

百万吨级大型甲醇合成塔技术发展探讨

杭州林达化工技术工程有限公司 冯再南 姚泽龙 楼韧 楼寿林

摘要：本文对目前已在我国建设投运的 Lurgi 水冷氣冷联合反应器和 DAVY 水冷径向二种大甲醇技术作了分析，介绍了国内自主开发的百万吨级大甲醇技术，并对几种大甲醇技术的主要技术指标作了对比。

一、大甲醇技术进步的积极意义

本世纪来国内外甲醇合成装置迅速向大型化发展，随着我国煤制烯烃、MTO、MTP 大型装置的成功投运，对于开发国产的大型甲醇合成技术更有重要意义。有文献^[1]报导煤制甲醇装置的吨醇投资和产品成本年产 120 万吨的投资仅为年产 30 万吨的 76%，而吨醇生产成本仅为年产 30 万吨的 79%，可见大型化可显著降低投资和生产成本，而具体降低幅度又随大型化的技术方案和路线有很大不同。大甲醇装置实现降低吨醇投资和生产成本的关键是提高单系列和单塔能力，而非多塔和多系列的简单组合。至今已成功商业运行的日产 5000 吨大甲醇技术主要是 Lurgi 和 DAVY 技术。

二、Lurgi 大甲醇技术

Lurgi 早时为德国金属股份公司，于 1978 年申请低压甲醇合成工艺专利^[2]，后又参考德国 Ruhchemic 和鲁奇公司成功开发并于 1955 年投运的用于费托合成反应的 Arge 列管反应器，开发了管壳式水冷甲醇反应器并申请了专利^[3]。Lurgi 开发的管壳式水冷甲醇合成塔因其有优良的移热性能，成功解决了甲醇合成反应是强放热反应而甲醇合成催化剂操作温度范围又较窄的突出矛盾，从而将低压甲醇合成的循环比从采用冷激型甲醇塔的 ICI 法大幅降低一倍，从而甲醇合成的净值也提高了一倍，使得同等生产能力的甲醇合成装置设备规格和投资大幅下降，并利用合成反应热副产中压蒸汽，降低能耗，为现代甲醇合成技术进步作出重大贡献，为世界各国甲醇合成装置广泛选用，成为近代甲醇合成技术最有影响力的反应器。1997 年 Lurgi 又开发了水冷-气冷换热组合甲醇反应器并申请了专利^[4]。2001 年，Lurgi 公司撰文介绍了 Lurgi 大甲醇技术及其应用^[5]。

Lurgi 公司最先提出大甲醇 MegaMethanol（采用管壳水冷-气冷换热塔），成功实现日产 5000 吨大甲醇工业化装置，至今已在伊朗、中国建成多套。Lurgi 水冷-气冷联合反应技术将循环比降低到 2 上下，比原有管壳塔合成甲醇降了约一半，而醇净值也提高了一倍多，因而特别适用大型甲醇装置，缩小设备规格降低投资，Lurgi 大甲醇 MegaMethanol 在向 GagaMethanol 单系统日产 1 万吨甲醇合成目标发展，有关资料显示采用水冷-气冷联合反应器

