

# 单醇生产中的变换工艺

曾建桥, 谢金金

(华烁科技股份有限公司 湖北省化学研究院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**单醇生产的变换工序中 CO 的变换反应为浅度变换, 反应的汽气摩尔比( $R$ )较低。在此条件下 Fe-Cr 系中变催化剂易产生过度还原反应、F-T 反应等副反应, 导致中变催化剂反复相变, 强度下降, 使用时间短, 影响了甲醇的生产。而 Co-Mo 系低温变换催化剂却不存在此类问题, 因而得到了广泛应用, 其应用工艺主要有三种类型, 即一、二、三段式变换工艺, 该类型的工艺各有特点, 其能耗有较大幅度的降低。

**关键词:**单醇; 变换工艺; 甲醇; 催化剂; 比较

**中图分类号:**TQ113.264.2; TQ351.274

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2010)11-0072-04

## Shift process in production of single-alcohol

ZENG Jian-qiao, XIE Jin-jin

(Haiso Technology Co., Ltd., Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The shift process of the CO transformation reaction in single methanol production is shallow, and the vapor/gas molar ratio( $R$ ) is lower. As a result, the secondary reaction of middle temperature shift catalyst of Fe-Cr series such as over-reduction, F-T reaction and so on would occur easily under these conditions, then lead to phase change repeated, reduction of strength and service time shortened, so as to affect the production of methanol. However, this case will not occur when Co-Mo series low temperature shift catalyst of Fe-Cr series is adopted, it has found wide utilization, and there are three types of application process: the one stage, two stages and three stages of shift process, the process of each type has its feature respectively, the energy consumption is reduced drastically.

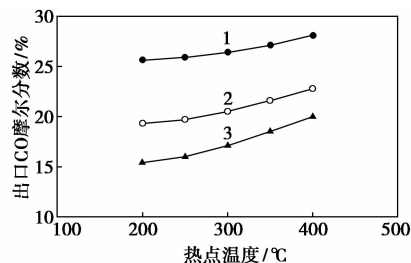
**Key words:** single-alcohol; shift process; methanol; catalyst; comparison

随着甲醇应用市场的开拓, 化工企业对甲醇生产的投入逐步加大, 旧装置的改造、新装置的建成, 甲醇产量日益增加。所谓单醇, 即生产的终点产品单一为甲醇而称之。我国生产甲醇的原料气主要由煤、焦炭制得, 主要成分约为: CO 37%, CO<sub>2</sub> 6%, H<sub>2</sub> 50% (摩尔分数, 下同), 由于氢碳比较低, 不符合产醇的要求, 该气源须经过变换反应提高 H<sub>2</sub> 的含量, 变换后的 H<sub>2</sub> 摩尔分数 55% ~ 56%, CO 摩尔分数 22% ~ 25%, 变换率为 32% ~ 41%。很显然, 单醇变换为浅度变换, 所要求的汽/气摩尔比( $R$ )较低。在此种情况下, 选择合宜的变换工艺尤为重要, 因为不同的变换工艺所选用的催化剂不同。变换工艺一般有 2 种: 中温变换工艺和低温变换工艺, 本文中对此 2 种工艺予以一定程度的分析。

## 1 变换工艺的分析

### 1.1 CO 变换反应的平衡浓度

当已知原料气的组成, 添加的蒸汽量和反应的热点温度时, 利用平衡常数  $K_p$  与气体组成的关系, 可以计算出, 一定汽/气摩尔比和温度(热点)时其变换反应达到平衡时 CO 的浓度。计算结果见图 1。



$R$  为: 1—0.10; 2—0.16; 3—0.20

图 1 CO 平衡浓度图

由图 1 可见, 当热点温度  $< 450^{\circ}\text{C}$  时, 要达到单醇生产的要求, 其  $R < 0.2$ , 相同  $R$  的情况下, 热点愈高, 出口 CO 浓度愈大; 热点相同时,  $R$  增加, 出口 CO 含量下降, 反之, 亦然。CO 的变换反应是一个放热反应, 反应温度愈低, CO 变换反应的平衡常数愈大。经计算, 在一定  $R$  下, CO 每转化 1% (摩尔分数, 下同), 温升约  $9^{\circ}\text{C}$ , 当 CO 转化 12% 时, 床层温升约  $108^{\circ}\text{C}$ 。不论采用何种变换催化剂, 变换炉入口温度一定, 当变换率相同时, 其热点也就确定了。不同组成的催化剂, 由于活性温度的不同, 必有不同的入口温度, 但反应热产生的温差是相近的, 只不过热点不同而已。

