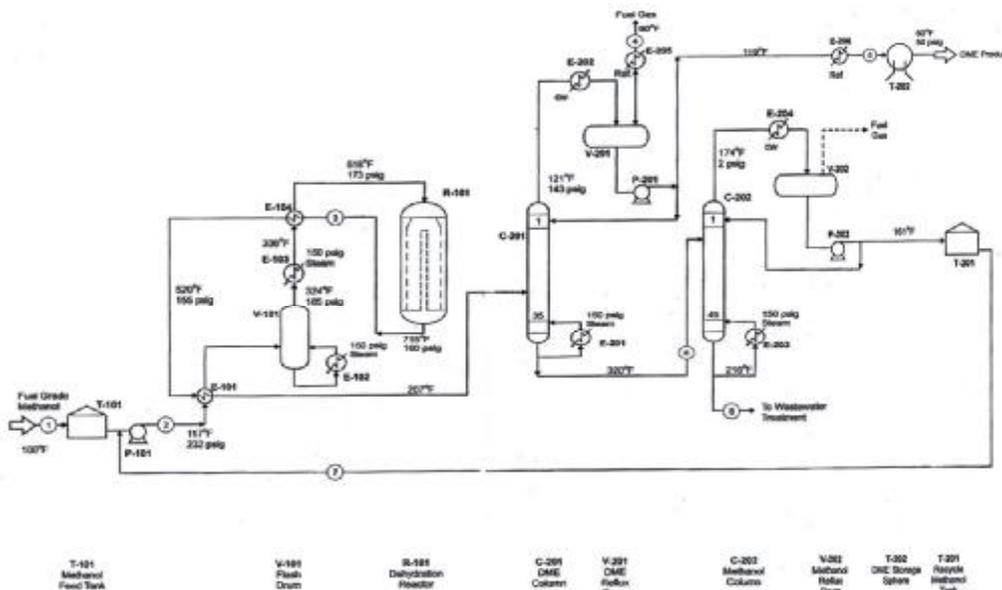
该技术生产流程较为典型。反应器采用固定床，温差大，甲醇转化率低、副产物生成多；反应热利用效率不高，反应物料进二甲醚精馏塔前的水冷器温度在 160℃ 以上，冷却水耗量大。反应器前气体加热器需中压过热蒸汽加热，蒸汽消耗高。



塔前的水冷器温度在 160℃ 以上，冷却水耗量大。反应器前气体加热器需中压过热蒸汽加热，蒸汽消耗高。

(2)日本东洋工程公司气相脱水法

流程如下：



TEC 公司在国内已有 10 万吨/年装置投运，生产规模为国内目前最大，反应器设 3~4 段绝热层，段间采用入塔气作为冷却介质换热，流程在热量平衡上已作了部分优化，但受反应器型式所限，反应热利用还不够充分。

(3) 复合酸脱水技术

对硫酸法工艺进行技术改进，在反应器中加入磷酸，改变反应器蒸发物料的相对组成，实现装置的连续生产，解决了反应器无机酸的排放问题。主要存在问题：产品纯度低，吨产品电耗高；设备材质要求高，投资大。反应器容积大，装置大型化难度大，1万吨装置反应器直径在4米以上。

(4)先进的甲醇气相脱水法

由国内西南化工研究设计院开发，也是国内最早开展 DME 生产技术研究的单位之一，其将 DME 流程中甲醇汽化和甲醇回收巧妙组合，可降低蒸汽和冷却水消耗，目前国内已有几套投运，但脱水反应器采用绝热或冷激式结构，甲醇转化率低，装置规模普遍较小，反应器大型化无实际经验。

3、林达 DME 技术

甲醇气相脱水法是目前国内外使用最多的 DME 工业生产方法，林达采取甲醇气相脱水法制备二甲醚，结合自身在反应器上的优势及特点，并通过流程优化，充分回收 DME 反应热，降低蒸汽等公用工程消耗，工艺流程：

