

大型气-固相催化二甲醚反应器

杭州林达化工技术工程有限公司

一. 我国具有开发设计制造大型二甲醚反应器的条件

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 的报导和年产百万吨的设计技术。我国由于石油的大量缺口和煤化工的快速发展,各地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,林达均温低压合成塔,发明专利名称"一种低温差放热气-固相催化反应器"已获中国专利并申请了国际专利,包括欧洲、俄罗斯专利,并已通过国际初步审查。该反应器已成功用于国内六套低压甲醇装置,并将用于陕西渭化和内蒙天野年产 20 万吨直径 3 米大型低压甲醇装置。山西交城年产 60 万吨甲醇装置也已通过专家评审,目前已解决了直径 4 米以上大型合成反应器制造加工技术问题,这就为承担设计制造大型 DME 反应器奠定了基础。

二. 气-固相固定床大型 DME 反应器的开发

由 H_2 、 CO 、 CO_2 作原料制 DME 的方法有一步法即水煤气直接合成 DME,和二步法即先合成甲醇,再由甲醇脱水制二甲醚的二种方法,采用的反应器有气相固定床和浆态三相床,一步法三相床合成 DME 具有反应温度均匀的优点,作为发展方向,国内外均在积极研究,但仍有一系列技术问题(如催化剂等)需要解决,甲醇脱水制二甲醚亦有气相固定床和液相脱水法,后者引人关注的是要完全解决环境污染问题。而气相固定床是目前发展大型二甲醚生产装置的可取方法,国外年产百万吨 DME 的技术方案,一步法合成 DME 为三台内径 15 呎高 30 呎的固定床绝热反应器,内装 Cu-Zn 氧化物和 γ -氧化铝混合催化剂,反应器之间用加压水回收热量进一步水冷冷却气体,循环比为 2,在 4.2Mpa 下合成,进塔温度 240℃出反应器温度 290℃,另外还有两个甲醇脱水制二甲醚反应器(MTD),在 1Mpa 下进反应器温度 250℃出塔 370℃。该技术采用绝热反应器,虽可用于大型 DME 装置,但催化剂用量和设备投资很大。

一步法生成 DME 具有生成的甲醇脱水成 DME,打破了单产甲醇的热力学平衡,故提高了反应速度和转化率,主要问题是一步法中反应热很大,用浆态床可移走热量,但尚需解决一系列技术问题,用绝热固定床不仅触媒量大,且操作不当易使触媒过热失活。近来 Lurgi 公司分析比较一步法和二步法制 DME 的优缺点中提出,一步法甲醇脱水生成 DME 同时生成水蒸汽,增加了 CO 的变换反应,变换反应生成的 CO_2 与 H_2 生成甲醇的反应速度低于 $CO+H_2$,因此合成气品质下降,结果增加了合成催化剂量和循环量。另外一步法采用双功能催化剂需按甲醇触媒要求控制较低反应温度,而二步法可分别按甲醇合成和甲醇脱水制二甲醚控制不同反应压力和温度,优化反应条件。Lurgi 比较了日产 5000 吨装置能力的二种方法的经济型,得出二步法的每吨成本可由原法的 108 美元降到 79 美元。二步法中甲醇合成我公司已经有低压均温型甲醇塔的多台成功基础。二步法甲醇脱水制二甲醚可采用以下三种反应器:

1. 绝热反应器,我国现有几套年产几千吨装置采用绝热反应器或分段绝热反应段间冷激的反应器。
2. 用管壳式的油冷反应器。
3. 气冷均温型反应器。

现以年产 60 万吨 DME 为例对这三种反应器进行比较:

(一) 计算条件

1. 产量 60 万吨/年,年工作 8000 小时,折 100%DME 75 吨/小时;
2. 触媒选用西南院 CM-3-1 甲醇脱水制二甲醚催化剂;
3. 操作压力 1.0Mpa(G);

(二) 计算结果

1. 均温型 DME 反应器:内径 3.6m,床高 7 米,催化剂装量 $65m^3$ 。

甲醇原料气量 4048Kmol/h, 进塔温度~170℃, 经塔内冷管加热到~330℃进床层反应, 出反应器温度 310℃左右, 反应器出口 DME 含量 40.54% (mol), DME 产量 75.6 吨/时, 达年产 60 万吨能力, 甲醇转化率 81.1%。

2. 管壳式 MDE 反应器

管壳式脱水反应器同样条件下催化剂用量 65m³, 内径需增加至 4.6m, 甲醇原料气进塔温度 220℃左右, 出塔~320℃, 管间热载体为导热油, 温度 310℃, DME 产量 75 吨/h 左右。

3. 绝热型 MTD 反应器

在原料气量相同条件下, 用 CM-3-1 催化剂, 活性系数取相同值, 达到同样产量需催化剂 101m³, 反应器直径 4.4m, 气体进塔温度 235℃, 出塔 360℃, 甲醇转化率 80.2%。

在 1Mpa 操作压力, 原料气量 4048kmol/h, 达到年产 60 万吨 DME 的不同类型的 MTD 反应器比较如下:

型式	催化剂用量 m ³	床高 7 米时反应器直径 m
绝热式	101	4.4
管壳式	65	4.6
均温型	65	3.6

(三) 计算说明与分析

1. 以上计算过程中均采用西南院 CM-3-1 型触媒, 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。

2. MTD 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 320℃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。

3. 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, 提高生产强度, 又可缩小外形尺寸, 减小设备投资。

国内某厂年产 1 万吨甲醇脱水制二甲醚反应器用国外公司的气-气换热冷管反应器, 林达均温型反应器具有我国自主知识产权, 并已在大型甲醇装置上打下良好基础, 完全可以为大型 DME 生产装置提供技术先进的反应器技术。