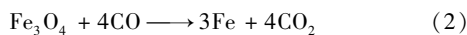
### 1.2 中温变换工艺

中温变换系统简称“中变”系统,该系统全部使用 Fe-Cr 系催化剂,主要组成为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,该催化剂使用前须经 H<sub>2</sub>、CO 还原将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 后才有活性,起活温度 > 280℃,操作温区为 300 ~ 500℃,入口温度一般 ≥ 300℃。由单醇变换系统来看,当入口温度为 300℃ 时,CO 转化放热温升约为 108℃,加之约 0.2% O<sub>2</sub> (摩尔分数)的放热,总的热效应产生的温升约 135℃,其热点在 430 ~ 440℃,在此工况条件下达到单醇生产所要求的氢/碳比,其 R 约为 0.16 (平衡温矩取为 30℃,见图 1)。由此可见,其反应的 R 较低,正是由于 R 较低,可能出现以下副反应:

结炭反应:



过度还原反应(催化剂还原及生产过程中):



该反应与 CO<sub>2</sub>/CO 摩尔比有关<sup>[1]</sup>,见图 2。

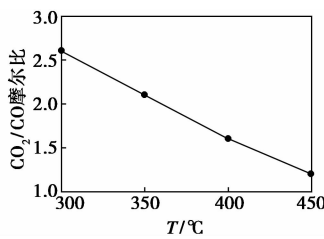


图 2 过度还原临界值

图 2 说明 CO<sub>2</sub>/CO 摩尔比与温度的对应关系, T 升高, CO<sub>2</sub>/CO 摩尔比下降时,过度还原的可能性愈

大,单醇变换的气体组成中, CO<sub>2</sub>/CO 摩尔比 = 6/37 = 0.162,故 Fe 生成不可避免。若 H<sub>2</sub>O/CO 摩尔比较低时,也易产生过度还原反应<sup>[2]</sup>,如图 3。

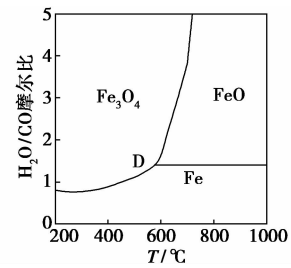


图 3 Fe-C-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 系统平衡图

单醇入变换系统的气体组成中, H<sub>2</sub>O/CO 摩尔比 = 16/37 < 0.43, 温度 300 ~ 450℃, 故也易产生 Fe。

(1) 引发 F-T 反应<sup>[1]</sup>, 由于有反应 5Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 32CO → 3Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> + 26CO<sub>2</sub> 的存在, 而 Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> 是 F-T 反应的催化剂, 从而促使烃类化合物的生成, 影响甲醇的产率。

(2) FeS 的形成。Fe 极易与气体中的 H<sub>2</sub>S 反应生成 FeS, FeS 可与 H<sub>2</sub>O 反应生成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeS 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相互间反复的转化即相变, 中变催化剂的强度受到很大的影响, 粉化现象时有发生, 往往使用时间不超过半年。

虽然 Fe-Cr 系催化剂价格低, 有较长的使用历史, 使用经验丰富, 但是, 由于上述问题的存在, 加之热点高、热损大、能耗高等, 现在单醇变换系统不再选择此类催化剂, 而采用了起活温度较低、活性较高

(上接第 71 页)

[7] 李处森, 杨院生, 吴欣强. HP 耐热钢结焦、渗碳的原因分析 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(5): 287.

[8] 朱振东, 刘小平, 陈丽, 等, 译. 化学工程手册: 物理和化学数据 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.

[9] 王力衡, 黄运添, 郑海涛. 薄膜技术 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1991.

[10] 吴欣强, 杨院生, 詹倩, 等. 25Cr35Ni 耐热合金表面结焦机制 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(5): 277.

[11] 车俊铁, 于静. HK40 和 HP40 裂解炉管材料性能对比 [J]. 石油化工设备, 2007, 36(1): 30-31.

