

合成氨等(高)压联醇串甲烷化装置的应用及其探讨

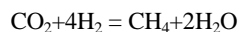
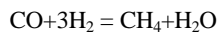
杭州林达化工技术工程有限公司

一、合成氨等高压联醇串甲烷化工艺提出的背景

1. 甲烷化代替铜洗精制合成氨原料气的优点及存在问题。

合成氨技术主要由制气、净化、合成氨组成，净化技术对合成氨技术水平关系重大，讨论技术方案要从技术发展和演变中分析。目前国内外合成氨厂以除去少量 CO 和 CO₂ 为目的的原料气精制法主要有铜洗法、液氮洗法和甲烷化法。铜洗法早在 1913 年就开始采用，其操作费用高(据国内氨厂实际情况算吨氨在 75 元左右)，污染环境，且工艺落后，故 1965 年以后国外新建氨厂几乎全用甲烷化法和液氮洗法代替铜洗。液氮洗法能脱除 CO、CH₄ 和 Ar，但该法需液体氮，须与具有空气分离装置的重油制气等流程结合才经济合理。因此具有现代技术的氨厂大多采用甲烷化法精制原料气。

(1) 与铜洗和液氮洗法比，用甲烷化脱除原料气中的 CO+CO₂ 可大幅度简化生产流程，降低建设和操作费用，但甲烷化中随转化的 CO 和 CO₂ 增多而使原料气消耗明显增加，由甲烷化反应：



可见进口气中每增加 0.1% CO，相当于多消耗 0.3% H₂ 和 0.1% 的 CO，总共为 0.4% (CO 可转化为 H₂)，同时合成气中增加 0.1% CH₄。因此甲烷化反应中 CO 含量从两个方面增加合成氨原料气耗量：

a: 甲烷化反应过程中损失的原料气量。按 K(Kellogg)型氨厂进甲烷化气 CO=0.6%，CO₂=0.1%，算得消耗 CO+H₂ 为 (0.6%+0.1%)×4=2.8% 因合成气中 H₂<75%，若以 75% 计则此消耗气量占总原料气为 3.73%。

b: 生成的 CH₄ 带入合成系统增加原料气消耗。如 K 型氨厂甲烷化入口气中 CH₄=0.36%，CO=0.6%，CO₂=0.1%，出甲烷化气中 CH₄=1.08%，当合成吹出气中 CH₄=12.8% 时，由合成回路惰性气 CH₄ 物料平衡算得吨氨原料气消耗量为 2878NM³/吨氨，而当原料气中 CH₄=0.36% 时气耗为 2711.6NM³/吨氨，即因甲烷化中生成 CH₄ 增加合成气耗 6.14%。

以上二项相加可见采用低变串甲烷化的 K 型氨厂，因有 0.7% 的 CO+CO₂ 进行甲烷化，共增加原料气耗 9.87%，可见耗量之大。

(2) 甲烷化法蒸汽耗量大，根据我国中小型合成氨厂多以间歇法制得半水煤气中水蒸汽含量少，不象国外以天然气重油制气，有大量饱和水蒸气，故变换蒸汽耗量大。

2. 甲醇串甲烷化由精制原料气为目的，到联产甲醇和精制双重目的。

近年来国内外提出的合成氨原料气精制工艺即原料气甲醇化后甲烷化的方法，因达到甲烷化精制原料气的目的同时又可联产甲醇而受到人们的关注。目前国内外一般采用甲醇化和甲烷化在较低压力下(5-15MPa)进行，甲烷化后再压缩到高压去氨合成。

这种中压法甲醇甲烷化流程示意图如下：

→ 脱碳气压缩 → 甲醇合成 → 醇分离 → 甲烷化 → 精炼气压缩 → 氨合成

含 CO+CO₂<2.5% 的脱碳气压缩到 10~13MPa 后在甲醇塔中以空速 6000h⁻¹ 左右于甲触媒上在 ~250℃ 下合成甲醇，出塔气含 CO+CO₂<0.5%，经冷却分离甲醇后进入甲烷化炉反应，出口达到 CO+CO₂<10PPM 的合成氨精炼气再送去氨合成。脱碳气的精脱硫在中压或低压下进行。这种由湖南安淳公司开发设计的中压甲醇甲烷化(简称双甲)精制合成氨新工艺在我国已有四个厂投产，它为我们提供了丰富的经验，实施结果证明在 12MPa 左右中压下甲醇后串甲烷化工艺可行，在 12MPa 压力下进行甲烷化反应也是成功的，甲烷化触媒可以满足要求。中压“双甲”作为合成氨精制原料气新工艺，成功达到目的，同时又可副产适量甲醇，这对于甲醇产量要求不高的情况下可满足要求。它与现有中小型氨厂铜洗精炼，中压联醇，铜洗工艺或低变-甲烷化相比，工艺稳定可靠，节能降耗，经济效益明显，对我国合成氨技术进步起了重要作用。

