

# 自主创新发展大型国产化甲醇合成和二甲醚技术

楼寿林 楼 韧 冯再南 钟永芳

(杭州林达化工技术工程有限公司)

## 一、发展中国大型醇醚合成技术的背景

### 1、世界甲醇生产走向大型化

世界甲醇生产走向大甲醇——Mega-methanol，甲醇用途和需求快速增加。甲醇替代石油化工原料，用作制烯烃(MTP、MTO)和制氢(MTH)，甲醇、二甲醚作清洁能源燃料，需求量巨大。国外单系列甲醇装置平均能力 50 万~80 万吨/年。拟建 5000 吨/日装置超过 10 套。

### 2、中国能源需求促进甲醇生产快速发展

缺油富煤是我国能源结构的特点。随着国民经济和汽车工业高速发展，我国石油供应缺口不断增加，近年原油和成品油净进口量超过国际公认能源供应安全底线，而且进口量还会越来越大。

石油替代已是我国基本国策，我国新的“能源中长期发展规划纲要”确定：“大力调整优化能源结构，坚持以煤炭为主体”。煤制甲醇、二甲醚作为替代车用燃料已是我国重要方向。

2004 年我国甲醇总产量达 441 万吨，比前一年增加 43%，同时还进口 136 万吨，大大超过国家十五规划中 2005 年预期需求 340 万吨。已有多套年产 160 万吨大甲醇的建设计划，现已在建加上拟建的总能力达 5000 万吨。甲醇生产的快速发展促使拟建装置大型化，以降低投资和运行成本。

### 3、中国建大甲醇的技术背景

中国甲醇市场的兴旺吸引国外各大公司和专利厂商进入中国介绍技术和商业情况或邀请我出国考察了解情况，加上通过各种信息渠道为我们了解掌握国外大型甲醇装置最新技术提供方便，但是在一些技术实质性问题和关键技术上，仍未说清。

Lurgi 公司 2004 年建成了 Atlas 的 5000 吨/日甲醇装置，Lurgi 上世纪用多台管壳并联作为大甲醇的方案，现改为水冷一气冷串联，采用一台气冷合成塔和二台并联管壳水冷反应串联的联合反应器。ICI 公司原用冷激塔，现已用冷管甲醇塔（TCC）建多套装置。DAVY 公司在特立尼达在建的 5400 吨/日甲醇装置，用一台冷管型气冷反应器和一台管内水冷径向反应器已于 2005 年建成投产。

这几套装置虽然可从多种渠道了解一些技术情况，但尚有一些技术参数及运行数据难以了解。

## 二、自主创新——发展我国大型醇醚合成技术的正确道路

温家宝总理指出“我们要引进和学习世界上先进的科技成果，但更重要的是要立足自主创新，真正的核心技术是买不来的”，要认真了解吸取和借鉴国外的最先进的甲醇合成及二甲醚技术和经验。我们欢迎国外公司来中国参加公平招投标竞争，但是我们更要立足于建立在自主知识产权和我国工程经验上的自主创新解决大型化甲醇合成技术。

国外专利商对大甲醇技术十分保密。例如前年在某国外公司召开的大甲醇技术介绍会上，对国内用户提出的大甲醇装置要用多少催化剂这类基本的问题也避而不答。即使那些有意采用该专利商技术的用户也未能解释清楚；又例如前年国内专门组团不远万里去考察大甲醇装置，考察团到厂门口却未能进厂门亲自观看装置的实际运行情况，而只能在围墙外面听之介绍。在一些国际招标项目的技术交流中，用户感到我们掌握的技术并不少，只不过我们的名气不如国外公司大，业绩不如国外公司多。但是国外的大甲醇也是从无到有，像 Lurgi 第一套大甲醇的联合反应器也没有同类型的小装置，国外某公司水冷塔至今也只得一套年产 8 万吨装置，而我们的业绩则比之多得多。

我们有理由相信，进入 21 世纪的我国自主创新能力比上世纪 70 年代大为提高，不必再走过去大化肥引进一套又一套的老路了。我们有能力通过采用国产技术和设备节省投资，加快建设进度，降低运行费用。我们应该有信心采用比现有国外公司更先进的甲醇合成技术（国际专利）建成世界一流的煤制甲醇的超大型甲醇厂，提高我国的国际竞争力。

