

林达等高压甲醇甲烷化技术的开发、实施和讨论

姚泽龙 钟永芳 赵云松

(杭州林达化工技术工程有限公司 310013)

摘要: 随着我国氨厂采用甲醇甲烷化替代铜洗技术的增多, 以前有异议的高压甲醇甲烷化工艺逐渐被人们认识和采用。特别是在同样的氨醇产量下, 甲醇甲烷化装置的投资要比其他方法低得多。本文对该技术的开发、工厂应用和有关技术进行了讨论。

1. 技术背景

因 CO 、 CO_2 、 O_2 等是氨合成催化剂的毒物, 生产中一般要求将氨合成原料气 CO 等含氧化合物总量脱除至 $<10\text{ppm}$ 。脱除的方法主要有铜氨液洗涤法 (铜洗法)、液氮洗涤法和甲烷化法。甲烷化净化方法与铜洗、液氮洗法相比, 具有流程简单、投资省、运行费用低和对环境基本无污染等优点⁽¹⁾。

传统的甲烷化法精制原料气采用低变—甲烷化工艺。不足之处是所需设备体积大, 低变出口 CO 含量要求低, 变换耗汽高。降低变换耗汽又将增加 CH_4 气体生成量, H_2 耗量增大、造成吨氨原料气耗及放空气量增大等问题。

联醇工艺工业化后, 长达 20 多年的生产中均与铜洗工艺相配套。在多年的联醇工艺操作中发现, 当入甲醇合成塔的气体中 CO 体积分数为 2~3%、 CO_2 ~0.5% 时, 醇后气中 CO 与 CO_2 总量 $\leq 0.5\%$, 这样可以达到使甲烷化工艺减少 H_2 损失、降低 CH_4 生成量的目的。为此, 联醇配甲烷化工艺是较为优化的组合, 由此提出了双甲工艺。1992 年, 国内第一套以净化

精制原料气为主的工业化双甲工艺在湖南衡阳氮肥厂建成并试车成功, 这为双甲工艺的后来发展奠定了基础⁽²⁾。

随着国内甲醇需求量的增加, 可控制醇氨比的双甲(实为“三甲”)工艺被提出, 即采用两甲醇化塔串联—甲烷化工艺流程。第一套甲醇塔以产醇为主, 第二套甲醇塔及甲烷化塔仍用于净化, 甲醇产量可提高, 但装置整体投资较大, 设备利用率不高。为降低设备投资, 我公司提出等高压甲醇甲烷化技术, 采用一套甲醇塔和一套甲烷化塔实现多产甲醇和原料气精制的双重目的。该技术 92 年申请了国家发明专利, 是目前高压甲醇甲烷化唯一受到保护的国家发明专利。⁽³⁾

2. 等高压甲醇甲烷化流程及特点

脱碳气经精脱硫使总硫含量 $<0.1\text{ppm}$, 然后压缩到与氨合成同等压力后, 将气体中的 CO 、 CO_2 转换为甲醇, 再经过甲烷化塔将气体中的 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 降到 $<10\text{ppm}$, 流程框图见图 1。该工艺特点:

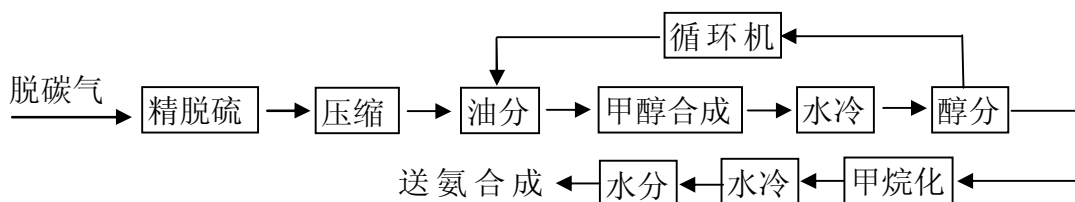


图 1 等高压甲醇甲烷化流程图

(1) CO 单程转化率高。甲醇和甲烷化反应是体积缩小反应，提高压力有利于提高 CO 转化率。CO 在中压 12~15MPa 下单程转化率为 70~80%，在高压下可达到 95% 以上。

