

# 节能合成反应器与合成技术

杭州林达化工技术工程有限公司

近年来，我们除了设计用于联醇和单醇生产的各种不同规格的均温型甲醇塔，已有 160 多套(包括山东郯城化肥厂  $\Phi 1200$  联醇塔)成功投产使用外，还开发副产蒸汽甲醇塔、氨合成等高压联产甲醇合成塔，甲烷化塔和节能合成技术，开发一步法二甲醚合成塔、新型氨合成塔，其中含有不少新创的技术。这些技术已经在工厂实施或正在实施中，现择要简介如下：

## 一、前置式副产蒸汽甲醇合成塔，即节能冷管型甲醇合成反应器。（专利号：ZL95202709.7）

主要由触媒管 R，进出气体换热器 E1，副产蒸汽锅炉 E2 组成。冷气在 E1 中被回收部分热量后的反应气加热再进入触媒管 R 中反应合成甲醇，出 R 的反应气温度约  $260^{\circ}\text{C}$  进前置式副产蒸汽锅炉 E2 加热锅炉水产生蒸汽，反应气降温到约  $160^{\circ}\text{C}$  去气体换热器 E1 加热进塔冷气。前置式副产蒸汽锅炉 E2 放在甲醇塔外，气体换热器 E1 的位置可采用下述各个方案：

1. 换热器 E1 放在甲醇塔内，这种情况下，出触媒管 R 的反应热气先在塔外蒸汽锅炉 E2 回收热量后再回塔内气体换热器 E1 加热入塔气，换热器在塔内时设计了列管和螺旋板式二种型式供用户选择。
2. 换热器 E1 设在甲醇塔外。这种情况下甲醇塔内只有触媒管，进甲醇塔冷气先经内外筒环隙后再出塔，在塔外换热器 E1 中与经副产蒸汽回收热量后的反应气加热后再次入塔进触媒管 R 反应合成甲醇。
3. 换热器 E1 分设在塔内和塔外。这时冷气先在塔外换热器中，用进水冷却器前的出塔反应气加热，然后入塔再在塔内换热器中被加热，再去触媒管 R 合成甲醇，出触媒管 R 反应气则先出塔，在塔外副产蒸汽锅炉 E2 中回收热量，然后再入塔在塔内换热器中加热入塔气。

实例：前置式  $\Phi 1000$  副产蒸汽甲醇塔于 94 年 12 月在广州氮肥厂一次投运成功，显示出产量高，原料消耗低，能耗少的优越性。在 20 Mpa 和入塔气  $65000\text{ NM}^3/\text{h}$ ，CO 7.3% 条件下出塔气中 CO 1.0%，甲醇日产达 145 吨，每吨纯甲醇油耗仅 0.86 吨，每吨甲醇副产 0.6Mpa 蒸汽 500kg 以上，获得显著的经济效益，投产不到二个月，回收由合成氨改建  $\Phi 1000$  单醇装置的全部投资。

## 二、氨合成等高压甲醇甲烷化节能合成技术。（专利号：ZL93105920.8）

### (一)简要原理

用铜洗法净化氨合成原料气，存在能耗高、污染环境、工艺落后的问题，改造方向主要是用甲烷化代替铜洗。近年来国内外提出的原料气甲醇化后甲烷化的方法既可联产甲醇，又能达到甲烷化精制原料气的目的，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(中等压力)进行，甲烷化后再压缩到高压去氨合成。但与我国现有的中压联醇不同，在中压联醇中，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  $\text{CO}+\text{CO}_2\leq 0.5\%$  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  $\text{CO}+\text{CO}_2$  浓度和空速。氨合成等高压甲醇甲烷化合成技术就是将原料气直接加压到氨合成压力，即从压缩机末级出来，先后经过甲醇合成，甲烷化和氨合成，由于提高甲醇合成压力十分有效地提高了甲醇合成中 CO 转化率，使其达到 90% 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，满足了甲烷化的要求，可谓一举二得。

## (二) 中压与高压下甲醇合成和甲烷化的几种方案

现以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计算对比,工艺条件为进甲醇系统原料气量 18000NM<sup>3</sup>/h,其中 CO 5%, CO<sub>2</sub>0.5%, CH<sub>4</sub> 2%, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 气比例按进氨合成需要调节,甲醇合成塔取 Φ600,触媒装量 1.45M<sup>3</sup>。中压联醇合成压力 12.5MPa,高压为 30MPa。计算 6 种工况结果见表,其中除工况 4 外均不采用循环。

工况 1 为普通中压联醇,CO 转化率 56%。醇后气 CO+CO<sub>2</sub> = 2.53%

工况 2 将空速降低一半,CO 转化率到 79%,醇后气 CO+CO<sub>2</sub> = 1.27%

工况 3 中压甲醇甲烷化,进塔气 CO 降到 2%,则 CO 转化率为 86.6%,醇后气中 CO+CO<sub>2</sub> = 0.33%,达甲烷化要求。

工况 4 中压法原料气中 CO 5%,循环比为 2,入塔气量 9000NM<sup>3</sup>/h,CO=1.82%时,CO 转化率 88.2%,醇后气 CO+CO<sub>2</sub> = 0.27%,符合甲烷化要求,甲醇产量 5.36 吨/日。

