

等高压甲醇甲烷化技术在小氮肥厂的改造与应用

冯再南 崔志杰 周传华 姚泽龙

(杭州林达化工技术工程有限公司 310013)

摘要 本文针对 40~60kt/a 规模小氮肥厂特点，从合成原料气净化上提出等高压甲醇甲烷化技术改造路线，并结合浙江绍兴化工有限公司改造经验，阐述该技术具有投资低、见效快等特点，旨为小氮肥厂改造提供有益参考。

关键词 等高压双甲 甲醇 甲烷化

1 前言

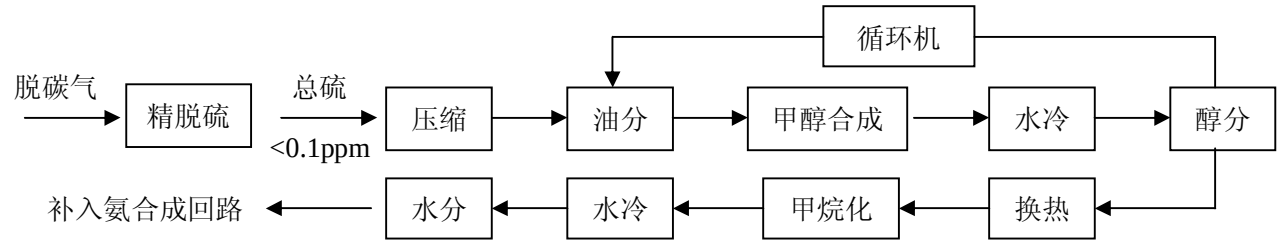
国内目前约有 500 家小氮肥厂的合成氨能力在 60kt/a 以下，这些厂普遍存在技术水平落后、能耗高、污染严重和经济效益差等特点。党的“十一五”规划对节能降耗、降低污染排放已有明确要求，这对小氮肥厂可谓“雪上加霜”。

合成原料气的净化是生产中至关重要的工序。随着耐硫低温变换催化剂和精脱硫技术的发展，中小氮肥厂相继出现联产甲醇、甲烷化、双甲等工艺

替代铜洗，本文着重说明等高压甲醇甲烷化技术(以下简称“等高压双甲”)在小氮肥厂应用的优势。

2 等高压双甲流程

脱碳气经精脱硫使总硫<0.1ppm，然后经压缩机将气体提压至氨合成相同操作压力等级，通过甲醇合成塔将 CO、CO₂ 转化为甲醇，再经过甲烷化塔将气体中的(CO+CO₂)降到 10ppm 以下，流程见下图。



3 技术特点

(1)工艺流程简单，操作简便。

(2)CO 单程转化率高。甲醇合成和甲烷化反应均是体积缩小的反应，提高压力有利于提高 CO 转化率。在氨合成压力下，甲醇合成 CO 单程转化率达>95%，正常生产中甲醇合成可不开循环机。

(3)催化剂时空产率高。根据关系式 $R=0.05P^2$ (R—单位催化剂单位时间内得到的甲醇量，g/Lcat·h；P—合成反应压力，×10⁵Pa)，同等甲醇生产能力下，高压反应所需的甲醇催化剂量要比中压少。

