

# 林达均温低压甲醇合成技术

杭州林达化工技术工程有限公司 楼寿林 楼韧 徐荣良 于承阳

摘要：林达均温甲醇合成反应器已在中国 200 余套甲醇厂和合成氨厂的联醇装置中成功应用，2000 年林达均温低压甲醇合成技术在中国哈尔滨气化厂成功改造前俄罗斯进口甲醇装置，在不增加原料气量和进塔气量条件下增加甲醇产量 50%，2001 年又在该厂新建甲醇装置中实现直径 2 米甲醇塔年产甲醇 8 万吨。至今已有三套林达低压均温型甲醇合成塔成功投运，目前在建和列入设计方案的有年产 10 万吨到 60 万吨的多套装置。

Abstract: Linda methanol synthesize reactor with uniform temperature has already been applied to more than 200 sets of combined methanol synthesize equipments in China. In 2000, the technology of Linda methanol synthesis reactor with uniform temperature at low pressure successfully altered the old set of methanol synthesize equipment in Harbin Gasify Plant which imported from Russia. The yield increased 50% at the condition of no additional raw material gas. In 2001, a new set of methanol synthesis equipment with the ability of 80000 tpy which uses the technology of Linda methanol synthesis reactor again was put into product successfully. Up to now there were three sets of Linda methanol reactor at low pressure put into product successfully, and there are several sets of equipments with the ability from 100000 to 600000 tpy is in design and building.

现代甲醇合成装置技术主要有 ICI、Lurgi、Topsøe、三菱工艺等；甲醇合成反应器国外使用较多的主要是 ICI 和 Lurgi，国内使用较多的主要有管壳式和均温型，除此还有 TEC 的 MRF-2，而林达低压均温甲醇合成技术是具有我国自主知识产权的先进技术。在哈尔滨气化厂林达均温型改造国外进口装置冷激型，增加产量 50%，在新建甲醇装置中用直径 2 米均温塔超过年产 8 万吨。本文就林达均温和其他低压甲醇合成技术进行介绍和初步讨论。

## 一、林达低压甲醇合成情况和效果

### （一）林达低压均温甲醇合成工艺流程示意图见图 1：

即原料气与循环气汇合经气—气换热器 C02 加热到 130℃左右，进甲醇合成塔 D01 经合成反应，出塔气 240℃左右，经废热锅炉 C03 回收热量副产蒸汽，降温至 150℃左右；先后经换热器 C02 加热进塔气，降温至 70℃左右，经水冷器冷却到 25℃左右进 F01 甲醇分离器分离出甲醇，出醇分气体部分作驰放气，部分气经循环机再一次合成，在开车时用开电加热器加热入塔气，正常生产时用调节废热锅炉蒸汽压力和冷副线开启度方便地调节反应温度。

