

合成氨联产甲醇工艺的进展

张文效

(原化学工业部第二设计院, 山西 太原 030001)

摘要:合成氨联产甲醇工艺是 20 世纪 60 年代我国开发的具有自主知识产权的新工艺。在醇氨质量比约 20% 时, 吨氨成本下降约 30 元。90 年代开发的甲醇化甲烷化工艺是合成氨工业史上一大变革。在醇氨质量比为 20% 时, 吨氨成本可下降 80 元左右。目前正在开发的合成氨联产甲醇技术与其他净化技术——吸附法净化技术组合的新工艺, 其能耗只约占甲烷化工艺能耗的 20%。原料气经吸附脱除少量 CO₂、CO 和水后不经氨冷器直接进入氨合成塔, 既节省能耗又提高装置能力, 若这一成果能实现工业化, 将是合成氨工艺一项新进展。

关键词:合成氨; 联产甲醇; 甲醇化甲烷化工艺; 净化技术

中图分类号: TQ223.121

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)08-0023-03

Progress of process for combined methanol production in synthetic ammonia plant

ZHANG Wen-xiao

(former Second Design Institute of the Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The process for combined methanol production in synthetic ammonia plant was developed in China and possessed property right in the sixties of the 20th century. When the mass ratio of methanol to ammonia is about 20%, the cost of one ton ammonia reduces about 30 yuan. In the nineties of the 20th century, the methanol-methanation purification process developed was a great revolution in the ammonia synthesis history. When the mass ratio of methanol to ammonia is about 20%, the cost of one ton ammonia reduces about 80 yuan. Now the process for combined methanol production in synthetic ammonia plant integrates other purifying process, *i. e.* adsorption to purify raw gas which is under developing. The energy consumption of the process takes up about 20% of methanation of methanol-methanation purification process. The process can simultaneously remove minute CO₂, CO, H₂O from raw material, so raw gas needn't pass ammonia cooler before it comes into the synthetic tower. It can save energy consumption and raise the production capability of the plant as well. Industrialization of this process will become a new progress for ammonia synthesis.

Key words: synthetic ammonia; combined producing methanol; methanol-methanation purification process; purifying process

合成氨联产甲醇工艺(简称“联醇”工艺)是以合成氨生产中需要清除的 CO、CO₂ 及原料气中 H₂ 为原料, 合成有较高经济价值的化工原料——甲醇。20 世纪 60 年代末, “联醇”工艺在我国实现工业化, 这是世界化肥工业史上的一项新创举。该工艺是我国甲醇工业的重要组成部分, 其产量约占我国目前甲醇总产量的 1/3。过去的“联醇”工艺大多用于老厂的改造, 建设一个同规模甲醇装置, “联醇”工艺的投资只占单醇装置的 1/5 左右, 建设周期只需几个月。在“联醇”工艺 30 多年的发展历程中, 人们又研究开发了新一代“联醇”工艺即甲醇化甲烷化工艺(简称“双甲”工艺), 使“联醇”工艺达到了一个新水平, 成为合成氨生产中一项重要的创新。近年来人们逐渐转向合成氨联产甲醇技术与其他净化技术——吸附法净化技术组合新工艺的开发。

1 合成氨联产甲醇工艺的工业化

我国“联醇”工艺的研究开发始于 1966 年在江苏丹阳化肥厂进行的试验, 1967 年试验成功并通过当时化工部的鉴定, 随后在北京化工试验厂和淮南化肥厂先后建成了“联醇”生产装置^[1], 从此“联醇”工艺实现了工业化。单独的合成氨工艺与“联醇”后的合成氨工艺的区别见图 1 和图 2。

“联醇”工艺中合成甲醇装置设在压缩机五段出口且铜洗之前, 合成压力约 12.0 MPa, 联产甲醇后气体组分等工艺条件也相应发生变化。就目前常压固定床间歇式生产半水煤气的制气工艺而言, 醇氨比(质量比)一般在 10% ~ 45% 范围变化。醇氨比同精脱硫后气体中 CO 的体积分数与变换率之间的关系为: 随着醇氨比的增大, 气体中 CO 含量随之增