(2) 触媒空时产率高。合成反应压力与甲醇产量之间的关系式为 $R=0.05P^2$ (R—单位数量催化剂得到的甲醇量, g/Lcat·h; P—合成反应压力, $\times 10^5$)⁽⁴⁾, 同等甲醇生产能力下, 高压反应所需的触媒装量比中压要少。

(3) 有利于甲醇、水分离, CO+CO₂ 出口含量低。提高压力有利于甲醇、水的分离和

CO₂ 在水中溶解, 因而降低了醇分和甲烷化水分气相出口中 CO+CO₂ 的含量。循环气中醇含量的降低, 可减少副产物生成。

(4) 设备投资省。中压双甲受 CO 转化率限制, 为达到气体进甲烷化的要求, 需配置 2 套甲醇塔, 后甲醇塔采取低空速、低 CO 浓度。以年产 10 万吨总氨, 3 万吨甲醇为例, 采用中压双甲和等高压甲醇甲烷化工艺的主要设备分别见表 1。从表中可看出: 采用等高压甲醇甲烷化工艺投资比中压省 1/3~1/2。

表 1

中压甲醇甲烷化主要设备表			等高压甲醇甲烷化主要设备表		
设备名称	设备规格	数量	设备名称	设备规格	数量
油分	Φ800	2	油分	Φ800	1
甲醇塔	Φ1200 Vcat10m ³	2	甲醇塔	Φ1000 均温型	1
甲烷化塔	Φ1000 Vcat6.5m ³	1	甲烷化塔	Φ800 均温型	1
醇分	Φ800	2	醇分	Φ800	1
水分	Φ800	1	水分	Φ600	1
醇预热器	Φ800	2	烷化预热器	Φ600	1
烷化预热器	Φ800	1	循环机	DZW-2.8/285-320	2
循环机	DZW12-4/115-135	3			
设备投资~1400 万元。			设备投资~850 万元。		

(5) 醇氨比调节幅度大。10 万吨总氨规模的化肥厂采用等高压甲醇甲烷化工艺, 醇氨比可达 0.25~0.4。

(6) 生产操作稳定。采用 JW 均温型内件, 通过计算机模拟软件实现对反应器的优化, 使反应热及时移出塔外, 保证了等高压双甲的稳定运行。

(7) 工程建设周期短。国内现有的中小型合成氨厂经过多年的发展, 淘汰下一部分高压

合成装置, 利用其完全可实现等高压甲醇甲烷化的改造, 不仅设备投资不大, 而且建周期非常短。

3. 等高压甲醇甲烷化技术的应用

目前, 我公司等高压甲醇甲烷化技术已分别在四川科达、浙江江山和山西临猗成功投运, 其中包括在合成氨厂原有的中压联醇装置后串高压甲醇甲烷化取代铜洗流程。

(1) 1998 年, 本技术首先在四川科达化工

总厂应用。该厂合成氨能力 3.5 万吨/年，联产甲醇 0.5~1 万吨，总投资 330 万元。主要设备规格见表 2。

换气生产后，压缩机全部气量一次性通过甲醇甲烷化系统，系统压力 21.5~22MPa，甲醇塔进塔气 CO 2~4%，出甲醇塔气体 CO+CO₂ 约 0.03%，出甲烷化塔气体中 CO+CO₂<10ppm，直接送入氨合成系统。⁽³⁾

表 2 科达化工等高压甲醇甲烷化设备表

设备名称	设备规格	数量
油分	Φ 500	1
甲醇合成塔	Φ 600 均温型 Vcat1.5m ³	1
甲烷化塔	Φ 600 均温型 Vcat1.5m ³	1
醇分	Φ 600	1
水分	Φ 500	1

(2) 浙江江山化工股份公司原氨合成原料气采用的是中压联醇串铜洗工艺。2002 年，利用我公司专利技术对其铜洗进行改造，在原中压联醇后串 Φ 600 系列的等高压甲醇甲烷化，处理气量 14000Nm³/h，CO 2~4%，中压联醇、高压甲醇均不开循环机和电炉。高压甲醇塔进口气体 CO<2.0%，出口<0.1%，高压甲烷化出口气体 CO+CO₂<10ppm。⁽⁵⁾