工艺，合成塔直径分别为 30FT 和 20FT（即 9 米和 6 米多）^[6]，但至今未见鲁奇公司具体方案。这一技术实现大型化的制约在于为换热管内装催化剂的管壳反应器，管壳甲醇合成塔催化剂装填系数小，只有合成塔壳体空容积 1/3 上下，限制了单塔能力的提高。我国大唐多伦采用了 Lurgi 大甲醇技术的 5000 吨/日装置，157 万吨/年大甲醇技术由 3 台甲醇塔组成，其中一台气冷塔既作反应器又作换热器，平均单塔能力为 55.6 万吨/年。这种水冷串气冷技术，合成塔均为轴向塔，前后串联二台合成塔的进出口总压差高达 0.7MPa，且吨醇副产蒸汽量小于 1 吨。从 Lurgi 的最近资料显示，这一大甲醇技术目前仍在完善改进中。鲁奇联合反应器中气冷反应器用冷管内冷原料气与管外催化床层反应气逆流换热，随着自上而下反应的进行催化剂层温度下降，符合平衡温度曲线，有利于甲醇合成浓度的提高，但是反应温度的降低，必须注意防止在气冷反应器中发生甲醇产物的冷凝，为此鲁奇申请了新的制备甲醇的方法和系统的专利^[7]。该专利虽然也是水冷和气冷甲醇反应器的组合（参见附图 1），但是第一（水冷）反应器出塔气（6）先经气体换热冷却至露点以下，在醇分器中分离冷凝甲醇后再将剩余气体换热升温后送入第二（气冷）反应器进一步合成甲醇，出气冷反应器气体（14）则出塔后再经降温冷却冷凝、分离甲醇（图中未画出），剩余气体除弛放小部分弛放气再经循环机升压换热（13）进第二（气冷）反应器换热管内以并流（或逆流）换热升温（1）后去第一（水冷）反应器合成甲醇，如此可见此法为一台循环机将配以换热器冷却器、醇分器的第一（水冷）反应器和第二（气冷）反应器串连组合，达到提高醇净值并防止甲醇冷凝的目的，但为此相应增加了一套换热器、分离器的设备投资和合成系统的阻力。

三、DAVY 180 万吨/年大甲醇技术

DAVY 公司的前身是英国 ICI 公司，是近代低压甲醇技术的最早开发者，是早期甲醇合成塔推广最多的专利商，在世界各地有很多工程业绩。特别是庄信万丰 Johnson Matthey 开发的甲醇合成催化剂性能优良，神华包头年产 180 万吨甲醇塔是 DAVY 大甲醇在中国的第一套装置，针对神华甲醇装置不同于国外用天然气转化而用煤气化制原料气，庄信万丰甲醇技术经理 Ferry Fitzpatrick 曾撰文^[8]，提出煤制原料气有更高的 CO/CO₂ 比在甲醇合成中有更多的反应热，因此需要更大的冷却容量防止催化剂过热，认为副产蒸汽合成塔，高比冷面很适合这种工艺，同样为了克服轴向管壳反应器容积利用率低、冷却管数量多和制造成本高的问题，采用管外装催化剂和较小的比冷面的径向水管式副产蒸汽塔（SRC），并先后申请了多份专利^[9-10]采用较低的副产蒸汽压力（<2MPa、管程设计温度 210℃、汽化压力 1.9MPa）来达到调节控制温度的目的。最后工业化采用后一专利^[10]，该合成塔采用 4 块小直径管板连接冷却水管，构成 4 组可以供检修用的上下管箱，避免采用前一专利^[9]的上下环管连接换热管难以检

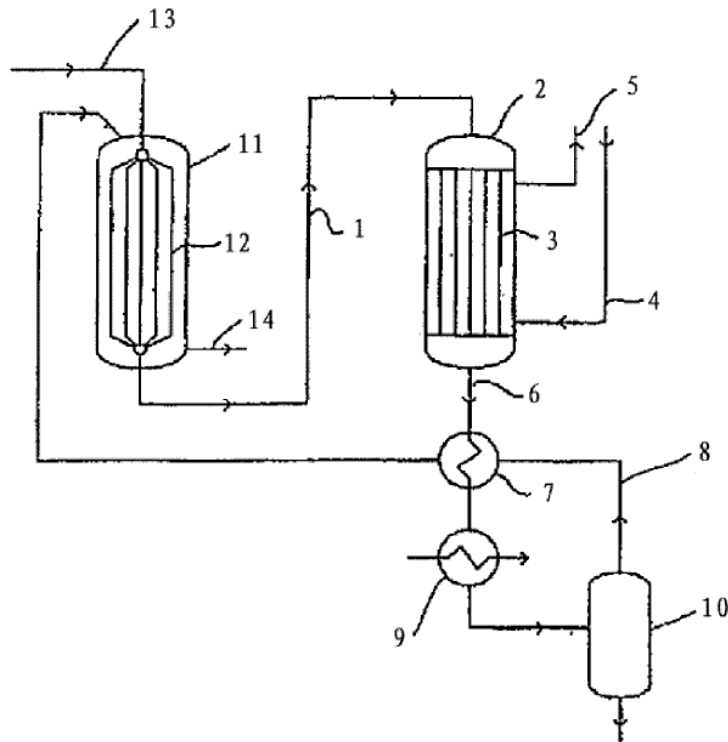


图 1 水冷和气冷甲醇反应器的组合

2-水冷管壳甲醇塔、3-装催化剂换热管、7-气气换热器、9-换热器、10-甲醇分离器、
11- 气-气换热甲醇塔、12-换热冷管、其余（1、4、5、6、8、13、14）均为管道