加,而变换率下降,脱除的 CO₂ 量减少;相应合成氨原料气净化的费用下降,成本下降,在醇氨比约 20% 时,吨氨成本下降 30 元左右。“联醇”后因进口压力和气量均偏小,引起压缩机六段气缸不匹配,这是一个待解决的问题。目前,工业上采用压缩机六段进出口打回流的方法处理,引起电耗增加,此法仍不很理想。

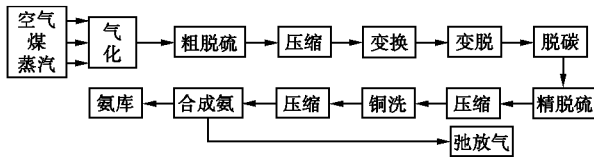


图 1 合成氨工艺流程图

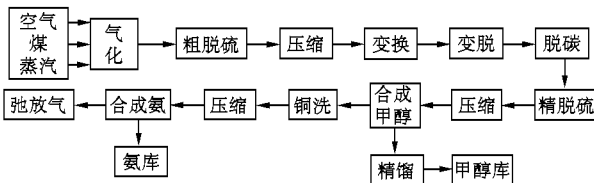


图 2 合成氨联产甲醇工艺流程图

2 合成氨联产甲醇工艺的新组合

“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。铜洗工艺要求原料气中的 CO 和 CO₂ 体积分数分别为 2% ~ 3% 和 0.5% ~ 1.0%, 对于“联醇”工艺来说很容易达到。人们对合成氨生产中脱除微量 CO、CO₂ 的方法作为一个重要的课题进行了广泛的研究,找到了比铜洗工艺更先进的液氮洗和甲烷化工艺。

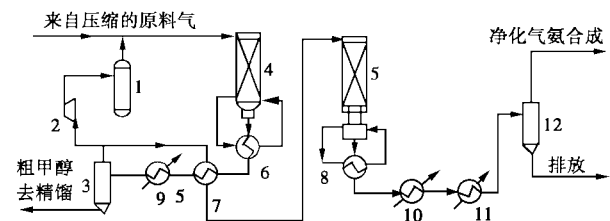
液氮洗工艺要消耗冷量,投资较大,一般用在大型装置且与低温甲醇洗工艺相配套。大多数以天然气为原料的化肥厂中均采用甲烷化工艺,该工艺流程短,投资省,易操作。国外因铜洗法存在能耗高、污染严重而于 20 世纪 60 年代末将它淘汰,取而代之的是甲烷化工艺。而甲烷化工艺中要消耗有效气体 H₂ 生成 CH₄, CH₄ 的增加引起弛放气量增大,影响了氨产量。为了弥补甲烷化工艺的不足,人们曾采取多种措施:①在变换与脱碳之间设选择性氧化装置,将微量 CO 选择氧化为 CO₂ 后在脱碳工艺中除去,据计算每氧化 1 分子的 CO,将至少增加 4 分子的氨,在美国有 3 家公司采取该措施,其生产能力约增加 3.7%;②也有人提出二次脱碳的方法,减少进甲烷工艺前气体中 CO₂ 的含量;③研究低变催化剂,提高 CO 变换率,其中英国 ICI 公司研制出了 52-1 型低变催化剂,使用 15 个月后与其取代的低变催

化剂相比,出口气体中 CO 的平均体积分数约降 0.1%,对于 1 000 t/d 的合成氨装置来说,相当于每年增加了 4 000 t 的氨产量。

我国的大型氨厂大部分是 20 世纪 70 年代后从国外引进的,微量 CO、CO₂ 的脱除基本上使用甲烷化和液氮洗法;而以煤为原料的中小型化肥厂是 20 世纪六七十年代建成的,均采用铜洗法脱除微量 CO、CO₂ 的工艺。在多年的生产实践中,人们已认识到铜洗工艺的落后性,竭力寻找替代铜洗工艺的新方法。从“联醇”工艺的操作中发现,当入甲醇合成塔的气体中 CO 体积分数为 2% ~ 3%、CO₂ 体积分数约 0.5%^[2] 时,醇后气再进行甲烷化,就能达到减少 CH₄ 生成量的目的,同时可以使甲烷化工艺过程中 H₂ 损失减少。它与前面提到的 3 条措施相比,既可以副产有价值的化工原料——甲醇,还可减少消耗。因此“联醇”工艺配甲烷化工艺是较为优化的组合,于是提出了“双甲”工艺。