(3) 2003 年，山西丰喜集团临猗二分厂采用我公司技术投运成功。主要设备见表 3。

表 3 临猗二分厂等高压甲醇甲烷化设备表

设备名称	设备规格	数量
油分	Φ 600	2
甲醇合成塔	Φ 800 均温型 Vcat3.3m ³	2
甲烷化塔	Φ 800 均温型 Vcat3.4m ³	1
醇分	Φ 600	2
水分	Φ 600	1
醇烷预热器	Φ 500	3

该套装置设计处理气量 30000Nm³/h，CO 2.5~3.5%，CO₂<0.6%，操作压力 32MPa。投入生产时只开单塔运行，气量 26700Nm³/h，CO~3%，CO₂ 0.5~0.6%，甲烷化塔进口气体 CO 0.1%，CO₂0.2%，出甲烷化塔气体 CO+CO₂<10×10⁻⁶，日产甲醇 36~42 吨，超过了设计能力。⁽⁶⁾

最近又一套等高压甲醇甲烷化装置在宁波四明化工有限公司顺利投产，浙江绍兴化肥厂的等高压甲醇甲烷化装置也将于近期投运。

4. 等高压甲醇甲烷化技术讨论

等高压甲醇甲烷化工艺是在联醇和甲烷化技术基础上发展的新技术，以下对用户关心的几个问题作出说明，特别是与中压双甲的比较：

(1) 高压合成能耗

高压法仅生成甲醇的这部分气体压缩功比中压法增加了，但高压下气体体积小，循环功又比中压法有所降低。综合比较，采用等高压双甲在能耗上并不比中压法高很多。

对于合成氨能力在 6 万吨以下的小氮肥厂，采用等高压甲醇甲烷化工艺生产 1~2 万吨甲醇，压缩功增加并不大，但投资与中压相比具明显优势，且工艺流程简单，建设周期短。

6 万吨以上氨能力的中型氮肥厂，建议采用类似浙江江山的工艺流程，即首先在中压下生产部分甲醇，然后将合成气压缩至氨合成压力，进行等高压甲醇甲烷化反应，以降低压缩功耗。该流程与中压法相比，虽也增加一套甲醇塔，但甲醇塔规格小、设备投资省。更为主要的是：由于高压甲醇塔 CO 转化率高，因而

中压合成后的醇分离气 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 与中压双甲第一套甲醇塔出口相比可适当放宽, 在提高甲醇产量的同时, 更能保证进氨合成原料气 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 总量不超标。

(2) 高压甲醇合成副产物

有人认为高压下生成的粗甲醇副产物较中压下多, 增加了甲醇精馏的能耗, 但无生产数据证实。

实际上甲醇合成反应的同时, 都伴随着一些副反应, 其大部分也向着体积缩小的方向进行, 但缩小的比例大多不如生成甲醇反应大⁽⁵⁾。另外, 副产物的生成主要与催化剂、反应温度有关。过高的反应温度对粗甲醇质量是不利的, 这就是为什么铜基甲醇催化剂即使到使用后期温度也不能超过 300°C 。⁽⁴⁾ 在实际生产过程中, 我们均温型高压甲醇塔在触媒使用后期温度最高控制在 280°C 。

(3) 单台甲醇塔的甲醇甲烷化系统平稳运行

在我们与客户进行技术交流时, 有客户提出如果等高压甲醇甲烷化装置中只配一台甲醇塔时, 因甲醇催化剂使用寿命较甲烷化、氨合成催化剂短得多, 在甲醇塔更换、还原催化剂时, 甲烷化、氨合成是否只能停车等待。我们的答案是否定的。

目前合成氨厂普遍采用的变换工艺不外乎中变串低变或中、低、低工艺流程, 而脱碳以变压吸附新技术为主, 多氨法 (MDEA)、改良热钾碱法并存。在《小合成氨厂工艺技术与设计手册》中指出在 Cu-Zn 系低变催化的三催化剂净化工艺中, 气体绝大部分 CO_2 被脱除, 只要进入低变催化剂的气体中汽气比在