[12] Wu X Q, Yang Y S, Zhan Q, et al. Structure degradation of 25Cr35Ni heat-resistant tube associated with surface coking and internal carburization [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1998(7): 667-672.

[13] Grabke H J, Jakobi D. High temperature corrosion of cracking tubes [J]. Materials and Corrosion, 2002, 53: 494-499.

[14] Rahmei A, Grabke H J, Steinkusch W. Carburization-introductory

survey [J]. Materials and Corrosion, 1998, 49: 221-225.

[15] Jackson P R S, Trimm D L, Young D J. The coking kinetics of heat resistant austenitic steel in hydrogen-propylene atmospheres [J]. J Mater Sci, 1986, 21: 3125-3134.

[16] Alstrup I. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron and Ni-Cu alloy catalysts [J]. J Catalysis, 1988, 109: 247-251.

[17] Wang Jidong, Reyniers Marie-Francoise, Marin Guy B. Influence of dimethyl disulfide on coke formation during steam cracking of hydrocarbons [J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46: 4137.

[18] Hempenmacher J, Grabke H J, Onel K. Corrosion and Mechanical Stress at High Temperatures [M]. London: Applied Science Publishers Ltd, 1981. 56-84.

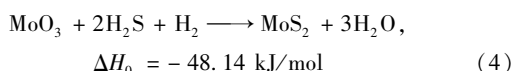
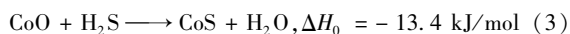
[19] 周建新. APCVD 制备抑制裂解结焦 SiO<sub>2</sub>/S 复合涂层的技术研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2007.

[20] Khan A N, Lu J. Thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(8): 4653-4658. ■

的钴钼 (Co-Mo) 系催化剂。

### 1.3 低温变换工艺

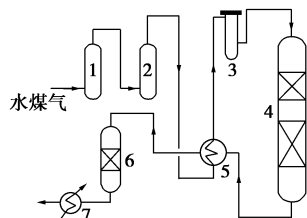
低温变换工艺意指在变换过程中,所用催化剂均是起活温度较低的 Co-Mo 系催化剂,该催化剂主要由 CoO、MoO<sub>3</sub>、部分钾盐组成,以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体,经浸渍法制得。使用前需硫化,将其氧化态的 Co、Mo 与 H<sub>2</sub>S 反应生成硫化态的 Co、Mo。硫化反应式:



起活温度约为 160℃,其使用温区为 160 ~ 480℃,变换入口温度约 200℃,单醇变换时,热点  $\leq 330^\circ\text{C}$ ,在低汽/气摩尔比有 H<sub>2</sub>S 存在下,无副反应,对反应气体中 H<sub>2</sub>S 的质量浓度有一定要求,一般为 80 mg/m<sup>3</sup>。在应用 Co-Mo 催化剂时,其工艺可分为一段式、二段式、三段式低温变换工艺。所谓“段”,指的是催化剂的层与层之间有降温或换热设施,若无则称之为“层”,不论层数多少均称之为一段。下面,以 0.8 MPa 单醇变换系统分别进行讨论。