## 三、林达国产化大型甲醇合成技术的进展

我国从过去的化工部到现在的中国石化协会都十分重视大型低压甲醇合成等技术的开发。石化协会生产力促进中心组织了华东理工大学、杭州林达公司等进行大型甲醇二甲醚技术开发；2005 年谭竹洲会长还为杭州林达公司题字“为发展大型甲醇合成技术而努力”。杭州林达公司曾获得均温型联醇塔国家科技进步三等奖，低压均温型甲醇合成塔还获得 2004 年国家发明二等奖。近年来林达公司每年为用户或设计研究单位提供几十项甲醇合成的技术方案，其中包括 20 万吨到百万吨级甲醇合成方案，多次参与大型甲醇合成装置的国际招投标，在多套大型甲醇装置中与国外专利商竞争，其中有的已获得成功。先后有内蒙天野 20 万吨甲醇装置成功投产；渭化 20 万吨甲醇塔也已装好催化剂即将投运；大连大化年产 30 万吨甲醇塔内件已完成加工；另有曲靖焦化、山西天浩等多套 10~20 万吨焦炉气制甲醇合成装置采用林达甲醇合成技术。

林达公司对甲醇二甲醚反应器进行了大量技术开发工作，已申请并获得了 16 项包括美国、俄罗斯等国内外专利，开发建立了包括冷激型、管壳型、气冷均温型和多种水冷反应器，以及水冷一气冷联合反应器模型，并掌握包括管壳式在内的结构设计技术。至今首台 JW 均

温低压甲醇合成塔已成功运行 6 年，第二台也达 5 年，全国首套焦炉气制甲醇装置——云南曲靖大为焦化厂也采用林达均温甲醇塔，年产 8 万吨的这套装置已成功投运一年多，目前将新上一套年产 20 万吨焦炉气制甲醇装置仍采用林达均温型塔。

内蒙天野年产 20 万吨甲醇装置于 2005 年 12 月成功投运。该装置采用直径 3 米甲醇合成塔，内装催化剂 47m<sup>3</sup>，在塔内设置 4 组 28 个测温点，全面监视催化剂床层温度情况。附表 1、2、3 分别为  $\phi$ 3 米均温型低压甲醇塔升温还原和投运初期的温度分布等数据记录。由于受原料天然气影响，目前尚未达满负荷运转。从甲醇塔开车投产及运行情况看出：①催化剂升温还原温差小，几乎为等温还原，出水均匀平稳；②投运后，热点温度在 230℃就能稳定操作，CO 转化率高；③合成塔装填系数大，同等生产能力管壳式塔需 4 米。内蒙天野投运的甲醇合成塔为林达首套大型化甲醇塔，在生产过程中显示出触媒层温差小、操作控制容易、生产弹性较大等特点，充分证明了林达大型甲醇合成塔具有较强的技术水平。内蒙天野投产后先后有多家用户和设计单位去现场考察，考察中对在线运行数据通过 DCS 计算机屏幕全面了解，这种实事求是的态度得到有关方面的好评。

**表 1 升温还原过程触媒层温度分布数据**

时 间	触媒层温度/℃						
	1	2	3	4	5	6	7
12.5 07:00	170.5	172.2	173	172.3	172.9	173.2	176.3
	不准	173.2	173.9	174.4	173.5	173.6	215.5
	171	173.8	174.5	173.9	174.4	175.3	175.8
	172.2	175.1	174.7	178.2	175.5	175.2	176.1
12.6 07:00	220.6	219.6	224.9	224	224.9	224.1	192.9
	224.4	227.5	228.1	228.3	227.2	228.9	258.6
	223.8	227.1	229	228.2	229.5	228.6	228.6
	225.2	229	228.9	229.6	229.8	229.8	230.8

**表 2 甲醇合成触媒升温还原数据摘录**

时 间	塔入口压力/MPa	塔入口温度/℃	塔出口温度/℃	热点温度/℃	H <sub>2</sub> 含量/%		小时出水量 Kg/h
					塔入口	塔出口	
12.3 01:00	1.46	153.2	147.0	149.0	0.26	0.016	94
12.4 17:00	1.41	169.1	171.5	174.8	0.36	0	141
12.5 08:00	1.40	179.1	182.7	178.5	0.45	0	188
12.5 18:00	1.40	212.6	203.3	205.7	3.95	3.94	117.5
12.6 07:00	1.31	231.9	228.4	230.9	13.13	12.66	23.5