3 甲醇化甲烷化工艺的开发与现状

为了革除早已被国外淘汰,而在国内许多中小化肥厂还在使用的铜洗工艺,经多年的研究,湖南省化工局安淳公司(现湖南安淳高新技术有限公司)首先于 1990 年提出了“双甲”工艺并申请了国家专利^[3]。1992 年第一套工业化“双甲”工艺在湖南衡阳氮肥厂建成并试车成功,1994 年 1 月当时的化工部组织正式鉴定,认为“双甲”工艺是合成氨生产技术的一项重大革新。其流程如图 3 所示。

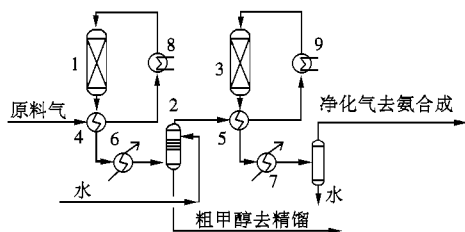


1—油分离器;2—循环压缩机;3—醇分离器;4—甲醇化塔;
5—甲烷化塔;6、7、8—气-气换热器;9、10—水冷器;
11—氨冷器;12—水分离器

图 3 “双甲”工艺示意流程图

第一套“双甲”工艺的目标是净化精制原料气为主,副产甲醇为辅。为了达到既能多产醇,又满足精制的要求。“双甲”工艺的发明人谢定中又提出了可控制醇氨比的工艺,即两甲醇化塔串联工艺和双级双压节能流程并在工业实践中得到应用。10 多年来“双甲”工艺已有近 10 套装置在运行。

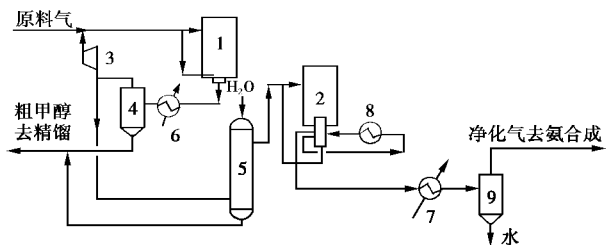
国外的丹麦托普索(Haldor Topsoe)公司^[4]也提出并实施新建“双甲”工艺,采用的压力为25.0~30.0 MPa,其流程如图4所示。在一个以天然气为原料的1500 t/d合成氨装置中,当甲醇产量增加到17 t/d时,氨产量达到最大;当甲醇产量为21 t/d时,氨产量为1500 t/d;再增加甲醇产量时,氨产量呈下降趋势。可以看出“双甲”工艺既可以满足精制原料气的要求,还可副产甲醇。同时控制合适的氨醇比,可增加氨的产量,节能降耗。



1—甲醇化塔;2—洗醇塔;3—甲烷化塔;4,5—气-气换热器;
6,7—水-水换热器;8,9—塔外换热器

图4 托普索“双甲”工艺示意流程图

杭州林达工业技术研究所根据甲醇合成压力与合成甲醇时CO转化率的原理计算了4种工况。在满足甲烷化对CO与CO₂总体积分数<0.5%前提下,压力对醇氨比影响较大,于是他们提出了与合成氨同一压力下的等高压甲醇化甲烷化工艺(其流程见图5),于1993年申请了中国发明专利^[5],并于1997年在四川建成第一套生产装置并试车运行,随后浙江江山和山西临猗又有2套装置投产,目前还有几套装置正在建设中。等高压“双甲”工艺既可以达到精制的目标,还可灵活调节醇氨比,并解决了压缩机六段匹配的问题。



1—甲醇化塔;2—甲烷化塔;3—循环机;4—甲醇分离器;
5—净醇塔;6,7—水-水换热器;8—加热器;9—水分离器

图5 等高压“双甲”工艺流程图

4 合成氨联产甲醇工艺同其他净化技术的组合

“双甲”工艺虽然使氢气的消耗以及甲烷的生成量达到了最小的程度,但是仍然没有从根本上消除甲烷化工艺中耗氢和产生甲烷的缺点。国内这些年

正在研究吸附法脱除微量CO、CO₂的工艺。

北京大学谢有畅教授等^[6-8]研究了第一床层装13X分子筛,第二床层装PU-1吸附剂的两床层变温吸附法,可将原料气中H₂O除去,CO与CO₂总体积分数 $\leq 10 \times 10^{-6}$ 。

