

# 自主创新，开发有自主知识产权的甲醇制二甲醚技术

杭州林达化工技术工程有限公司

根据国家发展改革委员会于 2006 年 7 月 7 日发布的“关于加强煤化工项目建设管理促进产业健康发展的通知”一文中指出：以民用燃料和油品市场为导向，支持有条件的地区，采用先进煤气化技术和二步法二甲醚合成技术，建设大型甲醇和二甲醚生产基地，认真做好新型民用燃料和车用燃料使用试验和示范工作。这为大力发展二甲醚产业指明了方向。下面重点介绍林达公司自主创新开发二甲醚合成技术等方面的最新进展。

## 一、林达气相脱水制二甲醚技术及反应器

### (一) 二甲醚生产方法概述

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。

### (二) 国内外甲醇脱水制二甲醚技术现状

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，

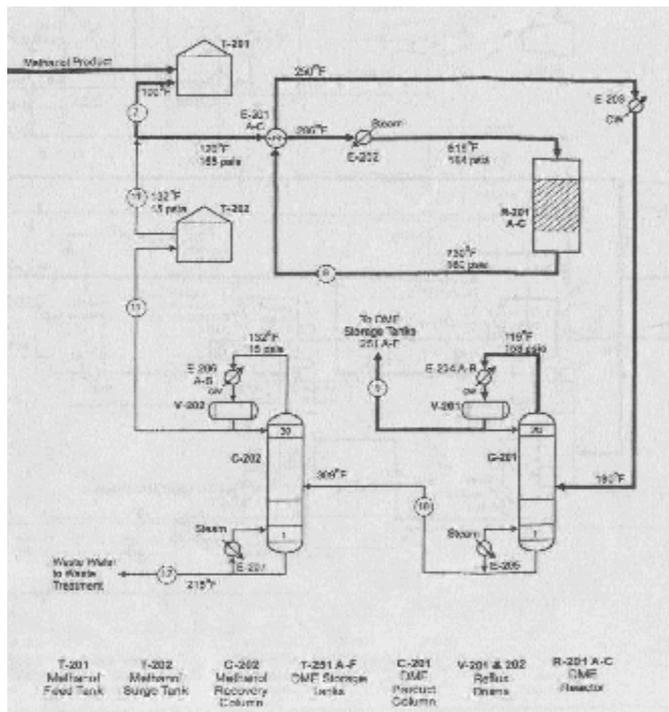
因此当前情况下生产 DME 技术采用甲醇脱水法技术路线更加合适，国外有日本东洋工程公司(TEC)和美国杜邦等公司，国内经十来年的改进完善，工艺技术也已相当成熟。如单建 DME 装置，投资低，建设周期也短。国内外 DME 生产技术主要如下：

### 1、美国杜邦气相脱水法

流程如右所示。

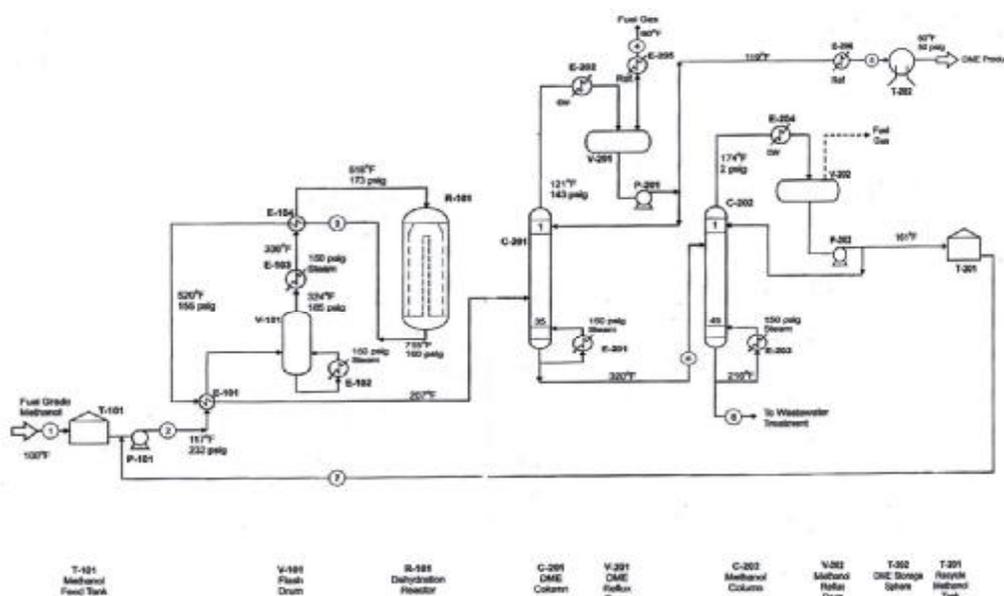
杜邦公司技术采用绝热固定床脱水反应器，合成压力 1.13MPa，进出催化剂床层温度分别为 270℃、380℃，甲醇转化率 70%。DME 精馏和甲醇回收压力分别为：1MPa、常压，回收后甲醇送至甲醇贮罐再循环利用。