工况 5 等高压法甲醇甲烷化,进塔气量 18000NM<sup>3</sup>/h,CO=5%,CO 转化率为 97.3%,醇后气 CO+CO<sub>2</sub> = 0.19%,甲醇产量 31.1 吨/日。

工况 6 高压 30MPa 下,进塔气量 18000NM<sup>3</sup>/h,CO=8%,则 CO 转化率 96.8%,醇后气中 CO+CO<sub>2</sub> = 0.48%。

由计算结果可见氨厂采用甲醇化甲烷化工艺可有下列三种方案:

方案 1 中压(10-13MPa)甲醇化甲烷化法。为达到甲烷化进口气 CO+CO<sub>2</sub> < 0.5% 控制指标,必须采用低空速(6000~7000h<sup>-1</sup>),进塔气低 CO 浓度(CO 2% 左右),在不采用循环时,醇氨比只有 0.1 左右,甲醇产量低,4 吨/日 M<sup>3</sup>,年产 6 万吨总氨时甲醇产量为 4000-5000 吨/年。

方案 2 循环中压甲醇甲烷化法,中压下获得高醇氨比就需采用循环。当循环比为 2,进甲醇系统 CO=5%,入塔气 CO=1.82%,空速 6000~7000h<sup>-1</sup> 时,醇后气达甲烷化要求,醇氨比达 0.256,年产总氨 5 万吨时甲醇产量达 10000 吨/年。但触媒的生产强度只有 3.7 吨/日 M<sup>3</sup>。

方案 3 等高压(30MPa)甲醇甲烷化,不必采用循环,空速约 12000h<sup>-1</sup>,进塔 CO 浓度 5-8%,CO 转化率达 95% 以上,醇后气 CO+CO<sub>2</sub> 达到甲烷化要求,总氨能力为 5 万吨时,甲醇产量可达 10000~15000 吨/年,醇氨化 0.25~0.4,触媒生产强度 21.6~33.6 吨/日 M<sup>3</sup> 为方案 1 和 2 的中压甲醇甲烷化的 5~9 倍。

工况	压力 MPa	进塔气量 NM <sup>3</sup> /H	气体成分%		醇后气%			CO 转化率 %	甲醇产量 吨/日	醇氨比
			CO 进	CO <sub>2</sub> 进	CO 出	CO <sub>2</sub> 出	CO+CO <sub>2</sub>			
1	12.5	18000	5.0	0.2	2.34	0.11	2.53	55.9	17.88	1:7.4
2	12.5	9000	5.0	0.2	1.15	0.07	1.27	79.0	12.60	1:5.1
3	12.5	9000	2.0	0.2	0.29	0.04	0.33	86.2	5.82	1:12
4	12.5	9000	1.82	0.11	0.22	0.04	0.27	88.1	5.36	1:3.9
5	30.0	18000	5.0	0.2	0.15	0.03	0.19	97.3	31.1	1:4.0
6	30.0	18000	8.0	0.2	0.40	0.04	0.48	95.8	48.38	1:2.3

### (三)技术经济效益比较

#### 1.电耗

##### (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,由工况 5 生成的甲醇产量算得方案 3 中这部分原料气由 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

方案 2 循环中压甲醇甲烷化法当进甲醇原料气与高压法相同为 18000NM<sup>3</sup>/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  $\Phi 600$  甲醇塔配电炉功率 260KW,即每 M<sup>3</sup> 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 9M<sup>3</sup> 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和氨产量时用方案 2 的中压法比高压法多耗电 157KW。用方案 1 的中压法时,甲醇合成气体不循环,醇氨比为 1:12,甲醇产量 3841 吨/年,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,合成塔触媒 3M<sup>3</sup>,电炉总功率 540KW,电炉比高压法多耗 54KW,故方案 1 的中压法总电耗比高压法多 49KW。因此,高压法电耗比二种中压法都要低。

#### 2. 触媒用量和设备投资

对年产 4~5 万吨总氨甲醇甲烷法工艺装置,方案 1 中压法,甲醇产量 4000~5000 吨/年,为高压法 10000~15000 吨/年的 1/3,触媒用量为高压法的 2 倍,设备投资为高压法的 1.5 倍多。方案 2 中压法循环,甲醇产量提高到高压法一样时,触媒用量为高压法的 6 倍,即高压法 1.5 M<sup>3</sup>,中压法需 9 M<sup>3</sup>,设备投资为中压法的 4 倍多。对于有 32MPa 压力等级设备可利用的工厂,高压法投资将更低。

实例:四川某厂总氨 3~5 万吨/年,采用与合成氨等高压甲醇甲烷化,可联醇甲醇 1 万吨左右。甲醇合成塔和甲烷化塔均采用  $\Phi 600$  合成塔,触媒装量各为 1.5 M<sup>3</sup> 左右,将于年内投运。国内相同总氨能力为 3.5 万吨,用中压甲醇甲烷化的某厂,用  $\Phi 800$  甲醇合成塔和  $\Phi 800$  甲烷化塔,醇后气 CO+CO<sub>2</sub>=0.30~0.5%,月产甲醇 240 吨。

**结论:** 合成氨厂采用等高压甲醇甲烷化具有甲醇产量高,能耗低,设备投资少,经济效益明显的优点。