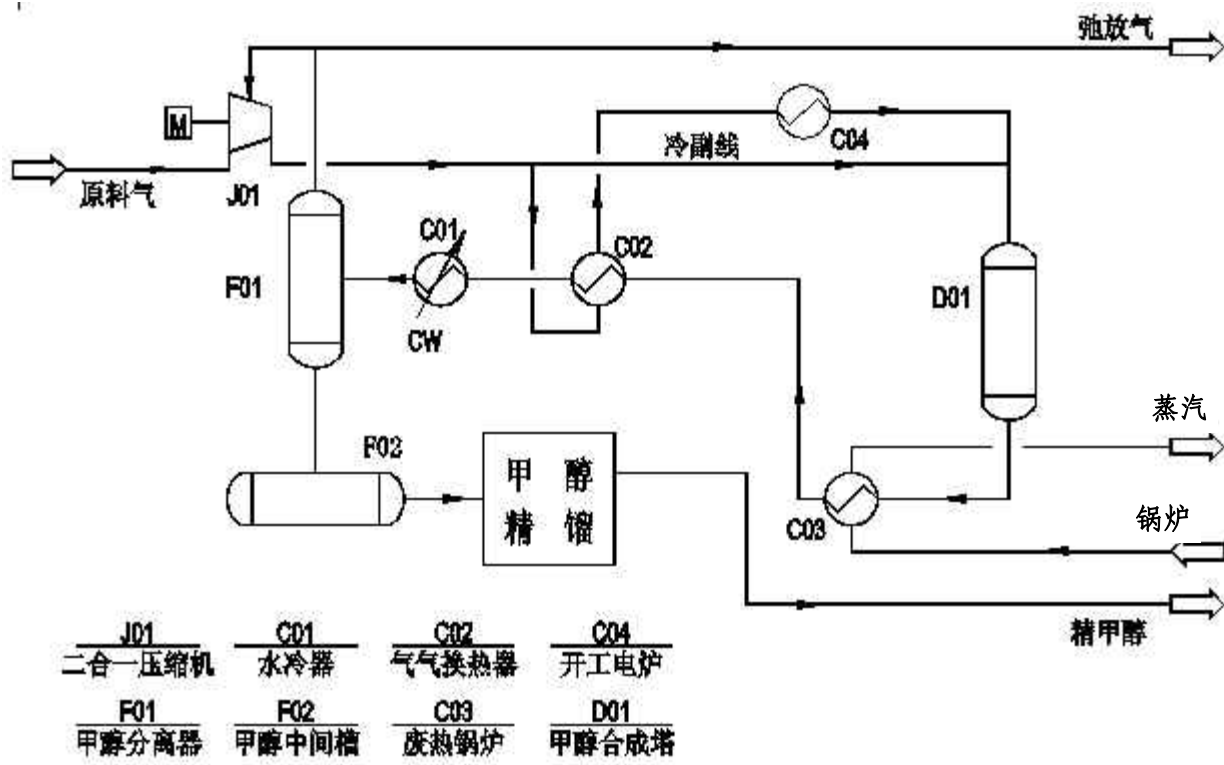


图 1 林达均温低压甲醇合成流程简图

### (二) 林达均温合成塔

林达均温塔结构见图 2：气体进塔后经分气管均匀分布进入冷管吸收管外触媒层反应热升温至 230℃左右，出冷管进冷管外触媒层反应，到底部出塔。

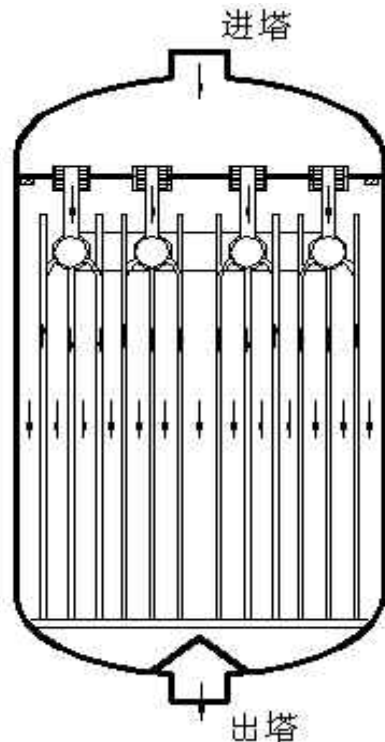


图 2 合成塔结构示意图

在甲醇合成反应中反应本身的强放热特性和甲醇铜基催化剂的耐热性差、使用温度范

围狭窄一直是一对突出的矛盾。在调研国内外现有甲醇合成塔结构型式和使用情况以及分析目前甲醇合成生产中的实际问题后，我们基于多年来在均温型甲醇合成塔上的开发应用经验，把研究工作的重点确定在进一步缩小触媒层温差实现全床层温度的均匀分布，并尽可能的增加触媒装填系数，并确保结构可靠性，为此开发设计为全新的低压甲醇合成塔合成塔。