3. 合成氨等高压联醇串甲烷化装置。

甲醇甲烷化法与我国现有的中压联醇不同。在中压联醇中，因醇后气用铜洗除去 CO，CO₂，允许出甲醇塔气中 CO~2% 左右，故可采用提高进甲醇塔 CO 含量来达到提高甲醇产量的目的，在甲醇化和甲烷化联合进行时，其工艺要求不仅是副产甲醇，

而且要保证进甲烷化炉气体中 $\text{CO}+\text{CO}_2 \leq 0.7\%$ 的指标,这就不能按现有的中压联醇的工艺条件来操作,即必须降低甲醇塔进口气空速及 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 浓度,这就会影响甲醇产量的提高。针对上述甲醇甲烷化难以同时达到多产甲醇和甲烷化要求进口气 CO 低的问题,我们林达工业技术设计研究所开发了等高压型甲醇和氨的联合生产装置专利技术,1993年申请了专利,1997年1月中国专利局颁发了发明专利证书,专利号 ZL93105920.8。合成氨等高压甲醇甲烷化技术就是将原料气直接加压到氨合成压力,其原则流程示意图见后面图2。经过精脱硫后总硫 $< 0.05\text{PPM}$,含 CO ,醇合成中 CO 转化率达到 95% 以上。 CO 转化率的提高,既增加了甲醇产量又降低了醇后气中 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 含量,大大减轻了甲烷化炉的负荷和甲烷生成量,满足了甲烷化的要求,降低合成氨原料气消耗量,可谓一举多得。

二、不同压力下甲醇合成串甲烷化的方案比较

现以国内具有代表性的年产 10 万吨总氨的合成氨厂联醇装置为例进行高压与中压下甲醇合成和甲烷化计算对比,工艺条件为进甲醇系统原料气量 $40000\text{NM}^3/\text{h}$,其中 $\text{CO}=6\%$, $\text{CO}_2=0.2\%$, $\text{CH}_4=0.64\%$, H_2 、 N_2 气比例按进氨合成需要调节,甲醇合成塔取 $\Phi 800$,触媒装量 3.65M^3 。工况 1~4 是合成压力为 12.0MPa 的中压联醇,工况 5 是合成压力为 30MPa 的等高压联醇。5 种工况的计算结果见表 1,各种工况均不采用循环。由表可见,工况 1 普通中压联醇, CO 转化率 60.7%,醇后气 $\text{CO}+\text{CO}_2=2.54\%$;工况 2 中压联醇进塔 CO 降低一半, CO 转化率达 68.9%,醇后气 $\text{CO}+\text{CO}_2=1.03\%$;工况 3 空速降低一半,醇后气 $\text{CO}+\text{CO}_2=1.00\%$ 均不能达到甲烷化要求的进口气中 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 的指标。由计算结果可见,氨厂采用甲醇化甲烷化工艺可有下述二种方案:

1. 中压(10-13MPa)甲醇化甲烷化法(工况 4)。为达到甲烷化进口气 $\text{CO}+\text{CO}_2 < 0.7\%$ 控制指标,必须采用低空速($6000-7000\text{h}^{-1}$),进塔气低 CO 浓度(CO 2% 左右),在不采用循环时,醇氨比和甲醇产量低,触媒生产强度小,年产 10 万吨总氨时甲醇产量为 6000 吨/年左右。若要在中压下获得高醇氨比就需采用循环。但触媒的生产强度却比不循环时更低。因此中压法甲醇甲烷化主要是作为合成氨原料气精制工艺而提出的。

(1)等高压(30MPa)甲醇甲烷化(工况 5)。不必采用循环,空速约 12000h^{-1} ,进塔 CO 浓度 5-8%, CO 转化率达 98% 以上,醇后气 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 仅为一般甲烷化控制指标的 1/10,总氨能力为 10 万吨时,甲醇产量可达 20000~30000 吨/年,醇氨比 0.25~0.4,触媒生产强度 20~35 吨/日· M^3 ,为中压甲醇甲烷化的 4~6 倍。我们为国内一家年产 10 万吨氨化肥厂做过技术方案,比较结果是采用高压甲醇甲烷化投资比中压法节省一半。