表 3 内蒙天野  $\phi 3000$  甲醇合成生产数据摘录

时间	触媒层温度/℃							塔入口温 度	塔出口温 度	塔入口压 力 Mpa	塔压差 /Mpa	入塔气 量/Nm <sup>3</sup>	粗甲 醇产 量 t/h
	1	2	3	4	5	6	7						
5:00	224	225	223	220	216	213	213	153.8	215.6	5.29	0.1001	360317	29.17
	227	227	231	228	223	219	246						
	224	223	228	221	224	222	217						
	225	228	229	215	222	217	224						
11:00	222	223	222	222	218	214	212	150.9	213.9	5.281	0.098	360129	33
	226	225	230	227	222	218	242						
	223	221	226	219	223	221	216						
	224	226	227	214	220	216	223						
13:00	223	224	223	222	218	215	212	152.6	214.2	5.27	0.096	358628	34.3
	227	226	230	228	222	218	235						
	223	222	227	228	224	229	217						
	225	220	221	214	224	216	223						
17:00	222	222	221	221	217	214	210	152.4	215	5.27	0.098	360728	31.03
	225	224	229	227	221	218	243						
	222	221	225	218	223	220	216						
	224	226	226	213	220	216	222						
19:00	224	225	224	223	219	215	212	152	215.3	5.288	0.1	362541	30.6
	227	227	231	229	223	219	245						
	224	223	229	221	224	222	218						
	225	228	229	215	222	217	225						

对前述气冷均温型甲醇塔，结构上不断完善改进，在工艺性能、催化剂床层温差上优于国外同类冷管塔，因其催化剂装填系数大，反应器尺寸小，投资仅为管壳式一半，受到用户欢迎。

除气冷外，林达公司还成功开发了多种水冷、水冷—气冷联合反应器和新型管壳式甲醇反应器，后者不仅副产中压蒸汽，且循环比低，出塔甲醇浓度高，副产蒸汽量大，甲醇合成设备和管道减少，投资省；几种水冷甲醇塔已分别为多个甲醇项目方案或设计选用，近期将加快进度，不久将投产应用。

林达开发的百万吨级大型甲醇合成技术，引起了国内多家拟建大型甲醇装置业主的重视，先后有多批用户来公司考察交流，并为其提供技术方案。有关专家认为新开发技术对大甲醇具有很大优势，盼望早日在工程上得以应用。下面将林达大型化甲醇方案附录于后。

#### 四、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。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  $\gamma$ -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甲醇回收塔。

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，并已成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。

附录：林达大型化甲醇方案

### 3000~7500T/D 大甲醇技术方案

提供 6 种可供选择方案。

#### 方案一：JW 气冷均温型甲醇塔

技术来源：发明专利——一种低温差放热气固相催化方法及反应器，获 2004 年国家技术发明二等奖。

结构特点：冷管气冷全床层向并流连续换热，可用轴向，也可用径向。径向增加高径比，塔压降减小。

优点：①温差小，与 ICI 的冷管塔(TCC)相比，JW 采用 U 型冷管或上行冷管和下行冷管全床层连续移热，轴向温差小，克服 ICI 的 TCC 单管逆流床层上下温差大、底部有绝热层的缺点；②可采用径向，径向温差也小；③管内外压差小；④装卸触媒容易，上部自由伸缩结构可靠；⑤内件化整为零，解决大塔制造难题。

采用基础：①已成功投运 7 套，已成功加工 20 万吨/年  $\Phi 3000$  塔 2 套；②国外 ICI、DAVY 在 LPM 甲醇技术有 TCC 即气冷替代过去冷激塔有 6 套，生产能力 2000 吨/日成功投运，催化剂生产强度比 ICI 冷激塔提高 1/3 多，冷管塔最大生产能力可达 3000T/日。

#### 方案二：管内水冷副产蒸汽低压甲醇塔

技术来源：林达专利——内部换热催化反应器。

技术特点：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。

优点：①塔内催化剂层水冷，温差小；②催化剂装管外，装填系数大，反应器尺寸小；③可采用低循环比，减小合成设备投资和动力消耗；④现有采用管壳式流程及配套设备一样。

可靠性基础：①本技术中一个技术关键问题是解决换热管热膨胀温度应力问题，DAVY.P.C. 在 ILPM 中采用，在特立尼达的 5400T/D 装置采用管内水冷，结构为管内水管是上下环管，ICI 的一个方案采用带膨胀圈浮头结构，解决列管膨胀问题，现林达专利采用活动结构解决换热水管热膨胀问题，我们对这种结构已有丰富的经验；②林达已完成水冷反应器高压密封结构性能试验，在 12MPa 压差下安全可靠；③从 DAVY 结构图看，水冷管胆为一个整体，林达专利水管冷胆化整为零，解决制造加工难题。