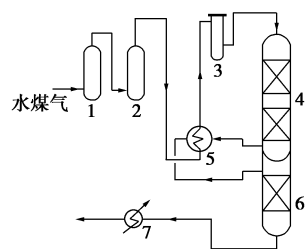
#### 1.3.1 一段式低温变换工艺

其工艺流程简图见图 4 和图 5,分为一段式炉内串水解及炉外串水解工艺。



1—煤气丝网除油器;2—煤气净化器;3—电炉;4—一氧化碳变换炉;5—气体热交换器;6—硫化碳水解炉;7—气体冷却器

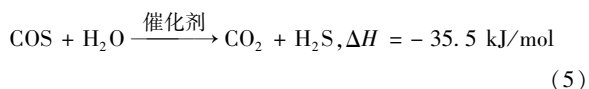
图 4 一段式炉外串水解工艺流程简图



1—煤气丝网除油器;2—煤气净化器;3—电炉;  
4—一氧化碳变换炉催化剂段;5—气体热交换器;  
6—硫化碳水解段;7—气体冷却器

图 5 一段式炉内串水解工艺流程简图

0.2% O<sub>2</sub>) 经变换系统丝网除油器分离油后,入净化器进一步净化再入热交换器提温至 200℃,与水蒸气混合,进入变换炉上部抗毒剂层,除去气体中对催化剂有中毒作用的毒物,再与下层催化剂进行变换反应。调节水/汽摩尔比,控制变换率,热点约在 330℃,出口气体入热交换器温度降至 170 ~ 180℃ 进到水解炉,将变换气中有机硫(主要为 COS)转化成无机硫 H<sub>2</sub>S,进一步降温进入下工段。由 1.1 小节可知,  $R = 0.12$  (平衡温矩取 20℃), Co-Mo 催化剂本身具有对有机硫的转化作用,由于  $R$  较低,其转化率较低,为了保护甲醇合成催化剂,减轻后续工段的精脱硫负荷,所以在上述工序中增加了单独的有机硫转化段,即水解段,其反应式如下:

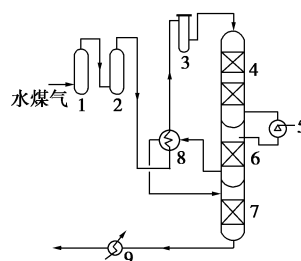


由此反应可知,降低温度,提高  $R$ ,有利于 COS 的转化。当进口 COS 摩尔分数为  $5 \times 10^{-6}$  时, Co-Mo 加 H<sub>2</sub> 与水解催化剂的双重转化,可有效降低出口气中 COS 含量,一般摩尔分数可达  $0.1 \times 10^{-6}$ 。

一段单醇变换工艺流程简单,催化剂用量少,操作简单,启动快,热点较低,热损下降。操作空速一段为 3 000 ~ 3 500 h<sup>-1</sup>,吨醇耗蒸汽 230 ~ 280 kg。

#### 1.3.2 二段式低温变换工艺

此工艺流程与一段式比较,增加了一段催化剂和 1 个增湿器(见图 6),热交换面积略有增加。一段入口温度为 210℃,二段入口温度为 220℃,其一、二段热点分别为 270、290℃。气体走向与一段式类似,仅在一段反应后经过喷水增湿,即补充了蒸汽又降低了二段入口温度。外加蒸汽与煤气的摩尔比为 0.08,总  $R$  为 20.11,由于自产部分蒸汽,吨醇耗蒸汽有一定幅度的下降(约 180 kg)。催化剂的空速下降,约 2 500 ~ 2 800 h<sup>-1</sup>。水解段炉内串或炉外串均可。



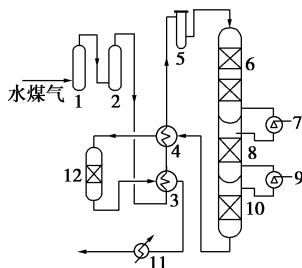
1—煤气丝网除油器;2—煤气净化器;3—电炉;  
4—一氧化碳变换炉一段;5—增湿器;6—一氧化碳变换炉二段;  
7—硫化碳水解段;8—气体热交换器;9—气体冷却器

图 6 二段式低温变换流程

由压缩工段送来的水煤气(约含摩尔分数

### 1.3.3 三段式低温变换工艺

此形式的变换流程是在二段式基础上发展而来。其流程图如图7所示。



- 1—煤丝网除油器;2—煤气净化器;3—气体热交换器1;  
4—气体热交换器2;5—电炉;6—一氧化碳变换炉一段;  
7—增湿器1;8—一氧化碳变换炉二段;9—增湿器2;  
10—一氧化碳变换炉三段;11—气体冷却器;12—硫化氢水解炉

图7 三段式单醇变换流程

与二段式原理相同,多出1个增湿器,有三段催化剂。一段入口温度约230℃,热点温度270℃,一段上层抗毒剂下装少量催化剂;二段入口温度230℃,热点温度260℃,三段入口温度220℃,热点温度280℃,出口CO摩尔分数25%;以水煤气计,二段增加的 $R$ 为0.035,三段增加的 $R$ 为0.026,反应的总 $R$ 为0.10,可知外加 $R$ 为0.04,在绝热状态下,吨醇耗蒸汽约93 kg。实际情况为100~120 kg。由流程图可见,为了保证入水解的温度在要求内,又要让一段的温度入口在230℃,采用了2个热交换器,其中1个热交换器气体部分换热后进入水解炉。故热交换器的总的换热面积进一步提高。流程略显复杂,但蒸汽消耗降低了50%以上(与一段比较)。该流程催化剂的平均空速为2000~2500 h<sup>-1</sup>,催化剂的用量稍大。由于段数多,水解炉一般设在炉外。