工 况	压力 MPa	进塔气量 NM^3/H	气体成分%		醇后气 %			CO 转化率 %	甲醇产量		醇氨比
			CO 进	CO_2 进	CO 出	CO_2 出	$\text{CO}+\text{CO}_2$		吨/年	吨/日	
1	12.0	40000	6.0	0.2	2.45	0.09	2.54	60.7	15900	53.0	1:5.89
2	12.0	40000	3.0	0.2	0.96	0.07	1.03	68.6	9120	30.4	1:10.41
3	12.0	20000	6.0	0.2	0.96	0.04	1.00	84.7	10920	36.4	1:3.90
4	12.0	20000	3.0	0.2	0.31	0.03	0.34	89.9	5940	19.8	1:7.82
5	30.0	40000	6.0	0.2	0.04	0.02	0.06	99.3	25320	84.4	1:3.25

2. 电耗

我们对国内具有代表性的联醇装置为例,进行高压与中压下甲醇合成和甲烷化和等压联醇的电耗作过计算对比(见《中氮肥》97年第4期),工艺条件为进甲醇系统原料气量 $18000\text{NM}^3/\text{h}$,其中 $\text{CO}=5\%$, $\text{CO}_2=0.5\%$, $\text{CH}_4=2\%$, H_2 、 N_2 气比例按进氨合成需要调节,甲醇合成塔取 $\Phi 600$,触媒装量 1.45M^3 。中压联醇合成压力 12.5MPa ,高压为 30MPa 。

方案 1 气体不循环的中压甲醇化甲烷化法

方案 2 循环中压甲醇甲烷化法

方案 3 等高压(30MPa)甲醇甲烷化

对各项电耗计算如下:

(1)原料气压缩电耗

高压法原料气需由 12.5MPa 压缩到 30MPa 再合成甲醇，但在联醇工艺中，其中只有生成甲醇的这部分气体压缩功比中压法增加了，对其余大部分用于合成氨的氢氮气只是压缩时间先后的问题，最后都要压缩到 30MPa 的氨合成压力，由生成的甲醇产量算得这部分原料气由 12.5 压缩到 30MPa 增加的压缩机电耗总量为 100KW，小时产甲醇 1.3 吨，氨 5.2 吨。

(2)甲醇合成系统阻力消耗的电耗

循环中压甲醇甲烷化法，当进甲醇原料气与高压法相同都为 18000NM³/h 和 CO 5%，总甲醇和氨产量也一样，但中压法循环比为 2，入塔气量为高压法之 3 倍。据计算，中压下甲醇合成系统压差为 0.6MPa，消耗循环机总电耗 99.5KW，高压下不用循环机，系统压差 0.2MPa，计算消耗电耗为 4.5KW。

(3)甲醇合成塔电炉电耗

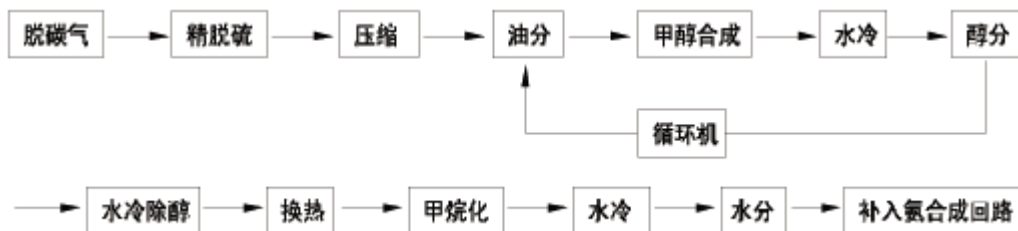
按 Φ600 甲醇塔配电炉功率 260KW，即每 M³触媒为 180KW，高压联醇除触媒升温还原时需用电炉外，正常生产时因高压下 CO 转化率 95%以上，故不用开电炉；而中压甲醇甲烷化因甲醇合成中 CO 浓度低，反应热少，故电炉启用时间长。中压法与高压联醇达到同样甲醇产量需 9M³触媒，共配 1620KW 电炉功率，以平均比高压法多开 10%计，则为 162KW。

以上三项总计达到同样甲醇 1.3 吨/时和氨产量时用循环中压法比高压法多耗电 157KW(99.5+162-100-4.5)即每吨甲醇多耗电 121KWh。用中压法甲醇甲烷化时，甲醇合成气体不循环时，醇氨比为 1:12，甲醇产量 0.485 吨/时，11.64 吨/日。生产甲醇的合成气由 12.5MPa 压缩到 30MPa 时压缩功为 36.3KW，而中压法甲醇合成阻力降电耗为 33.1KW。高压法为 1.7KWh，合成塔触媒 3M³，电炉总功率 540KW，电炉比高压法多耗 54KW，故不循环中压法总电耗比高压法多 49KW (33.1+54-36.3-1.7) 即每吨甲醇多耗电 101KWh。因此，高压法电耗比二种中压法都要低。