(4)出口 CO+CO₂ 含量低。压力提高有利于甲

醇、水的分离和 CO₂ 在水中溶解，从而降低了醇分出口气相中 CO+CO₂ 总量。

(5)醇氨比调节幅度大，可达 0.25~0.4。

(6)生产操作稳定。采用 JW 均温型内件，反应热能及时移出塔外，保证了生产安全稳定运行。

(7)改造后，三废排放对环境基本无污染。

4 改造建议

小氮肥厂受生产规模小、资金和技术投入困难等约束，进行合成原料气净化技术改造时，应认识到以下几点：

(1)双甲工艺应以净化为主。

由于甲醇价格处于高位，不少小氮肥厂计划新建和提高甲醇产能。事实上，由于近年来较为可观的甲醇生产利润已促使不少企业新上甲醇装置——特别是多套大型低压装置。大型化、规模化的甲醇企业必将带动我国甲醇装置整体生产成本的下降和市场竞争力的提升。联醇工艺只是我国经济、技术落后时期的产物，小规模甲醇企业的生存空间必将越来越小。小氮肥厂在技术改造时，生产甲醇只是作为合理利用气体资源、改变化肥企业品种单一劣势的一种有效途径。因此在采用双甲技术进行原料气净化时，小氮肥厂的甲醇生产应以净化为主。

(2)采用等高压双甲技术，单套设备生产能力大。

在氨合成相同压力下，甲醇合成 CO 转化率高，采用林达 JW 均温型内件，催化剂层温差小，生产

操作稳定，进塔 CO 含量可比中压适当放宽，具有联产甲醇和气体净化双重目的，提高了设备利用率。生产甲醇所增加的压缩功并不大。

(3) 降低改造费用、缩短建设周期。

同等生产能力下，设备规格要比中压小。小氮肥企业由于氨合成能力小，净化设备完全可利用原合成氨淘汰的旧高压设备进行改造。如采用中压法，设备规格大，旧高压设备很难利用，投资大，建设周期长。

5 应用

5.1 等高压双甲技术由于具有上述优势，因而在小氮肥厂改造和搬造中得到了很好的应用，部分投运厂家见表 1。

表 1

投产厂家	氨能力 10 ⁴ t/a	甲醇能力 10 ⁴ t/a	设备规格		改造费用 万元	投产 日期	备注
			甲醇塔	甲烷化塔			
浙江江山化工股份公司	4	0.5	Φ 600	Φ 600	300	2002.2	部分利旧
山西丰喜集团临猗二分厂	7	1	2* Φ 800	Φ 800	600	2002.12	部分利旧
宁波四明化工有限公司	4	2*0.5	2* Φ 600	Φ 600		2005.8	部分利旧
绍兴化工股份有限公司	6	1	Φ 800	Φ 800		2005.12	部分利旧

5.2 投运情况

浙江绍兴化工有限公司在 2005 年旧厂搬迁改造过程中，采用林达等高压双甲技术替代铜洗并副产甲醇，合成塔内件采用 JW 均温型，保证生产安全稳定运行。

5.2.1 主要设备规格见表 2。

表 2

设备名称	设备规格	台数
甲醇合成塔	DN800×16685 触媒装量：3.75m ³	1
甲烷化塔	DN800×16685 触媒装量：3.75 m ³	1
甲醇合成循环机	1.9 m ³ /min	2
甲醇水冷器	淋洒式，F=112 m ²	1
甲烷化水冷器	淋洒式，F=112 m ²	1
甲烷化塔外换热器	DN800×8231	1

F=128.5m ²		
甲醇合成油水分离器	DN600×3626	1
甲烷化水分	DN500×2590	1
粗甲醇中间槽	DN1200×4000	1

5.2.2 催化剂的装填及升温还原

甲醇及甲烷化触媒采用均匀撒布法的装填，确保触媒装填均匀，触媒装填之前要过筛。

甲醇合成催化剂选用南京化工研究院 C301 型高压甲醇催化剂，规格 Φ5×5，装填量 6000Kg，催化剂采用脱碳气还原，控制 CO<1.0%，CO₂<0.5%。升温还原自 2005 年 12 月 1 日 10:00 开始至 12 月 3 日 16:00 结束，累计耗时 53h。首先用精炼气吹扫、置换环路直至 O₂<0.2%，将系统压力提至 5.5Mpa，然后用电炉升温，升温过程开两台 1.9m³/min 循环机。整个还原过程