为实现上述目标，达到工艺先进和结构的可靠性，我们在开发设计中采取了一系列的措施：

独特的冷管结构，全床层连续换热，管内冷气强化传热。

新型 U 型冷管结构的引入：过去的均温型甲醇塔采取的是上下环管的冷管连接方式，这样下环管上每根冷管都有一个焊接点，而下环管位于触媒层底部，一旦焊接点漏气，冷管内气体不经触媒层反应直接出塔，必然影响甲醇合成反应率和产量，为此我们采用了独特的 U 形管结构，它不同于以往曾经用于甲醇合成塔的 U 形管。我们经过计算得到，在低压甲醇合成的工艺条件下，采用这种 U 形管布置既能够得到合理的温度分布，又可以取消下部触媒层中的环管。在大塔径条件下，所需传热面积大，以  $\Phi 2000$  塔为例，冷管总数量超过一千根，取消下环管的意义在于取消了下部触媒层内冷管与环管的一千多个焊接节点，使得整个冷胆的焊接点数量仅为双环管结构的 1/3，不仅在合成塔的制作工艺上得到了大大简化，更重要的是达到了全触媒层内无焊接点，杜绝了触媒层中冷管内气体泄漏的可能性而增加了结构的可靠性。

a. 取消绝热触媒层，采用全床层连续换热的形式。

b. 采用管内冷气向并流换热移走热量，强化传热效果。均温型低压甲醇塔利用反应产生的热量加热入塔原料气，冷却反应气，既充分利用了反应热满足了气固相催化反应的自热要求，同时亦可称作是一种“自冷”的移热手段，符合节能理念，管内外气体的大温差、冷管分布的均匀性和合理性、向并流换热的连续性、整个触媒层内的高比冷面，都使得传热效果大大加强。计算机模拟结果中显示出床层轴向温差在  $10^{\circ}\text{C}$  左右，热点位置也很合理，这样使得触媒的利用率得以提高。在工艺上采用了冷副线和蒸汽压力两种方法调节温差，手段多样、灵活，操作简便。

c. 多层冷管胆束，结构可靠。

d. 在过去均温型甲醇塔的设计中，由于塔径小，多采用单层冷管胆，这次我们采用了多层冷管胆束结构，为制造大塔径，高比冷面、小床层温差创造了条件。

e. 结构改进：盖板与冷管胆的连接形式采取了新型的全自由伸缩复合结构，活动填料函密封，取消了焊接点，避免温度应力对冷管的损坏，从根本上消除泄漏隐患；顶部设置气体分布器，保证气体在径向范围内均匀分布，避免偏流；反应器底部设置顶杆式触媒自卸装置，更换触媒时无须吊装设备，操作简单省时。

f. 计算机模拟优化设计。

g. 相应开发了基于 WINDOWS 操作系统下的反应器设计工艺软件包----“REACTOR DESIGNER”，软件用“C++ BUILDER”编写，能够对不同压力等级下使用不同催化剂的均温型联醇塔、单醇塔、佳温型氨合成塔以及 ICI 冷激塔、LURGI 管壳式塔进行各种操作工况下的模拟计算并输出详尽的计算报告供设计人员分析调优。若是引入相应的动力学数据和物性数据，该软件同样可用作其他气固相催化反应器的设计计算。

### (三) 首台 JWΦ2000 塔使用效果

#### (1) 投运情况

1、升温还原：还原从 2000 年 5 月 9 日零时开始，到 5 月 12 日 16 时结束，共计 88 小时。还原工作十分顺利，其中前 26 小时从室温到 150℃，为用纯氮气升温出物理水阶段，共计出水 1035KG。然后补合成气达 H<sub>2</sub>0.2~0.5%，压力提到 0.8MPa，出水速率 70KG/H 左右，到第 70 小时，温度达到 195℃，H<sub>2</sub> 达 5%，出水速度降到 20KG/H，到 88 小时，温度 220℃，H<sub>2</sub> 提到 64%，出水 <20KG/H，共计出水 5073KG，占触媒总重 14.7%。