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。



### 2、日本东洋工程公司气相脱水法

流程如下所示。



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。

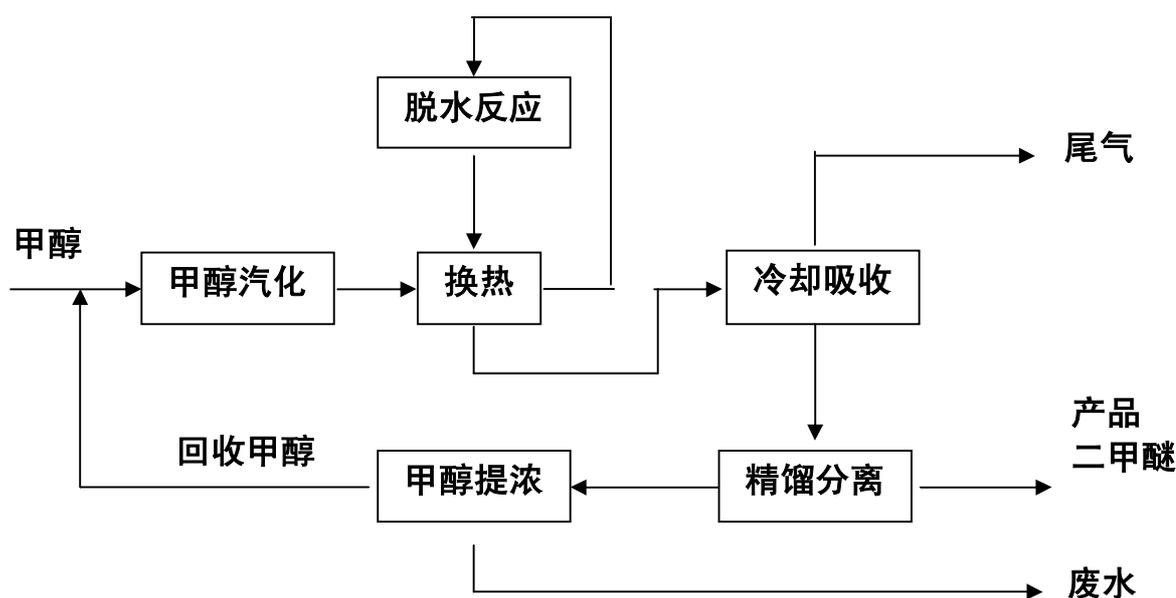
### 3、复合酸脱水技术

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

甲醇气相催化剂脱水法是目前国内外使用最多的二甲醚工业生产方法。国外有丹麦 Topsøe、日本 TEC、德国联合莱茵褐煤公司。国内拥有该技术主要有西南化工研究院、山西煤化所、上海石油科学研究院等。其中西南化工研究院是国内最早开展 DME 生产技术研究单位之一,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。

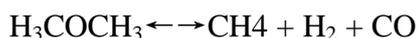
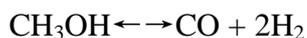
典型的甲醇气相法流程如下所示:



催化剂为 ZSM 分子筛、磷酸铝或  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。甲醇脱水反应式为:



主要副反应:



反应条件为 0.5~1.5MPa、230~400℃。甲醇经汽化在换热器中与反应器出来的反应产物换热后,进入反应器中进行气相催化脱水反应,反应产物经换热后用循环水冷却冷凝。反应器结构形式有绝热式固定床、换热式固定床、多段冷激式固定床和等温管式固定床等。冷却冷凝后的物料在粗甲醚中间罐进行气液分离。气相为副反应产生的不凝气和二甲醚、甲醇蒸汽,送洗涤塔用甲醇或甲醇-水溶液吸收,回收其中的二甲醚。吸收液返回粗甲醚中间罐,未吸收不凝气送出装置。

