

开发具有自主知识产权的大型甲醇合成反应器

国家发改委 [2006] 1350 号文件将甲醇年产规模定在 100 万吨以上为合适规模，从而促使我国甲醇生产装置向大型化发展，这样开发具有自主知识产权的大型甲醇合成反应器成为当务之急，在这种形势下我们更不能没有自主创新的技术，而让我国大甲醇装置都去采用进口技术。

杭州林达公司开发的 JW 低压甲醇合成技术已有 9 套装置成功投运，其中陕西渭化和内蒙天野集团均为年产廿万吨甲醇，已加工制造或正在加工尚待投产的还有大连大化集团年产 30 万吨装置。林达公司 JW 低压甲醇合成技术荣获 2004 年度国家科技发明二等奖，具有大型甲醇合成塔的良好基础。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，另外还为中国寰球等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很大的优势。

一、国外大甲醇技术分析

国外大甲醇技术主要有 Lurgi、ICI DAVY 二家，此外还有 TOPSΦE、Casale、TEC 的大甲醇方案，但未投产。

1、德国 Lurgi 甲醇塔是我国熟悉的管壳式反应器具有温差小、副产中压蒸汽、合成效率高的优点，但管壳式甲醇塔是立式轴向塔，催化剂只能装在反应器内，故装填系数只有 30%多，具有结构复杂庞大、阻力大、投资高。Lurgi 公司近年开发水冷一气冷联合甲醇反应器(见 CN97104816)，已建立 Atlas 日产 5000 吨大甲醇装置，共有 2 个并联管壳式反应器(直径 4.4 米共装 125M^3 催化剂)和一个串联的气冷反应器(直径 5.4 米共装 212M^3 催化剂)，共装催化剂 337M^3 。该方案采用多台合成塔解决大型化问题。存在的主要问题是：1) 设备

多且庞大，因管壳式催化剂装管内装填系数只有 35%左右；2) 合成塔阻力大，据 Lurgi 对国内年产 60 万吨方案有 5bar，为其它塔的数倍；3) 水冷和气冷合成塔温差大，有 40℃多，不利合成反应。

国内林达公司和华东理工大学合作对山西交城和河北新奥年产 60 万吨甲醇都做过水冷管壳—气冷联合反应器方案，其中均发现管壳式反应器阻力大，二者难以匹配的问题。

我国除引进 Lurgi 管壳式甲醇反应器外，国内有多家研究设计单位也提供设计管壳式甲醇塔，其中除与国外的管壳式相同外，不少管壳式图纸中在管壳式上部管板上设置 1 米左右高度的绝热层，故又称为绝热管壳式，这样除可避开 Lurgi 管壳技术知识产权外，优点是增加了催化剂装量，但由此因设置了上部绝热层，其位置又在反应速度最快、反应热最大的上部催化剂层中，因此显著增加了上部催化剂层的温差，从而违背了甲醇催化剂要求温差小，即 Lurgi 所称管壳反应器为等温反应的初衷。影响甲醇合成率和催化剂的使用寿命，同时因管板上装上厚厚一层催化剂，大幅提高管板使用温度，影响结构可靠性。管板壳体管子焊成一体对材料加工要求高，如河南某厂使用的三台管壳式甲醇塔全部出现裂纹和泄漏事故。管壳式甲醇塔特别在大型化中遇到难题，由于甲醇催化剂装在上下二块管块间的数千根直径 3~4cm 的反应管中，随着能力增加需数万根反应管，管板加大、加厚，而给制造加工带来难题，早期 Lurgi 用二台管壳式并联的方案，近年 Lurgi 感觉到管壳式存在的不足后，转而采用冷管式塔和管壳式塔相结合即水冷—气冷联合反应器方案，而将大部分催化剂装在气冷反应器中，克服管壳式反应器的不足，由此可见管壳式反应器不能在大甲醇装置中发挥优势。

2、英国 DAVY 公司已建特立尼达日产 5000 吨大甲醇装置，用立式管内水冷型径向塔，据称为单台合成塔，直径约 6 米，高约 30 米，内装催化剂 420M³。而 DAVY 为国内 60 万吨/年甲醇合成塔方案为直径 3 米和 4 米径向塔各一台串联共装 117M³ 催化剂，循环比 5.4。上述 DAVY 技术为管内水冷径向塔，催化剂装填系数大，解决大型化的问题，径向塔阻力小，主要问题是：1) 立式塔用单台塔催化剂床层高，触媒强度不够；2) 立式径向塔气体分布不易均匀，影响合成效率；3) 该水冷管结构布管数目受限制，移热有限，故采用 5MPa 的低压和较高的循环比 (>5)。