2、生产运行：低压甲醇塔于 5 月 12 日下午结束催化剂还原，补入合成气逐步提压转入生产，在原料气量~25000Nm<sup>3</sup>/H，入塔气量 150000Nm<sup>3</sup>/H，进塔气中 CO=4~6.5%，CO<sub>2</sub>=0.5~2%，CH<sub>4</sub>=35~40%，H<sub>2</sub>=55%左右，入塔气压力 4.8MPa，触媒层温度 235℃ 工况下，达到日产粗醇 200 吨，月产精甲醇 5600 多吨比改造前提高产量 50%，实际年生产能力超过 6 万吨，比合同所定改造要求超出 1 万吨。

3、温差、气耗、电耗：改造中采用了 DCS 控制，温度记录精度为小数点后 1 位，在催化剂升温还原中同平面温差和轴向温差基本上都在 2℃，在正常生产中同平面温差在 2℃内，轴向温差在 CO 含量低时在 5℃内，CO 较高时在 10℃左右，而改造前合成塔不仅轴向温度在 70℃多，同平面温差也有 20℃多。

按小时原料气 26000Nm<sup>3</sup>，用作煤气的吹除气 10000Nm<sup>3</sup>，时产精甲醇 7.5 吨，吨醇实际气耗 2133Nm<sup>3</sup>；

压缩机与循环机额定电压均为 6000V，压缩机电流不大于 200A，循环机电流不大于 100A，实际电耗压缩机 1200KW·h，循环机 600KW·h，共 1800KW·h。按时产精甲醇 7.5 吨计，吨醇合成实际电耗 240KW·h；

#### (2) 改造前后生产工艺指标比较(见表 1、2、3)

表 1 合成塔性能

	轴向温差	平面温差	压力降	空时产率	催化剂装填系数	催化剂用量和寿命
冷激式	~70℃	~23℃	0.36MPa	0.25	71.4%	20m <sup>3</sup> ~1 年
均温式	<10℃	<5℃	<0.2MPa	0.37	71.6%	20.3m <sup>3</sup> >1.5 年

表 2 合成回路参数

	原料气耗量	循环比	CO 总转化率 %	CO <sub>2</sub> 总转化率 %	反应热回收率 %

冷激式	4572Nm <sup>3</sup> /吨醇	4.83	87.64	73.08	75
均温式	3467Nm <sup>3</sup> /吨醇	4.80	94.17	98.2	75

表 3 消耗定额（吨精甲醇耗量）

	电(KW·h)	冷却水(t)	有效气体（CO、H <sub>2</sub> 、CO <sub>2</sub> ）(Nm <sup>3</sup> )
冷激式	356	27	2413
均温式	238	60	2285

以上数据可以看出，均温型与哈气化原进口冷激式合成塔比较，前者具有：

**a.** 工艺性能好，CO、CO<sub>2</sub>转化率高，吨甲醇原料气耗少，电耗低，能耗下降。

**b.** 塔结构合理，可以充分利用催化剂低温活性，轴径向温差小，空时产率高，催化剂使用寿命长。

**c.** 投资少，合成塔价格约 300 万元人民币，整个系统包括合成、精馏改造（ADV 微分浮阀塔盘）和 DCS 控制，总工程费用 980 万元，增加了 2 万 t 精醇产量，使产品成本明显下降。

鉴于压缩机能力的限制，催化剂的能力尚未得到充分的发挥。以上分析是在原料气中惰性气体含量较高的装置中进行。当原料气中惰性气体含量很少时以上数据值会相应改变，但两塔的操作工况不会改变。

#### （四）专家鉴定

2001 年 11 月浙江省科技厅组织专家对杭州林达公司研究开发的低压均温型甲醇合成反应器进行了技术成果鉴定。全国化工行业生产力促进中心、浙江大学、浙江工业大学、浙江石油化工设计院及哈尔滨气化厂的专家参加了会议。到会专家根据鉴定所提供的数据和用户代表的具体介绍，一致认为：“该项技术已达到国际先进水平”。具体有：