修的难题，包头这套大甲醇装置于 2010 年 7 月开车投运，至今已有多篇文章详细报导了使用情况^[11-14]。从这些文章中可见，目前单系列能力最大的 DAVY 年产 180 万吨甲醇装置，甲醇产量达到设计能力，具有单塔生产能力大（90 万吨/台·年），庄信万丰的 Johnson Methey 公司的 Katalco 51-9 系列甲醇催化剂耐温性能好，使用寿命长的优点和成绩，也报导了这一尚处在使用早期的这一大甲醇技术需要专利商重视和采取措施改进的问题，其中最突出的是反应器移热能力不足，从报导的工艺指标看，吨甲醇的合成气耗量设计指标 2310Nm^3 ，甲醇合成的循环气流量设计值是 609T/h ^[11]，实际先后达到 770T/h 和 867T/h ，分别超过设计值的 26% 和 42%；循环机蒸汽耗为 110.45T/h 和 121T/h ，分别超过设计值 87T/h 的 26% 和 39%。合成塔的空速高达 2 万，高空速使醇净值不到 5%，二台甲醇合成塔的压差后来也达到设计压差的二倍。如果专利商能把循环比降低一半则将大幅降低甲醇合成装置投资和电耗能耗，但是目前已将正常操作温度的上限从通常的 280°C 提高到 300°C 以上，因此无法再降循环比。因此可见 DAVY 大甲醇技术的焦点是专利商要改进甲醇合成反应器的移热能力，如果这一问题解决，依靠庄信万丰的高性能甲醇催化剂，原年产 180 万吨的合成装置，生产能力增加一倍（除水

冷器外)也不成问题。

神华包头大甲醇采用 1 台循环机串并联,后在陕西蒲城 DAVY 180 万吨/年大甲醇改为由两个相同系列塔组成^[15],每套 90 万吨/年,各包括一个预甲醇合成塔和一个大径向塔、循环机、换热、分离设备,但合成最高温度定为 315℃。虽然这种国外大甲醇技术采用庄信万丰耐热性和活性好的甲醇催化剂,但其大甲醇技术路线和甲醇反应器结构未能与优质催化剂匹配,限制了其综合优势的进一步发挥。

四、林达新一代甲醇反应器开发

林达公司先后根据中国石化联合会要求完成了上报国家科技部年产 180 万吨大甲醇示范项目方案、中国石化规划院组织的南通如东洋口港 120 万吨甲醇 2×30 万 KW 化工电力联产项目中 120 万吨甲醇合成技术方案、惠生工程公司鄂尔多斯年产 180 万吨甲醇技术方案,近期完成了已签约的新疆中衡大甲醇项目工艺包和一项年产 150 万吨大甲醇的技术报价书。

基于 Lurgi 大甲醇技术移热能力强、循环比小、醇净值高,受限于管壳式反应器催化剂装填系数小,难以提高单台合成塔能力且合成塔压差大;DAVY 水冷径向塔催化剂装壳程装填系数大,但移热能力不足、循环比大、醇净值低、容易超温,因此关键是用改变换热形式提高冷却介质和反应气的传热系数。国内外大量工业应用的事实证明绕管换热器传热效率远高于常规列管换热器,用于甲醇合成绕管塔同样高于管壳式。为此林达公司面对绕管反应器投运后,从结构优化设计、数学模拟软件的开发,研制开发了结构独特的新一代大型均温型甲醇合成反应器,达到传热效率高和催化剂装填系数大的完美统一,实现均温高效、安全可靠、投资低、易大型化的目标(见附表)。