0.15 以上, 低变炉出口中 CO 含量就可以降至 0.2% 以下; 在 Co-Mo 系宽温催化剂的三催化剂净化工艺中, 由于大量的 CO_2 未被脱除, 控制汽气比大于 0.7 , 温度小于 190°C 就能控制出口气体 CO 小于 0.2% 。采用变压吸附进行脱碳可以控制 $\text{CO}_2 < 0.5\%$ 以下, 而多氨法脱碳工艺对 CO_2 的净化度可以达到 $0.01\sim 0.2\%$, 改良热钾碱法也可以达到 0.1% 以下⁽⁷⁾。所以在等高压甲醇甲烷化装置中设置一台高压甲醇塔是可行的, 也是可靠的。在对高压甲醇塔进行更换、还原催化剂时只要稳定控制变换、脱碳工艺指标, 气体是可以满足直接进甲烷化的要求的。

5. 关于甲烷化塔的热平衡

由于甲醇化出口 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 含量仅 $\sim 0.1\%$, 甲烷化塔内的床层总温升 $\sim 10^\circ\text{C}$, 而生产过程水冷器热量损失就达 $30\sim 40^\circ\text{C}$, 因而甲烷化反应需外供热量。有些文章称甲烷塔可“完全自热”是不科学的, 所谓“自热”是指利用自身反应热维持合成塔热量平衡, 借用外部热量 (包括氨合成系统内) 也不能称为“自热”或“全自热”。

甲烷化反应所需外热可通过高温工艺气体 (变换气、氨合成气等)、蒸汽或电加热器等几种形式提供。当初我们对江山化工股份公司的采用上述几种方案进行了比较, 最终确定采用电炉取热, 其原因主要有三:

(1) 设备投资省, 安全隐患降低。采用变换热气或合成氨出塔气加热甲烷化入塔气, 需增加一台高压换热设备。同时, 合成氨具有高温、高压、易燃易爆特点, 管道、设备连接点的增

加，使安全隐患也相应增加。

(2) 流程较长、阻力增加。

(3) 设备运行可靠性降低。因甲烷化装置在高温高压高氢下操作，而且外部供热是最后一级换热设备。如采用变换气加热甲烷化气体，正常生产时变换气温度 $\sim 450^{\circ}\text{C}$ ，压力 $\sim 0.8\text{MPa}$ ，而甲烷化经加热后将从 $>200^{\circ}\text{C}$ 升到 $\sim 270^{\circ}\text{C}$ ，压力 $\sim 30\text{MPa}$ 。在这样苛刻的条件下，一方面设备投资大，另一方面设备可靠性将受到高温、高压差、高氢威胁。同样采用氨

合成出塔气加热甲烷化气体，当甲烷化触媒在升温还原时，氨合成停车，造成无热可供，正常生产时设备安全存在隐患。

(4) 采用电炉加热优点：设备结构紧凑、投资费用低，操作简便，安全隔离。

综合以上几点，在甲烷化塔内设置电炉加热甲烷化气体是最简便、最安全的方案。经过在江山化工股份公司的实际运行数据来看，吨氨耗电 $\sim 15\text{KWh}$ ，达到预期效果。

参考文献：

- (1) 沈浚，朱世勇，冯孝庭等.氨合成.化学工业出版社，2001：606~640
- (2) 杨挺等.联醇工艺进展.煤化工，2004（6）：10~14
- (3) 楼寿林.合成氨等高压联醇串甲烷化装置及其应用.小氮肥，1998（1）
- (4) 冯元琦.联醇生产.化学工业出版社，1994：88~89
- (5) 王日洪，周传华.等高压甲醇甲烷化技术的应用.化肥工业，2002（5）：55~57
- (6) 王中刚，韩喜民等.高压双甲在我公司应用小结.小氮肥，2003（7）：15~17
- (7) 梅安华，汪寿建等.小合成氨厂工艺技术与设计手册.化学工业出版社，1995：391~706