“该项技术属于该领域的技术创新，拥有自主知识产权（已获二项国家发明专利、一项美国专利和七项实用新型专利）。在技术开发过程中建立了低压甲醇合成反应器的成套工程设计、调优和控制工艺软件包，项目技术路线先进可靠，实现了固定床甲醇合成反应器床层径向和轴向温度均匀、温差小和触媒装填系数高的双重效果。触媒装填系数达 70%，且温度稳定，自热性好，操作方便，控制容易，触媒生产强度大，技术指标先进。设计合理，结构简单可靠，消除了触媒层漏气的可能，避免产生热应力，装卸催化剂方便，制造安装维修容易。实践证明该技术具有综合优势，达到了同类反应器的国际先进水平。”

“该技术已成功地应用于哈尔滨气化厂 4 万吨/年进口装置的改造，实现了在不增加触媒用量，不增加原料供气和进塔气能力的条件下，通过优化合成反应过程，提高合成率，增加产量 50%。”

“工厂运转的实践证明：可显著降低甲醇合成能耗、物耗，达到高效节能，实现了操作稳定、生产成本明显下降、经济效益良好；降低了城市煤气中的毒性组份 CO 含量，提

高了煤气的热值和质量，有利于环境保护和用户的安全。”

专家组建议，应重视该技术尽快实施成果转化，使之运用于年产 10 万吨以上等大规模的甲醇合成装置上，形成我国该类型反应器自己的甲醇合成的成套技术与装备参与国内外市场竞争，为发展我国甲醇事业创造更为有利的竞争条件。”

### （五）第二台 JWΦ2000（—2）低压均温型甲醇塔

哈尔滨气化厂在 2000 年成功用林达甲醇合成技术改造国外进口甲醇塔增产 50%后，又于 2001 年新建年产 8 万吨煤气联产甲醇装置。其中甲醇合成塔也是采用直径 2 米林达低压甲醇塔，设计要求在原料气量  $40000\text{Nm}^3/\text{h}$ ，CO 22%， $\text{CH}_4$  15%， $\text{H}_2$ ~63%工况下达到年产 8 万吨（班产 80 吨），这一项目已投资 6 千多万，时间仅半年多于 2001 年 10 月正式竣工投产。目前已连续运行一年多，厂方已对 JWΦ2000（—2）低压均温型甲醇塔考核、验收，确认“在原料气量  $36000\text{Nm}^3/\text{h}$ ，CO 17~19%， $\text{CH}_4$  15.5~16.5%， $\text{H}_2$ ~66%工况下达到班产精甲醇 80~82 吨”，创造了国内外在相同合成压力、相同塔径下甲醇合成反应器的高产水平，同时每吨甲醇副产 1Mpa 左右蒸汽 1 吨多。

一套年产 10 万吨级的甲醇合成装置，仅花 6000 多万人民币在不到一年时间内当年立项、当年建成、当年达产超过设计能力，这在国内外甲醇厂建设中是罕见的。例如早年我们从国外引进两套 10 万吨级进口装置建成多年尚在半负荷运行状态，哈气化这套 8 万吨装置如果采用管壳式，则塔径至少需 2.8 米，费用也将增加一倍。

## 二、林达均温甲醇合成技术加入国际甲醇合成技术竞争

林达均温型低压甲醇合成技术在哈气化成功应用，成为我国 10 万吨级以上大甲醇厂使用的一种新塔型，在引起了国内广泛关注的同时外也引起国外注目，也有国外公司提出林达均温合成技术的技术和设备出口。林达均温甲醇合成技术在国外主要专利的技术竞争中优劣如何，我们对此一些分析比较。