南京工业大学居沈贵^[9]用自己开发的吸附剂,进行了三塔变压吸附的工业性侧线试验。结果表明:吸附净化法的能耗只占甲烷化的20%,且分离出的CO、CO₂可以返回系统重新使用;当吨氨消耗原料气2800 m³(标准状态)、H₂+N₂气中CO体积分数为3%~4%时,吨氨吸附净化的能耗为 $3.6 \times 10^5 \sim 4.8 \times 10^5$ kJ;当N₂+H₂气中CO体积分数为1%~1.5%时,吨氨吸附净化的能耗为 2.4×10^5 kJ。目前“联醇”工艺中醇后气中CO与CO₂总体积分数 $\leq 0.5\%$,吸附净化法能耗将会更小。该法不仅脱除微量CO和CO₂,且可以脱除其中的H₂O。这一潜在的优点,可使目前中小化肥厂新鲜原料气不加入氨冷器前,而直接加入合成塔进口或循环机入口,这样既节省了能耗,又可使装置能力有所提高。若这一成果能实现工业化,将是合成氨工艺的一项新突破。

5 结语

综上所述,我国的“联醇”工业通过几十年的生产实践,特别是近10年的进一步开发,已日臻完善。2000年2月15日,原国家经贸委公布了国经贸资源[2000]137号文,即《国家重点行业清洁生产技术指导目录》(第一批)的通知中将“双甲”工艺列入了化工行业推广应用的技术,认为“双甲”工艺是合成氨生产中一项新的净化技术,把甲醇化甲烷化作为原料气净化精制手段,既减少了有效氢的消耗,又副产甲醇。通知中还进行了初步的投资及效益分析,以5万t/a总氨计,新增“双甲”工艺总投资300万~500万元。因为有了铜洗工艺,吨氨节约铜、冰醋酸、氨等物耗,每万吨合成氨可节约74万元左右,副产甲醇,以醇氨质量比为1:5计算,可获得经济效益570万~870万元。目前,在新建的几套20万t/a合成氨装置中,设计时已选用了“双甲”工艺,因此“联醇”工艺已成为合成氨生产中一项重要的技术组成部分。

参考文献

- [1] 冯元琦. 联醇生产[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989. 11.
- [2] 谢定中. [J]. 化肥设计, 1998, 36(4): 47-49.

(下转第27页)

不断搅拌下先缓慢加入配好的 SnCl₄ 水溶液 (SnCl₄ 浓度为 1.4 mol/L), 搅拌 1 h, 然后剧烈搅拌下再缓慢滴加钛酸丁酯, 继续剧烈搅拌 20 h, 静置后溶液分为 2 层, 分液分离得到透明的 TiO₂-SnO₂ 复合水溶胶。实验所用钛酸丁酯、无水乙醇、盐酸 (HCl 质量分数 37%)、冰醋酸、结晶四氯化锡均为分析纯。

1.2 纳米复合膜的制备

首先用 BH-7 多功能碱性除油剂, 浸泡铝箔 (上海化学试剂公司, 99.9%, 规格 0.1 mm × 100 mm × 200 mm) 0.5 h, 然后用蒸馏水洗干净, 373 K 干燥, 623 K 焙烧 1 h; 用浸渍-提拉法涂膜, 将预处理好的铝箔浸入溶胶中, 1 min 后缓慢从溶液中提拉, 经自然风干 10 min, 393 K 干燥 1 h, 得到一系列涂膜铝片。将涂膜铝片放在马弗炉中, 缓慢升温至一定温度下焙烧 3 h, 然后在炉中自然冷却至室温, 得到不同温度下的涂膜铝片。实验中所有复合膜催化剂均涂膜 2 次。