从变换反应的原理来看,不论是一段式、二段式、三段式变换,总是以该段反应达到平衡来设计,一段式达到平衡时的温度为330℃,二段式末段为290℃,三段式末段为280℃,段数愈多,空速愈小,末段温度愈低,能耗愈小,催化剂的用量增加,流程略有延长。

## 2 结语

单醇生产的变换工艺,采用Fe-Cr催化剂,由于易产生副反应,强度下降等一系列问题,不适应现代企业的生产需要。而Co-Mo系催化剂在变换过程中使用温度低,其热点温度与中变工艺比较下降了100℃以上,几乎无副反应,能耗大幅度下降,其低温变换工艺简单、实用,已成为单醇变换工艺的首选工艺。其应用形式主要有一、二、三段式,各有所长。由于变换反应是等摩尔反应,反应压力对此工艺的选择影响不大,不论0.8 MPa系统还是1.35 MPa或2.0 MPa系统均可采用。随着压力的增加,催化剂的使用空速将会增加,其对应的总的汽/气摩尔比不会有明显差别,由于低汽/气摩尔比,露点问题也不突出。该类型的工艺,串水解催化剂的应用必不可少,水解催化剂的空速随着压力变化,一段取3000~6000 h<sup>-1</sup>。目前,该工艺已在国内得到越来越广泛的应用。

## 参考文献

- [1] 黄德明. 合成氨生产工艺学[M]. 北京:中国石化出版社, 1989:206.  
[2] 陈五平. 无机化工工艺(一):合成氨[M]. 北京:化学工业出版社, 1984:154. ■

## 空气产品公司与山西国际能源集团有限公司合作

空气化工产品公司(简称空气产品公司)日前宣布已与山西国际能源集团有限公司(SIEG)签署合作协议,对SIEG的350 MW富氧燃烧发电示范项目应用空气产品公司专有富氧燃烧二氧化碳纯化技术,进行可行性研究和示范装置概念设计。该示范项目位于SIEG在山西太原的发电厂内,用于对二氧化碳排放进行纯化,以捕获碳,用于其他用途或封存。美国能源部和中国国家能源局已同意将该项目纳入美中化石能源协议——附录II:清洁能源,这是一项用于促进国家间科技合作的协议。

空气产品公司能源业务部副总裁David J. Taylor表示:“对于SIEG选择空气产品公司以及我们的技术用于该项目可行性研究和示范装置概念设计,我们深感荣幸。我们已经证明富氧技术可在小规模装置上对二氧化碳进行纯化以进行碳捕获。这个项目容量高达350 MW,达到世界级规模,是此技术下一步发展的目标。”Taylor补充道:“根据

双方签署的协议,空气产品公司的可行性研究和装置概念设计将为SIEG提供有关制氧和二氧化碳纯化方面的资料,并且2套装置都将达到世界级规模”。

纯化是一种将从工业过程和发电工艺产生的二氧化碳排放成功封存的重要步骤。空气产品公司的技术设计,可去除废气中高达95%的杂质,这些杂质包括硫氧化物(SO<sub>x</sub>)、氯化氢和氮氧化物(NO<sub>x</sub>)。在将纯化后的二氧化碳输送到其他地方进行使用或封存前,必须将这些酸性杂质从二氧化碳气体流中去除,使其不具腐蚀性。

该公司专注于富氧燃烧烟气的纯化,开发了1套强大的纯化工艺,可有效去除烟气中的痕量杂质。空气产品公司专有的硫压缩技术,使用1套阶段式压缩工艺,可优化压力、滞留和停留时间等参数,从而可在压缩过程中清除杂质。这可降低富氧燃烧工艺的成本,并将封存的二氧化碳中的这些杂质含量降至最低。(陈晓磊)