粗甲醚中间罐的粗二甲醚在精馏塔中进行二甲醚分离,从精馏塔顶出来的二甲醚蒸汽经精馏塔冷凝器冷凝后一部分回流入塔,一部分作为产品送产品贮罐。

二甲醚精馏塔釜得到的甲醇-水溶液则送甲醇提浓塔回收甲醇,提浓后的甲醇返回系统作为反应原料,从甲醇提浓塔塔釜排出含醇废水。

### (三) 林达二甲醚技术

林达公司利用自身在反应器上的开发优势,成功开发了气固相甲醇脱水制二甲醚反应器,拥有相关专利共 7 项,其中已授权专利 5 项,另 2 项专利正在申请中(详见表 1)。

表 1 林达二甲醚申请和授权专利情况

序号	专利名称	授权情况
1	一种醇醚合成改进工艺及其合成反应器	发明专利授权
2	一种低温差放热气—固相催化反应器	发明专利授权 (中国、俄罗斯)
3	内部换热催化反应方法及设备	发明专利授权
4	改进均温型气固相催化反应器	实用新型专利授权
5	一种换热反应设备	实用新型专利授权
6	生产燃料级二甲醚的方法和设备	申请专利
7	一种用甲醇生产二甲醚的设备和方法	申请专利

林达二甲醚技术采用气相脱水法流程，并通过模拟软件进行流程优化，充分回收 DME 反应热，降低蒸汽等公用工程消耗，工艺流程如下所示：

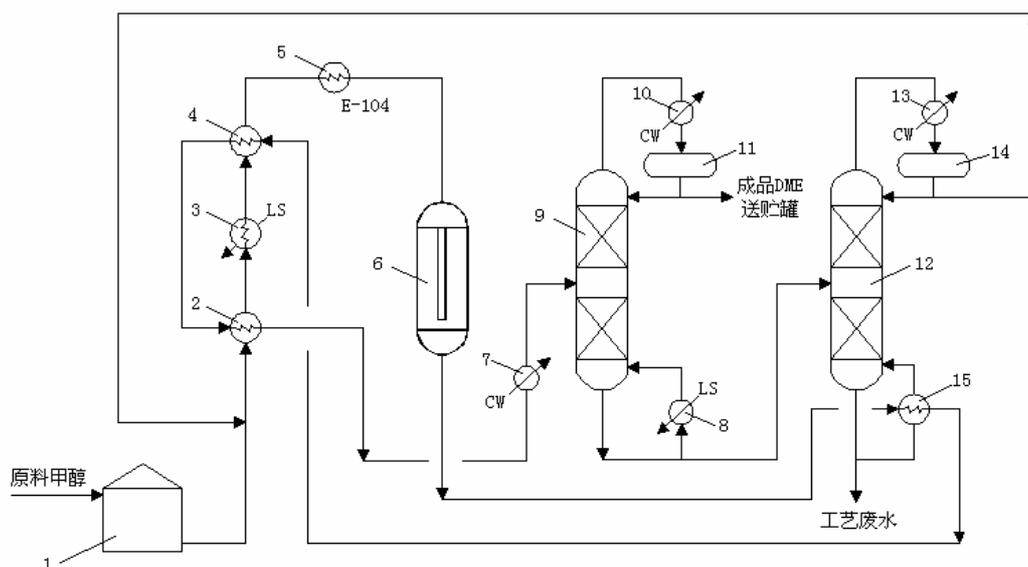


图 1.林达二甲醚工艺流程图

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 $\sim 170^{\circ}\text{C}$ ，比冷激、绝热型反应器要低的多，而反应器出口温度在  $300^{\circ}\text{C}$  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  $0.7\text{MPa}$  蒸汽加热即可，DME 装置无需  $1.0\text{MPa}$  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 2 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	1.5
3	循环冷却水	≤32℃	吨	100
4	电	380/220V	kwh	~10