1.3 光催化活性测试

反应器容积为 35 L, 内装 1 台小风扇与 1 支 15 W 的紫外灯 (主波长 253.7 nm), 反应器结构与分析方法参见文献 [7]。在进行气相光催化反应时, 将 2 片镀有膜的铝片 (有效面积 400 cm²) 置于紫外灯下, 距离为 10 cm, 丙酮初始浓度为 650 mg/m³。实验发现所有制备的复合膜在 1~2 h 达到吸附平衡 (由于复合膜薄, 吸附量少, 丙酮质量浓度平衡后为 630 mg/m³), 光催化活性测试均在静置 2 h 后开始, 每光照 1 h 取样分析。为了比较, 在没有光照情况下放置了 12 h, 实验发现丙酮浓度与吸附平衡时浓度一致, 没有光照丙酮不能降解。

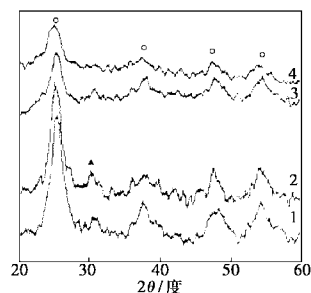
1.4 催化剂表征

采用场发射扫描电镜 (SEM, LEO1530VP 型, 德国里奥公司) 观察复合膜的表面形貌, 粉末样品用乙醇超声分散后进行透射电镜 (TEM, JEM-100CX II 型, 日本 JEOL); 采用 X 射线衍射仪 (D/max-III A 型, 日本理学) 测定样品的晶态结构, 工作条件为: Cu 靶, 石墨片滤波, 管压 30 kV, 电流 30 mA, 以 2°/min 的速度从 20° 扫描到 60°。

2 结果与讨论

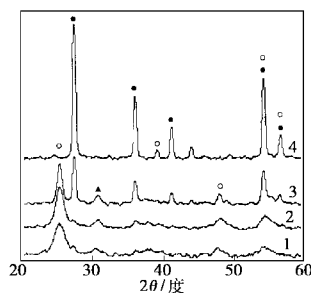
2.1 TiO₂ 及 TiO₂-SnO₂ 纳米材料的 X 射线衍射分析

由于铝箔表面的涂膜太薄, X 射线衍射 (XRD) 测试很难表征, 实验制备了多种水溶胶的复合粉进行 XRD 分析。图 1(a) 为不同溶胶浓度下制备的 TiO₂ 粉末的 XRD 图谱。由图可看到, 以水作为溶剂制备的溶胶, 393 K 下干燥能制备具有晶态结构的 TiO₂, 但由于颗粒非常小而且未经高温晶化处理, XRD 谱图明显宽化。TiO₂ 主要以锐钛矿结构存在, 并且检测到了板钛矿结构, 这是低温水解结晶时形成的, 一般来说板钛矿结构不常见, 只在低温结晶时出现 [8]。溶胶浓度越小, 钛酸丁酯水解越完全, 形成晶态结构越好, TiO₂ 锐钛矿结构的特征谱峰增强。



1—2%; 2—5%; 3—10%; 4—15%

(a) 不同 TiO₂ 溶胶浓度下制备的 TiO₂ 粉末 (393K 热处理)



1—393; 2—573; 3—773; 4—973

(b) 在不同温度下热处理制备的 TiO₂ 粉末 (TiO₂ 质量分数 5% 的溶胶)

○—锐钛型 TiO₂; ●—金红石型 TiO₂; ▲—板钛型 TiO₂

图 1 TiO₂ 样品的 XRD 图

(上接第 25 页)

- [3] 湖南省化肥工业公司. 合成氨原料气精制工艺 [P]. CN 1053219A, 1991-07-24.
- [4] Sogaard-Andersen P, Hansen O. [J]. Nitrogen, 1992, 197: 18-25.
- [5] 楼寿林. 等压型甲醇和氨的联合生产装置 [P]. CN 1087075A, 1994-05-25.
- [6] 北京大学. 高效吸附剂及其制备方法和用途 [P]. CN 86102838A,

1987-09-09.

- [7] Peking University. Adsorbents for use in the separation of carbon monoxide and/or unsaturated hydrocarbons from mixed gases [P]. US 4917711, 1990-04-17.
- [8] Peking University. Adsorbents for use in the separation of carbon monoxide and/or unsaturated hydrocarbons from mixed gases [P]. CA 1304343C, 1992-06-30.
- [9] 居沈贵. [J]. 天然气化工, 2000, (1): 34-40. ■