3、丹麦 TOPSΦE 径向塔，为采用多个径向塔（一般为 3 塔）串联塔间换热方案，优点是阻力小，缺点是绝热反应合成效率较低，TOPSΦE 至今尚无大甲醇的具体设计方案。TOPSΦE 做的一些项目中也采用管壳式甲醇反应器。

4、Casale 板式塔。近年 Casale 开发出用换热板代替换热管的板式甲醇合成塔，用换热板内冷气或锅炉水换热移走催化剂层反应热(见 CN1606469)，气冷式已在俄罗斯一套日产 320 吨甲醇装置上应用。该塔的特点在于用板状换热元件通过外壳装入合成塔以便大型化，问题是用水冷时，换热板内外压差高于 4MPa 时，在上部又有绝热催化剂床层联结于上下环管和支管的换热板埋填在催化剂床层中结构是否安全可靠。Casale 见 2005 年全国甲醇研讨会（广西桂林），用 43M³ 催化剂达到日产 357 吨精甲醇，比改造前冷激塔有明显增产效果，但与我公司在哈尔滨气体厂二台 JW 均温塔比：在同样合成压力和高惰性气浓度下，分别用国产催化剂为 20M³ 和 23M³ 下达到日产 192 吨和 240 吨，空时产率比 Casale 气冷高。Casale 板式塔也可用于副产蒸汽水冷塔，据介绍设计用于俄罗斯一家甲醇厂的新鲜气单程通过操作，该塔装 30M³ 催化剂在 80bar 合成压力下，将日产 840 吨甲醇，据资料该项目已于 2004 年 9 月安装完毕，但至今未见投运报导，我们分析由于是在 8MPa 高压和用新鲜气惰性气低、CO 高的条件下操作，因此这一产量是应该可以达到的。

5、日本 TEC 的 MRF 甲醇塔，日本东洋工程公司 MRF 甲醇塔用双管板双套管水冷移热，气体在管外催化床中径向流动，从第一台工业化装置投运至今 20 多年，共有年产 10 万吨级 3 套和最近年产 40 万吨一套投运。该塔径向流阻力小，用双套管结构可靠，但换热管面积小，催化剂床层温差大，工厂实际达 40℃ 多，温差大对催化剂要求耐热性好，副产物提高。TEC 声称该塔可以单台达日产 10000 吨，但按该塔结构则管板的厚度将厚得难以加工。

以上五种塔型是至今报导国外大甲醇的主要塔型。

二、林达大型高效低压甲醇合成技术

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、林达卧式管壳水冷甲醇合成塔的结构特点

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(即卧式)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) 首先合成塔催化剂装填系数大，从而有利于缩小合成塔尺寸，Lurgi 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，表现在：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；横向列管管数可比 DAVY 立式单管和东洋双套管换热面积大；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。TOPSΦE、DAVY 或 TEC 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，流通路程又短，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，流通路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，高出塔甲醇浓度副产蒸汽压力高，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 Lurgi、DAVY 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。

2、林达卧式管壳水冷甲醇塔合理性、可靠性分析

1) 采用管内热水强制循环、管外装填触媒的合成塔结构，ICI/DAVY.P.C.的 ILPM 在特立尼达 5400T/D 中采用，也为管内水、管外催化剂径向流。

2) 采用 U 形或分组水管排列，管子数量增加，比冷面积与 Lurgi 管壳式相当，反应热能及时移出，副产蒸汽品位高。

3) U 型管结构为列管换热器中常见型式，避免管子受热膨胀热应力而引起拉裂，结构比 Lurgi、DAVY 公司水冷反应器更可靠。

4) 凯洛格卧式塔在合成氨中已得到成功应用，通过床层上面设计两块平行的孔眼错开的多孔板使气体达到均匀分布。Casale 公司在俄罗斯陶里亚地 TOAZ 建成的 1350T/D 和目前在河南投产的 30 万吨/年甲醇装置也都采用了卧式甲醇反应器，其为段间换热的绝热反应器。卧式塔具有成功的使用基础。