由附表可见,林达百万吨级甲醇塔与现有国外知名专利商大甲醇反应器相比具有以下优势:

1、单塔能力大,易大型化。内径 4.2 米单塔能力 90 万吨/年多,超过 Lurgi 水冷-气冷大甲醇单塔 56 万吨/年能力,DAVY 径向塔 90 万吨/年需内径约 4.9 米,外径 5 米多,大件运输超限,而与 DAVY 同样直径林达水冷合成塔可达 120 万吨/年。

2、均温高效,传热系数高。高效传热确保甲醇合成反应热的迅速移走,解决了高 CO/CO₂ 低循环比下催化床反应温差小,维持甲醇合成最佳反应温度 220-270℃,不会超温。国内外中低压甲醇合成催化剂的操作条件中温度范围多在 200~270℃,但甲醇催化剂的低温高活性和高温耐热高稳定性存在矛盾。近年少数国外催化剂采用新技术,将温度高限提高到 280-300℃,最高为 310℃。另外通过增大铜在催化剂表面的分散性提高低温活性,将低温限降到 190℃,但据 Lurgi 称高分散性金属催化剂更易发生烧结导致失活,故 Lurgi 于 2011 年申请专利,在第一反应器(水冷)使用低活性但具高的稳定性催化剂,而在第二(气冷)反应器则使用

高活性低稳定性第二催化剂。林达均温反应器保持催化剂床在 50℃ 的低温差范围内反应，可有效解决甲醇催化剂高活性和高稳定性的矛盾，既不会发生 DAVY 合成塔超温失活，也不会发生 Lurgi 联合反应器在气冷反应器底部温度过低而甲醇冷凝的问题。可使用国产甲醇催化剂，比需国外进口的高分散性有低温活性或耐高温催化剂费用低。

3、循环比低，醇净值高。循环比降到 2 上下，醇净值提高一倍，林达卧式水冷塔用于天然气转化高 CO₂ 原料气循环比 < 2，醇净值已达到 12%，在同样原料组成和工艺条件下，林达塔也可以用 Lurgi 联合反应器同样低循环达到高醇净值，但这样 CO 总转化率会有所降低，弛放气量和原料气耗会有所提高。

4、副产蒸汽量高，吨醇超过 1.1 吨(锅炉给水温度 104℃)。比 Lurgi 和 DAVY 大甲醇高 40%，Lurgi 联合反应器因部分反应热用于加热合成气，DAVY 合成塔因循环比大，大量反应热被循环气带走，吨醇付产蒸汽 < 0.8 吨。

5、采用弹性螺旋换热管，避免了内件换热管热应力变形和装于催化剂层换热内件的焊接点，从根本上解决了其他水冷或气冷换热内件中大型塔千万个焊接点存在泄漏的安全隐患，确保合成塔安全可靠，防止泄漏造成重大损失和生产事故。

6、投资小，生产成本降低。单台合成塔和合成圈包括循环机、换热器、分离器设备管道等合成回路装置，能力提高一倍，吨醇付产蒸汽量提高，吨醇生产成本降低。

杭州林达公司是一家专业从事甲醇合成技术和高效合成反应器的开发设计、开发和制造的国家高新技术企业、中国石油化工行业技术示范企业和杭州市级专利示范企业。公司主创人员经历 30 余年甲醇合成技术和甲醇反应器为主的研究，先后获得包括美、俄、英、德等欧洲专利在内的 50 多项中外发明专利。先后承担了国家八五“万吨级甲醇示范”、国家十一五“大型煤基甲醇生产装备和技术开发研究”“单台日产 2000 吨甲醇合成塔开发研究和示范”，先后成功开发了均温型联醇塔、JW 低压均温型塔、立式水冷均温塔、卧式水冷均温塔，先后被中煤集团哈气化、陕煤渭化、中海油天野化工、大连大化等现代大型石化企业采用，并用于改造从俄罗斯、日本三菱引进的国外甲醇装置，取得提高甲醇合成率和增产 50%、甲醇净值 12% 的优良效果。先后于 1997 年 2007 年获得均温型甲醇塔和 JW 低压均温型甲醇合成塔国家科技进步三等奖和国家发明二等奖等国家大奖，成为甲醇合成反应器领域专利最多和获奖级别最高的企业。林达公司始终跟踪国外同行知名公司技术进展和工程业绩，并与曾多次来我公司访问的 Johnson Methey（庄信万丰）和 Sud-Chemic（原德国南方现为科莱恩公司）进行友好交流，向他们介绍我公司甲醇项目投运情况和运行数据，我们为他们取得的成绩而高兴，并从中吸取经验教训，努力开发我国自主创新技术，愿意与国外同行同台公开竞争，也欢迎国外同行对我们的文章材料和观点提出不同意见。林达公司多年来已形成一支既有深