#### (四) 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(具体技术指标比较详见表 3)。

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。

表 3 甲醇脱水制二甲醚技术比较

型 式	国内冷激	TEC 分段绝热	林达均温	管壳式
结构型式	分段绝热反应 段间冷激气降温	分段绝热反应器 段间冷气换热	全床层连续 内冷换热	管内催化剂 油冷换热
催化剂层 反应温度	240-280 340-380	240-380	290-310	250-334
催化剂需用量	150	150	100	100
催化剂装填系数	70	70	75	35
催化剂使用寿命	易超温，易结炭， 寿命短	易超温，易结炭， 寿命较短	温度均匀平稳，温差小， 不超温，寿命长	温差较小 寿命较长
气体分布	气体混合 分布不易均匀 使甲醇转化率下降	段间冷却不够 反应温差大 影响转化率	气体分布均匀 无冷激气 转化率高	催化剂装 反应管内需 装填均匀
反应副产物	温差大 高温下副产物多 原料消耗高	副产物多 原料消耗高	副产物少 原料消耗低	副产物少 原料消耗低
消耗	进出反应器温度高 需用中压蒸汽 消耗较高	进出反应器温度高 需用中压蒸汽 消耗较高	进反应器温度低 反应热用于分离二甲 醚，蒸汽消耗低	需用导热油 蒸汽消耗较高
可靠性	无大型冷激式脱水 二甲醚反应器 工程业绩	有年产 10 万吨 二甲醚反应器	有二套已投产 20 万吨/年 $\phi 3000$ 塔 均温反应器	只有千吨级 反应器

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。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。

## 二、具有我国自主知识产权的甲醇及二甲醚合成技术

杭州林达化工技术工程公司是浙江省科技厅认定的杭州国家级高新技术企业，专业从事甲醇、二甲醚等合成技术和反应器的开发设计及制造产业化。林达 JW 低压甲醇合成塔技术，1997 年获国家科技进步三等奖，1999 年获国家科技部“九五”国家重点科技推广项目，2001 年 7 月获中国氮肥工业协会推荐证书。2002 年获国家科技部中小企业创新基金和中国石油化工工业协会科技进步二等奖。2003 年度获国家级重点新产品证书和杭州市科技进步一等奖，2004 年获得国家技术发明二等奖(见表 4)。

表 4 林达公司获奖荣誉及资质证书

名 称	获 奖	年 份
均温型甲醇合成塔内件	化工部科技进步二等奖	1993
甲醇生产装置成套技术	国家八五重点科技攻关计划	1996
均温型甲醇合成塔内件	国家科技进步三等奖	1997
均温型甲醇合成塔	国家级科技成果重点推广计划	1999
JW 低压均温甲醇合成塔技术	中国石油和化学工业协会科技进步二等奖	2002
低压均温型甲醇合成塔内件技术	国家科技部中小企业技术创新基金立项证书	2002
JW 低压均温型甲醇合成塔技术	杭州市科技进步一等奖	2003
JW 低压均温型甲醇合成塔	国家重点新产品	2003
JW(均温)型甲醇合成塔内件系列产品	中国石油和化工勘察设计协会定点产品证书	2003
JW 低压均温甲醇合成塔技术	国家技术发明二等奖	2004
高新技术企业认定证书		2004

### (一) 林达低压均温合成塔的创新

杭州林达公司在甲醇和二甲醚合成反应器上有一系列成功的创新技术，申请了包括美国和俄罗斯专利等在内已授权的国内外专利共 16 项，成功开发了大型低压均温型甲醇合成塔和二甲醚合成反应器，已在 9 个厂家投产运行，效果优良，并获得了 2004 年

度国家技术发明奖。

林达 JW 低压均温型甲醇合成塔根据甲醇合成是强放热反应，而低压甲醇合成催化剂（铜基催化剂）又易过热失活的特点，将原料气的加热和反应过程中移热结合起来，反应器和换热器结合，连续移热，同时达到缩小设备体积和减少催化剂层温差的作用，实现“均温、高效、易大型化”的目标。

另外，还成功开发了用于甲醇和二甲醚合成的反应器模拟计算软件——“Reactor Designer”，数学模型经过大量实际生产数据校正，更逼近实际效果。可处理均温型单（联）醇反应器、管壳式反应器、冷激型反应器、水冷一气冷大型甲醇装置的联合反应器以及甲醇脱水制二甲醚反应器等，内含各种甲醇和二甲醚催化剂动力学数据，可方便地对反应器进行优化设计，为开发高性能甲醇和二甲醚合成反应器提供了强有力的技术保障。