升温出水都比较平稳，累计出水量 1190Kg，催化剂的出水量约为催化剂重量的 20%，还原末期热点温度为 240℃。甲醇触媒升温还原数据摘录见表 3。

甲烷化触媒选用西南院 CNJ-2 型催化剂，规格 $\phi 5 \times 5$ ，装填量 3750Kg，催化剂采用醇后气（CO+CO₂%: <0.5%）进行升温还原，系统压力维持在 5.0MPa，开二台 1.9 m³/min 循环机，升温还原累计耗时 39h，累计出水量 210Kg，催化剂的理论出水量为催化剂重量的 5.6%。甲烷触媒升温还原数据摘录见表 4。

表 3

时间	触媒层温度/℃						塔入口 压力 /Mpa
	1	2	3	4	5	6	
05.12.1	66	88	89	88	89	87	5.0
19:00	68	88	89	89	88	87	
05.12.2	74	94	95	94	94	93	5.3
5:00	74	94	95	94	94	93	
05.12.2	120	149	150	148	147	143	5.2
23:00	123	149	149	147	145	141	
05.12.3	185	244	245	237	233	224	5.3
16:00	185	243	242	237	230	223	

表 4

时间	触媒层温度/℃						塔入口 压力 /Mpa
	1	2	3	4	5	6	
05.12.3	130	173	170	171	173	148	5.4
19:00	132	175	168	165	165	147	
05.12.4	375	385	401	400	403	393	5.3
5:00	376	383	380	380	388	379	
05.12.4	258	263	266	267	268	262	5.3
23:00	255	261	265	267	268	259	
05.12.5	248	250	255	258	259	264	5.3
9:00	245	248	247	248	257	255	

5.2.3 双甲系统工艺指标

- ①系统入口压力：>20.0MPa；
- ②甲醇塔初期热点温度：230±5℃；
- ③甲醇及甲烷化水冷出口气体温度：<40℃；
- ④醇分液位：1/2~2/3（液位严禁超标）；

- ⑤甲烷化塔初期热点温度：250±5℃；
- ⑥系统出口 CO+CO₂：<10ppm；
- ⑦甲醇塔及甲烷化塔压差：<1.5MPa；
- ⑧甲醇塔入口 CO%：1.5~3.0%，CO₂%<0.5%；
- ⑨甲醇塔出口：CO+CO₂%：<0.5%。

5.2.4 生产运行情况

2006 年 3 月平均每天产液氨 160t，平均每天产甲醇 12t，甲醇塔不开电炉，合成回路不开循环机，甲烷化塔电炉功率平均为 109KW，系统出口微量 CO+CO₂<10ppm，甲醇系统压差及甲烷化系统压差均为 0.2MPa，甲醇系统入口压力为 21.8MPa，甲醇塔触媒层热点温度为 233℃，甲烷化塔触媒层热点温度为 265℃。

6 讨论

(1)高压甲醇合成能耗

一方面，高压法生成甲醇部分的气体压缩功比中压法增加；另一方面，高压下气体体积小，循环功比中压法有所降低。综合比较，等高压双甲在能耗上并不比中压法高很多。对于总氨能力在 6 万吨以下的小氮肥厂，采用等高压双甲工艺生产 1~2 万吨甲醇，压缩功增加并不大，但投资与中压相比具有明显优势，且工艺流程简单，建设周期短。

(2)高压甲醇合成副产物

甲醇合成副产物与气体净化程度、催化剂、反应温度和生产管理等因素有关。当然，过高的反应温度对粗甲醇质量是极为不利的，等高压双甲技术采用 JW 均温内件实现催化剂层温度的均匀分布，操作稳定，有效的控制催化剂温度在使用范围内，保证了粗甲醇的生产质量，无任何生产数据证实高压下生成的粗甲醇副产物较中压下多。

(3)甲烷化塔的热平衡

由于甲醇化出口 CO+CO₂ 含量~0.1%，甲烷化反应放热较少，不能依靠自身反应热来维持反应温度，设计可通过电炉直接加热，也可利用变换气、氨合成出塔热源加热。