厚化工技术理论基础和实际经验，又掌握现代化工设计软件的队伍，已独立开发出连国外都还没有的林达多台新型反应器模拟软件，为新技术的商业化运作成功打下坚实基础。林达在前述成功开发均温型甲醇塔后，又于 2012 年开发了新一代均温型甲醇塔，最近开发的绕管水冷甲醇塔在短短二年时间里就广泛选用于年产 30 万吨合成氨等温变换、多套年产 20 万吨、30 万吨、60 万吨合成甲醇、乙醇和多套酸性气 H₂S 氧化制硫磺反应器。已签约的直径 4.2 米甲醇合成项目最大能力达年产 90 万吨/台，已获专利的大甲醇技术直径 5 米多合成塔单塔可达日产 5000 吨甲醇能力。

附表：

技术商	Lurgi		DAVY	Linda
用户	大唐多伦		神华包头	新疆中衡
设计能力	5000 吨/日		180 万吨/年	90 万吨/年
合成塔型式	管壳水冷	气冷	径向水冷	绕管水冷
塔内径 M	4	4	4.9	4.2
T-T 长 M	11	10.5	13.5	10.5
塔台数	2	1	2	1
催化剂型号	MeGamax 800		Katal Co51-9	XNC98
催化剂装量 M ³	180		205	96
甲醇时产 T/时	208.3		225	116.7
新鲜气耗 Nm ³ /T	2338		2310	2529 ^②
新鲜气量 Nm ³ /h	491000		517600	295184
循环气量 Nm ³ /h	736600		1894200	649400
循环比	1.5		5.6 ^①	2.2
合成压力 MPa	8.0		8.0	8.0
出塔甲醇含量%	16.3		5.2	10.61
合成回路压降 MPa	0.8		0.9	0.6
副产蒸汽压力 MPa	2.5		1.9	2.5
副产蒸汽 吨/吨醇	<1		<1	>1.1
催化剂（生产）强度 T/m ³ .h	1.157		1.1	>1.2
空速 h ⁻¹	6800		18000	9839
操作温度℃	210-280		220-300	220-270
合成换热水冷甲醇分离器	合成塔二台、换热器多台		双台	单台

注：

- 1、DAVY 为双塔串并联单塔分醇工艺，循环比为循环气量与单个塔合成的原料气量比。
- 2、表中新疆中衡原料气中惰性气 CH₄+N₂+Ar 总量超过 7%，为大唐多伦原料中惰气总量 10 倍多，三种技术折成原料气中有效气消耗指标相近。

参考文献

- [1] 李晓黎,《大氮肥》 Vol 35 No2 (2012) P79-83
- [2] US4203915
- [3] US4559207
- [4] US5827901
- [5] Nitrogen 8c Methanol No 254
- [6] PEP 43D (December 2013)
- [7] CN102171170
- [8] Ferry Fitzpatrick FINDS Third Quarter 2007 P22-24
- [9] EP0155341
- [10] CN101301597
- [11] 李雪冰,《化肥设计》 Vol 51.No4 (2013) P28-31
- [12] 李雪冰,《化工设计通讯》 Vol 39.No6 (2013) P58-62
- [13] 李雪冰,《化工设计通讯》 Vol 37.No4 (2011) P69-72
- [14] 刘新伟,《小氮肥》 Vol 41.No8 (2013) P17-18
- [15] 陈翠翠,《煤化工》 No169 (2013) No6.P23-25