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，具有较强的市场竞争力。

## （二）投运效果和主要技术指标的先进性

新型甲醇合成塔目前已投产 9 套装置，其中 2 套大型装置已成功投运（内蒙天野、陕西渭化年产 20 万吨甲醇  $\phi$ 3000 甲醇塔），另 1 套大连大化年产 30 万吨  $\phi$ 3200 大直径甲醇塔内件也已成功制造。与国外装置相比，充分显示出 JW 均温型大型低压甲醇塔反应器体积小，催化床层温差小，CO 转化率高，产量高，原料气耗量少，催化剂用量少，装填系数高等优点，比现有其他塔型更有利于大型化装置。

● 中海油内蒙天野集团年产 20 万吨甲醇项目，采用林达公司 JW 低压均温型甲醇合成塔专利技术，于 2005 年 12 月成功投运，并于 2006 年 7 月 17 日顺利通过考核。在合成压力 6.6MPa、原料气量仅达到设计要求 88% 的情况下，日产精甲醇 650 吨，预计年产量将超过 21 万吨。

该套装置为林达首套投运的大型化甲醇塔，直径 3 米，内装催化剂  $47\text{m}^3$ ，塔内设置 4 组 28 个测温点，全面览视催化剂床层温度情况。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。

● 陕西渭河煤化工集团有限责任公司 200kt/a 甲醇项目，采用林达公司 JW 低压均温型甲醇合成塔专利技术，于 2006 年 5 月 14 日一次投运成功，产出合格的甲醇产品。该装置以德士古煤制合成气为原料，采用 5.5MPa 等压合成工艺。甲醇合成塔直径 3 米，触媒设计装量 46m<sup>3</sup>，实际装填量为 76.3t。

陕西渭化年产 20 万吨甲醇装置是第一个采用林达大型低压均温反应器的项目，2004 年被列入陕西省重大项目。拟下月开足二台转化炉后达满负荷生产并进行鉴定验收。

本技术至今已成功投产 9 套，装置年生产能力超过 150 万吨，企业取得显著的经济效益和社会效益。目前低压甲醇共签订了近廿套合同，分别为煤气联产甲醇、天然气转化气为原料和煤制气、焦炉气为原料等生产甲醇，还有多套装置也通过专家评审(详见表 5)。

表 5 LDJW 低压甲醇塔用户列表

序号	用户名称	生产能力	投 用 情 况	日 期
1	哈尔滨气化厂	60kt/a	Φ2000 改造，增产 50%	2000 年
2	哈尔滨气化厂	80kt/a	Φ2000，超过设计能力	2001 年
3	江苏武进化工厂	20kt/a	Φ1400，运行良好	2001 年
4	河南中原气化厂	70kt/a	Φ2000，超过设计能力	2003 年
5	山东垦利化肥厂	30kt/a	Φ1600，运行良好	2003 年
6	河北邯郸新阳光	20kt/a	Φ1400，运行良好	2004 年
7	云南曲靖焦化	80kt/a	Φ2000，运行良好	2004 年
8	河南骏马集团	80kt/a	Φ2000，管内水冷	2004 年
9	福建漳州长泰	30kt/a	Φ1600，已完工交货	2004 年
10	宝钢梅山	100 kt/a	Φ2400，通过专家评审	2004 年
11	山西交城	600 kt/a 焦炉气	Φ3900，通过专家评审	2004 年
12	内蒙天野	200 kt/a	Φ3000，成功投运	2005 年
13	大连大化	300 kt/a	Φ3200，合成塔加工完毕	2005 年
14	山西潞城	200 kt/a 焦炉气	Φ3200，完成工艺包	2005 年
15	辽宁本溪	30 kt/a	Φ1900，施工图设计	2005 年
16	陕西渭化	200kt/a	Φ3000，成功投运	2006 年
17	陕西榆林	100 kt/a	Φ2100，施工图设计	2006 年
18	云南云维	200 kt/a 焦炉气	Φ3200，施工图设计	2006 年
19	山西天浩	100 kt/a 焦炉气	Φ2100，施工图设计	2006 年
20	山西兰花	200 kt/a	Φ3000，施工图设计	2006 年
21	内蒙苏天化	180 kt/a	Φ3400，施工图设计	2007 年