#### 方案三：气冷—水冷管壳式联合反应器

技术来源：林达授权专利——内部换热催化反应器和 PCT 国际申请专利。

技术特点：气冷—管壳串联，气冷合成塔上部引气管采用填料函活动密封。

优点：①反应温度前塔水冷高、后塔气冷低，提高了出塔甲醇浓度；②比 Lurgi 管壳塔节省气气换热器，设备投资降低。

在 Lurgi 关于联合反应器介绍中，水冷管壳式结构清楚，但气冷反应器结构不清楚。林达专利中运用自己成功的经验和技能，采用填料函结构，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。

可靠性基础：管壳水冷在国内有成熟经验，联合反应器有 Lurgi 在 Atlas 成功实践，气冷采用林达均温气冷有成功经验，数学模型开发设计已完成，为山西交城（60 万吨/年）等做过多个方案，并已于 2004 年 3 月通过专家评审。该方案要求甲醇催化剂温区要宽，可以用国产催化剂或国外二种打算。

#### 方案四：气冷—水冷（管内水）联合反应器

技术来源：林达授权专利和 PCT 国际申请专利。

技术特点：用管内水冷代替方案三中的管壳式，水冷塔可用轴向，也可用径向，径向可降阻力。

优点：用管内水冷代替管壳反应器，与 Lurgi 联合反应器比可减小一台反应器，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。

可靠性：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。

#### 方案五：气冷—水冷串联合反应器

技术来源：林达国际申请专利——“一种优化气固相催化反应方法及设备”。

技术特点：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，比 Lurgi 联合反应器二进二出流程简单，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。

采用基础：DAVY 用于特大型甲醇厂方案，已在建特立尼达 5400 吨/日厂，采用先气冷后水冷。DAVY 技术中气冷用逆流冷管塔，上部温度不易控制。林达公司采用并流和逆流结合，对控制温度比逆流塔好。

## 方案六：林达新型管壳水冷合成塔

技术来源：林达申请专利。

技术特征：有多种结构可选择。锅炉水在水管内强制循环，吸收管外反应热，合成气由上部进行催化剂层反应，反应气由底部出塔。反应气由上而下呈径向流动。触媒从上部分多孔装入，触媒可自卸。

优点：①移热能力大，催化剂层温差小，均温，提高催化剂效率，催化剂使用温区范围；②循环比可降低到 2 左右，减小合成回路设备管道，降低电耗；③可提高长径比，减小塔径，便于运输，可提高单台能力可至 10000 吨/日，超大甲醇塔；④横向流降低阻力。

与 TEC 公司 MRF 比较。

- 1、结构简单可靠，MRF 为双管板双套管，本方案用单管板单管。
- 2、比传热面高、气体流通较长，温差小，催化剂效率高。
- 3、装填催化剂方便。

国产化大甲醇技术方案汇总表

方案序号	1	2	3	4	5	6
名称	JW 气冷塔	管内水冷副产蒸汽	气冷—水冷管壳式联合	气冷—水冷（管内水）联合	气冷—水冷水管联合	新型管壳水冷
反应热方式	气冷	水冷	气冷+水冷	气冷+水冷	气冷+水冷	水冷
合成塔数	1	1	3	2	2	1
气体流向	轴或径	轴或径	二轴	轴—径	轴+径	径
管内	气	水	水壳程	水	水	水
前后塔组合方式			进气冷—水冷—气冷出	进气冷—水冷—气冷出	气冷进水冷出	单塔
循环比	5	2~3	2	2	2	2~3
塔阻力	小	小	较大	较小	较小	最小
专利技术来源	低温差	内部换热	气冷塔用内部换热	内部换热	WO 03/055586 优化	
国外相近类型	ICI TCC	ICI ILPM	Lurgi CCM		DAVY LCM	TEC RMF
适用项目	冷激塔扩能改造或新建大型	新建大型	管壳塔扩产改造	冷激塔扩产改造或新建大型	冷激塔扩产改造或新建大型	大型、特大型

采用以上大甲醇合成技术方案可解决 Lurgi 管壳式反应器用于大甲醇需用多台甲醇塔的问题。今年来我们已为多家用户做过年产 60 万吨至年产百万吨以上的技术方案，并已完成上述各方案中反应器及组合反应器的数学模型开发，同时与具有大型设备制造业绩和能力的工厂签订合作协议。