### （一）ICI 工艺

为分段绝热反应，段间用菱形分布器将冷激气喷入床层中间降温。优点是结构简单，易于大型化，因此仍是大型甲醇厂采用的一种主要塔型。缺点是绝热反应，催化剂床层温差大，冷激气喷入床层中间，合成效率低。我国国内川维和哈气化二套冷激式反应器已改造为间接换热。

近年来，在 ICI 的 Leading Concept Mathanol (LCM) 工艺中提出冷管合成塔，其主要结构是冷气进触煤层中的逆流冷管胆加热，出冷管后进触煤层反应。

### （二）Lurgi 工艺

采用列管式反应器，管内装催化剂，管间沸腾水移去反应热。Lurgi 反应器优点是催

化剂层温差小，合成效率比冷激型高，并可副产蒸汽，热量回收利用合理。因此成为我国低压甲醇合成中的主要塔型，管壳式反应器在需用中压蒸汽驱动压缩循环机工艺中认为是适合塔型。

### （三）三菱超转化率塔（SPC）

该甲醇塔可看作 Lurgi 管壳式改进型，其结构为双套管，触媒装在内外套管间，冷气通过冷套管与管外触媒层逆流换热，降低触媒层底部温度，提高甲醇合成率，管间为沸腾水，副产蒸汽。该塔的不足是结构复杂，冷管长达 15 米，在大型化中引起加工难度增加：每根内冷管用挠管接到内封头。

### （四）Linde 螺旋管反应器

使用螺旋管，用锅炉水移去管外催化剂层反应热。使用螺旋冷管比 Lurgi 直管较好解决热应力问题。但设备加工难度进一步增加。

### （五）日本东洋 NEC 公司 MRF 反应器

在我国川维使用，反应器床为双套管，与三菱 SPC 不同的是 MRF 管内是水，锅炉水用泵打入，由内管由下向上导入，然后经内外套管间向下流动吸收管外催化剂床层中的反应热，气体在催化剂层中呈径向流动。优点是合成塔阻力小。不足是催化剂层温差较大，影响催化剂使用寿命。

现对以上几种甲醇合成塔进行分析比较：

#### 1、工艺性能、使用效果

Lurgi 公司称 Lurgi 管壳式塔为等温型，称反应几乎在等温条件下进行；Lurgi 塔反应温差比 ICI 冷激塔要小得多，但 Lurgi 塔原设计触媒层即反应管内不设测温点，只是我国有的厂在原管壳式反应管中设了 3~5 个单点测温点，Lurgi 合成塔进出口设计温度为 225/255 即温差为 30℃，实际使用中在 40℃左右。从国内在触媒管内设测温点的管壳式塔触媒层实际测量，热点温度高于出口温度 5℃左右。

林达均温塔内设有三组共 21 个测温点，平均温差同平面在 5℃内，轴向 10℃左右，因此比 Lurgi 管壳式显著降低。由温度性能影响到甲醇合成中 CO 转化率和空时产率、触媒生产强度，在同样工艺条件，即合成压力、入塔气空速和组成相同条件下，林达均温塔也因此可比 Lurgi 管壳式提高。

#### 2、结构性能和投资大小

Lurgi 管壳式为管板与反应管固定焊接，为防止热应力而损坏，对设备材料加工焊接要求都很高，即使如此仍有因热应力而损坏；林达均温型采用自由伸缩复合内构件消除了热应力，确保内件不出现拉裂泄漏现象。由于冷管胆为活动装配，可单独更换，延长了内件寿命。Lurgi 管壳式触媒装在反应管内，反应器的触媒装填系数为 30~35%；SPC 亦为 35%，Linde 为 45%；均温型触媒装在管外，催化剂装填系数为 70~75%，比 Lurgi 高一倍；因此在达到同样能力工况下，林达均温型设备外形尺寸比 Lurgi 塔小得多，其投资也

只需其一半。林达均温甲醇反应器由于其同时具有催化剂生产强度大和高压空间利用率高的优势，且结构为多重套装，这在大型化装置中尤为重要，如年产 20 万吨管壳式反应器 5MPa 下塔径需 4 米，年产 30 万吨需 2 台，而均温塔只需塔径 3.8 米一台。