三、等高压联醇串甲烷化的初步使用

1. 概述。

等(高)压联醇专利技术，目前已在四川实施，该厂现有合成氨能力 3 万吨/年，原用铜洗法净化，铜耗大，吨氨耗铜达 0.5kg，产品主要是碳铵。该项目按合成氨能力 3.5 万吨/年，其中甲醇 0.5~1 万吨/年设计，简要工艺流程如下：



主要设备规格，甲醇合成塔、甲烷化塔均为 Φ600，标准外筒，内件为均温型，醇分为 Φ600，水分、油分为 Φ500。

2. 等高压联醇甲烷化装置的开车。

(1)甲醇和甲烷化触媒规格及装填

甲醇塔内件触媒设计容积 1.5M³，实装温州龙湾化学厂 WC-1 铜基甲醇触媒 2370Kg。甲烷化塔内件触媒设计容积 1.5M³，实装甲烷化触媒 2020Kg。

(2)触媒升温还原

该工艺流程设计中甲醇触媒和甲烷化触媒还原可同时进行，因甲烷化触媒还原时间要求较少，故先进行甲醇触媒还原，再进行甲烷化触媒升温还原，两者同时结束。这次还原两者均采用高氢法，系统先用精炼气充压到 3MPa，然后启动循环机在甲醇系统循环，整个电炉负荷和升温还原过程按水汽浓度和出水量决定升温进度。其中除少量时间外，出水速度均在 12Kg/h 以内。压力逐步增加到 5MPa，到第 52 小时，触媒热点温度 241℃，底部 238℃，累计出水 498Kg，触媒层温度均匀，再恒温出水 5 小时，累计出水达 506.4Kg，占触媒总重量之 21.4%，出水已达还原完全的程度而停止还原程序。

甲烷化触媒的还原于甲醇触媒开始升温还原后第 14 小时开始，事先将系统充压到甲醇系统压力平衡，然后打开甲烷化系统进出口阀门，这时还原用部分精炼气通过循环机在甲醇合成和甲烷化系统中循环，用甲烷化塔电炉负荷调节触媒升温，先以 30~50℃/时升温，升温在第 6 小时达到 200℃，第一次放出 11.5Kg 水，然后以 20~30℃/时速度升温，到第 26 小时，触媒层热点温度达 400℃，底部达 386℃，累计出水 58Kg，平均 2.325kg/h，出水速度均匀，每次放水多在 3Kg 左右，然后恒温出水到第 43 小时，累计出水 72.6Kg，J107 触媒还原的化学水算得为 39Kg，还原反应完全而结束。

(3) 换气投产初步情况

甲醇和甲烷化触媒还原结束后, 经过有关分析检测仪表配置和校正后, 于 5 月 30 日转轻负荷生产, 停用铜洗工段, 脱碳气经精脱硫后直接压缩到压缩机末段出口, 进入等压甲醇合成系统, 再经甲烷化精制补入氨合成回路。轻负荷生产初步情况如下: 换气后 H8A-36/320 压缩机 4 机气量全部送往甲醇甲烷化系统, 系统压力为 21.5~22MPa, 进甲醇合成气 CO 为 2~4%, 不开循环机, 甲醇触媒温度为 250℃ 左右, 甲醇塔出口气中 $\text{CO}+\text{CO}_2=0.03\%$, CO 转化率 98%, 甲烷化触媒层温度为 250℃, 出甲烷化塔气体中 $\text{CO}+\text{CO}_2<10\text{PPM}$ 。

3. 投资和预计经济效益

(1) 投资。

该项目可行性报告中, 年产总氨 3.5 万吨, 等高压联醇投资估算为 380 万元。这次建成后实际结算总投资为 332 万元, 其中设备费 173 万, 安装材料及安装费 46 万, 土建费 25 万, 仪表电器费 88 万元。部分旧设备和自制设备折价计入设备费中, 以上投资比中压法(甲醇甲烷化都要用 $\Phi 800$ 塔)要低得多。