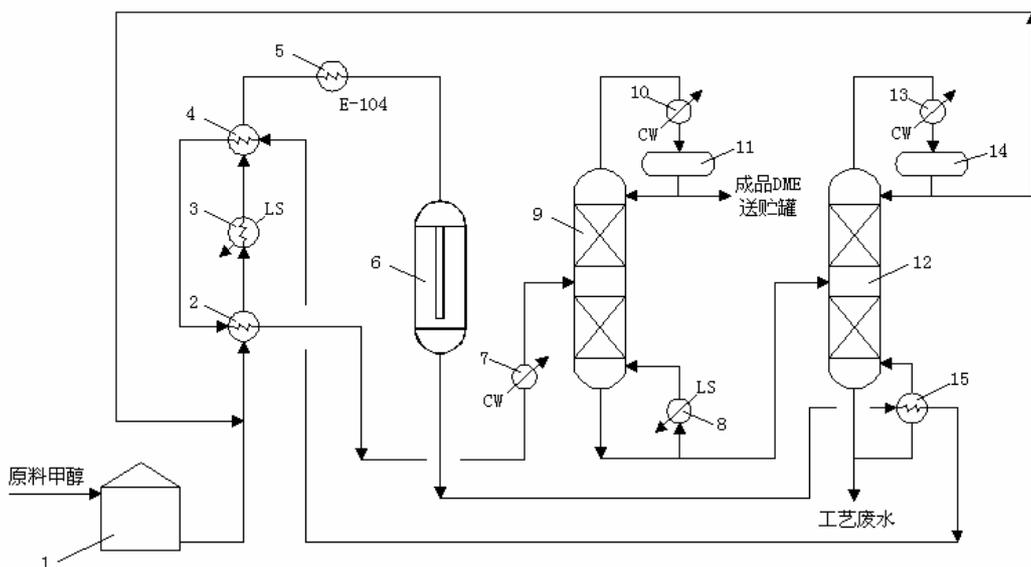


图 1.林达二甲醚工艺流程图

1-甲醇贮罐，2-甲醇预热器，3-蒸发器，4-气气换热器，5-开工电炉，6-DME 反应器，
7-粗 DME 冷凝器，8-DME 再沸器，9-DME 精馏塔，10-DME 冷凝器，11-DME 回流罐，
12-甲醇回收塔，13-甲醇冷凝器，14-甲醇回流罐，15-甲醇塔再沸器

技术特点:

(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。

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。

表 1 林达技术生产燃料级二甲醚吨产品消耗

序号	名称	规格	单位	消耗
1	甲醇	精甲醇	吨	1.42
2	水蒸汽	0.7MPa	吨	1.6
3	循环冷却水	≤32℃	吨	100
4	电	380/220V	kwh	~15

4、反应器技术

反应器是装置的核心, 气相脱水制 DME 反应器型式主要有: 绝热式、多段冷激式、段间换热式、管壳式和林达均温型。

甲醇脱水制 DME 是放热反应, 降低催化剂层温升、保持催化剂下层较低温度, 可提高甲醇脱水平衡转化率和反应出口 DME 浓度, 并有利于延长触媒使用寿命。催化剂

使用温度过高，不仅甲醇转化率低、催化剂空时产率低，而且还使副反应增加、原料甲醇消耗高，并加速催化剂结焦失活。

(1)绝热、段间换热或多段冷激反应器

绝热、段间换热或多段冷激式反应器，结构简单，催化剂内部不换热，存在催化剂层温差大，合成效率低，副产物高等问题。冷激气与反应气混合降温，稀释了 DME 浓度，仅部分气量通过全催化剂层，催化剂使用效率低，同等生产能力下催化剂用量大。此类反应器进口温度 260~270℃，有些厂催化剂底层初期温度就达 370℃以上，温度调节范围小，催化剂层极易超温，整体活性很难提高，催化剂使用寿命短。

(2) 管壳式反应器

结构类似于管壳式换热器，催化剂内部连续换热。在甲醇合成装置上应用效果明显，管内装催化剂，管外副产中压蒸汽，近似等温操作。甲醇脱水反应压力低，反应温度比甲醇合成反应高，管壳式 DME 采用导热油强制循环移出反应热，不能副产高品位蒸汽。导热油进行强制循环，不仅增加设备和运行费用，而且导热油在管外逆流换热很难实现催化剂层等温，反应效果虽比冷激和分段绝热反应好、但远不如其在甲醇合成装置上的使用效果。管壳式反应器仍存在催化剂装填量小、装卸困难、结构复杂等问题。

(3)林达均温型反应器

林达均温型反应器内部采取连续换热，具有与甲醇合成反应器相同特点：

- a.反应与移热结合，催化剂层温差小，空时产率高，催化剂用量小，使用寿命长。
- b.催化剂装在管外，装填系数大，同等生产能力设备规格小，投资省。
- c.反应器外壳、内件为分体结构，内件可单独更换，延长了外壳使用寿命。
- d.设备结构可靠，采用全自由伸缩复合密封，消除管子热应力。

另外，二甲醚装置大型化关键取决于 DME 反应器技术的大型化。均温型反应器目前已投产最大规模为 $\phi 3000$ ，在建最大为 $\phi 3200$ ，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。

5、结语

林达均温型反应器在甲醇合成装置已有上百套的工程业绩，近年来年产 20 万吨大

型甲醇反应器的成功投运，为 DME 反应器技术的开发及大型化奠定的坚实基础。均温型反应器技术达到国际先进水平，具有较强的市强竞争力。

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。