### 3、使用操作条件的适应性和热量利用情况

Lurgi 管壳式、Linde、SPC、MRF 等反应器锅炉水进反应器内，要求水质好，否则会影响传热使合成塔操作恶化；林达均温型废锅在塔外，水质好坏不影响合成塔安全运行。均温型流程与操作上与现有中小型合成塔操作相似，即使没有 DCS 装置也能通过冷副线和锅炉蒸汽压力方便调节温度。在热量利用上，Lurgi 管壳反应器等设计副产蒸汽压力为 4MPa，用于推动甲醇合成压缩机动力蒸汽，但要达到 4MPa 饱和蒸汽温度 250℃左右，催化剂温度需在 260℃左右，而目前国内外甲醇合成催化剂在 220~240℃低温范围内活性很好，国内管壳式甲醇塔大多反应温度在 250℃以下，产汽压力甚至不到 3MPa，难以作动力应用，只好降压作低压蒸汽使用。如需要提高到 4MPa 中压蒸汽，就必须提高反应温度，从而牺牲催化剂低温活性。林达低压均温甲醇塔副产蒸汽可供精馏等使用，产蒸汽量与管壳式一样，也可加热锅炉水到转化产高压蒸汽。下表为林达均温 JW 型甲醇合成反应器与国外同类反应器的比较表。

低压甲醇合成反应器比较简表

类型	JW	ICI 冷激	Lurgi 管壳	SPC	Linde 螺旋	MRF
触媒层温差	小	大	小	较小	小	大
触媒生产强度	大	小	大	大	大	大
高压空间利用系数	>70	>70	35	<35	46	50
投资	小	小	大	大	大	大
结构可靠性	好	好	欠佳	欠佳	较好	欠佳
大型化	易	易	难	难	难	难
回收热量、副产蒸汽	低压	无或低压	中压	中压	中压	中压
加工和建设周期	短	短	较长	较长	较长	较长

林达低压均温型甲醇合成塔是在积累了数百台中小型均温甲醇合成塔的基础上新开发出的一种塔型，目前已在哈尔滨气化厂、江苏武进化工厂共三套装置上分别使用了 1 年和两年多，为河南中原气化设计制造的年产 8 万吨低压甲醇合成反应器（直径 2 米）已经交付工厂使用。工厂使用表明具有温差小、结构简单、触媒装填量大、适应性大的优点，在燃料甲醇合成、醇醚燃料、二甲醚等强放热反应中均有广阔的应用前景。目前林达公司已建立起从技术开发、设计到制造加工、设备安装的完整体系。林达公司为中国多家设计院、规划院、工程公司配套设计的新建和改造年产 10 万吨、20 万吨、30 万吨、40 万吨和 60 万吨低压甲醇合成反应器，都已列入各个项目的可行性报告或初步设计中，其中有不增加原料天然气量情况下年产 10 万吨改造为 15 万吨，国外引进二手大型甲醇反应器的改造。



在今年九月，由中国国际工程咨询公司、国家化工行业生产力促进中心、中国石油和化工股份公司、中国石油和化工规划院、清华大学等单位的知名专家组成了专家组对在我国一项新型洁净能源化工项目进行的专家咨询评审会上，专家组对在以煤为气化原料建设年产60万吨的甲醇项目中，对甲醇合成建议采用国内绝热—管壳复合型合成塔（华东理工大学）和U型冷管均温型合成塔（林达公司）串联组合，形成具有我国自主知识产权的超大型甲醇合成装置。公司至今已拥有10余项已授权国内外专利，气—固相催化反应器专利技术数位于国内第一。公司不仅有着有力的软件研究开发能力，还包括有压力容器在内的设计能力。公司在诚信和相互尊重知识产权的基础上，与国内各主要研究设计单位、广大用户建立了良好的协作关系，为促进我国技术进步而共同努力。