(2) 预计经济效益。

该项目投运后, 原铜洗停用, 仅这一项可节省年操作费 200 多万元, 以年产甲醇 5000 吨计, 每吨利润 400 元计, 又增利 200 万元, 加上甲烷化消耗原料气大幅减少, 故不到一年就可回收投资, 经济效益显著, 特别是有 32MPa 压力等级 $\Phi 600$ 合成系统闲置设备的厂家, 仅花很少投资即可实施。对于已上中压联醇的厂家, 若原有甲醇合成设备为 32MPa 压力等级的, 可在此基础上实施等高压甲醇甲烷化, 投资更少。若原有甲醇合成设备为 ~15MPa 压力等级的则可保留中压联醇, 再在压缩机末段出口配置高压甲醇甲烷化, 可增加甲醇产量并达到甲烷化代替铜洗的目的。

(3) 与低压甲烷法比较经济效益

等高压甲醇串甲烷化法, 甲醇合成中 CO 转化率高达 98%, 进甲烷化塔 $\text{CO}<0.03\%$, 按 0.03% 计算, 甲烷化中消耗 $\text{CO}+\text{H}_2$ 为 0.12%, 占总原料气的 0.16%, 在甲烷化进口 $\text{CH}_4=0.36\%$ 时, 出口 $\text{CH}_4=0.39\%$, 当合成吹出气中 $\text{CH}_4=12.8\%$ 时二项相加, 甲烷化只增加原料气耗 0.4%, 比低变-甲烷化减少 9.47% 原料气, 或在相同原料气耗下增加氨产量 9% 多

四、等高压联醇串甲烷化技术中的关键问题讨论

等高压联醇串甲烷化, 这项新技术不仅涉及一个工艺方法问题, 而且关系到要求相应的设备(特别是反应器)和催化剂等, 现就几个关键问题作简要讨论:

1. 高压下的甲醇合成塔和触媒

等高压联醇中就合成压力而言, 与高压单醇处在相同压力等级, 而气体成分则与我国中压联醇相近, 但是等高压联醇中 CO 转化率几乎比中压联醇提高一倍, 故而甲醇合成反应热很大, 当气体中 CO 含量波动时, 温度效应相应增加, 这就要求前工段特别是变换气中 CO 含量稳定, 否则温度波动甚至超温。另外更需要专门设计甲醇塔, 以解决高反应热的移出, 缩小触媒层温差, 防止甲醇触媒过热。

甲醇触媒已成功地用于中压和高压, 而甲烷化触媒过去多用在低压(1.0MPa 左右), 近年来成功地用于中压(12MPa)和高压(30MPa)已有多家, 过去担心高压下甲烷化触媒强度能否适应, 会否粉化? 我们认为, 高中压下反应与低压下条件是有所不同, 它应注意在开停车和操作中升压或降压速度不能过快, 免得加大触媒颗粒内外压差, 而在正常使用中, 虽然所处压力在高压, 但触媒颗粒内外总压差很小, 因此现在已有的能满足高中压下甲烷化的触媒。

2. 甲烷化中的热平衡问题

由于甲醇化后合成气中的 CO 和 CO_2 均较低, 特别在高压甲醇后的甲烷化中反应放热更少, 故从有利反应自热进行出发, 若能使甲醇化后的高温反应气不冷却紧接甲烷化是一件好事, 早在 90 年代国内就提出合成氨原料气经过分段装有甲醇和甲烷化催化剂的反应器, 依次分别进行合成甲醇和甲烷化反应的专利技术, 但这一专利在以后的工厂实施中改为甲醇合成后气体经过冷却分离甲醇后再去甲烷化反应, 这一变化很可能是考虑到了甲醇在甲烷化过程中的反应, 残留在气体中的少量甲醇在甲烷化中转化成甲烷。根据国内外文献(见 Nitrogen No.197 和《氮肥设计》92 年 No.3), 国内李正璞提出反应为 $\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2=\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$, 国外文献提出甲醇分解成 CO 和 H_2 , 再按 $\text{CO}+3\text{H}_2=\text{CH}_4+\text{H}_2$ 进行甲烷化反应。这样看来, 甲醇化后若不分离甲醇即去甲烷化, 即使在甲烷化后经冷却分离能得到甲醇, 但其甲烷化后气体中的甲醇浓度不会高。按上述文献, 在甲烷化中已有甲醇转化为甲烷, 除此以外, 如果存在甲醇分解成 CO 和 CO_2 的反应, 则是否会导致甲烷化后气体中 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 超标而给氨合成触媒造成损害, 这些问题有待进一步探讨。解决甲烷化反应热以自热平衡的方法是从氨合成出塔气中取热, 由于等高压联醇中甲烷化反应与氨合成在同一压力等级, 故为此创造了有利条件, 我们已设计了用于进口气 CO 很低含量下的甲烷化炉。