

高压双甲工艺在我厂应用小结

王中刚 韩喜民 杨俊杰 马宏涛
(山西丰喜集团临猗分公司)

我公司是由年产 5000 t 合成氨发展到现在年产 30 万 t 合成氨、52 万 t 尿素的大型化肥企业，生产能力虽然大幅度的提高，但还是固定床间歇工艺，工艺落后，单套生产能力低，物耗、能耗和产品成本高，在一定程度上制约企业的经济效益和社会效益。特别是我国加入 WTO 后，市场开放，国内化肥市场的竞争日益加剧，企业要发展、生存，必须开拓创新，进行技术改造，这是提高经济效益，降低成本的唯一途径。为此，我公司在这几年技术改造方面做了大量的行之有效的工作，吹风气的回收、造气蒸汽的自给、中变串低变、全低变的工艺以及采用 DDS 脱硫和 NHD 脱碳；还有大颗粒尿素的生产；特别在 2001 年通过改造装置 1 套年产总氨 15 万 t (12 万 t 合成氨、3 万 t 粗甲醇) 的中压双甲工艺。通过 1 年的运行，各项消耗都大幅度的下降。为了进一步的降低成本，提高经济效益，我们自己设计、自己安装取代铜洗的 1 套高压双甲新工艺，一次开车成功，现已正常运行，经济效益显著提高，该技术对中、小化肥企业的发展和生存有着现实意义值得推广应用。

1. 工艺流程及设备确定

这次进行的改造和以往不同，根据公司现有旧设备确定工艺流程和设备内件。

1.1. 工艺流程的简述

根据本系统现在制气的依据，小时气量为 27000~30000Nm³，气体中 CO 含量为 2.5%~3.5%，CO₂ 含量小于 0.6%，合成压力为 32MPa，从压缩机六段出来进入双甲系统，首先经过油分离，再并联分别进入 A、B 两个塔，经过合成甲醇后进行冷却分离，然后 A、B 合成并即可部分循环，部分不循环串联进入甲烷化系统；经过甲烷化预热器，甲烷化炉和预热器，再经过水冷、氨冷、烷分离送入合成氨系统；醇分、烷分、氨冷液位和塔温的调节全部输入 DCS 系统。

1.2. 设备及内件的选择

1.2.1. 主要设备 (表 1)

表 1:

设备名称	规格	数量 (台)
甲醇塔	Φ800×12380	2
甲烷化塔	Φ800×12380	1
醇、烷预热器	Φ500×7566	3
醇分离器	Φ600×4820	2
循环机油分离器	Φ600×482	1
烷分离器	Φ600×3416	1
新鲜气油分离器	Φ600×3416	1
循环机	6.0 和 1.9m ³ /min	各 1 台

1.2.2 设备内件

合成甲醇塔内件为林达均温型，甲烷化内件也是林达新专利设备，只在触媒筐的下部装旋流板换热器，再无其他内件，各分离器全部采用先进的分离装置，内有旋流板，分离滤网和超级滤芯，其他为一般内件。

2. 催化剂的还原

2.1. 催化剂还原方案的制定

催化剂的还原至关重要，催化剂活性的好与坏，不仅与催化剂的制造有关，更重要的是催化剂的还原，它决定催化剂反应的产量、质量、消耗指标及使用寿命。因此，采用正确的还原方案，严格控制还原条件，是决定发挥催化剂性能的关键。

我公司在这次还原中采用"三高"、"三低"的还原方针。所谓"三高"就是高氢气、高空速、高电炉功率；"三低"就是控制低压力、低水汽浓度、低温多出水的的基本原则。根据这些原则，80℃以前为升温阶段，60℃就开始排放水，每半小时排放 1 次，压力控制 5MPa，空速控制 3000~5000m³/m³·h，氢气含量控制在 65%左右，选用入合成塔的精制气，在炉温 80℃时排水量已为理论总排水量的 9.3%；在炉温为 80~120℃期间，是还原第一高峰出水期，因此，在此过程中严格控制炉温的均匀，稳定的变化，争取低温多出水，温度提到 100℃时，累计还原第 41 小时，还原出水量已为理论总出水量的 76.6%，小时平均出水量 30.3kg；当温度升到 120℃时，排出水量已占总出水量的 80.1%，小时平均出水 19.1kg，随着温度的升高，时间的增长，出水量逐渐降低，处于平稳状态。当温度进入 150~180℃，第二个高峰出水期，小时平均出水量，又提高到 14.74kg/h，此期间的排出水量占理论出水量的 5.4%，炉温提到 180℃时放出水量占理论总出水量的 90.2%，温度在 180~240℃时，小

时平均出水量为 4.5kg，总还原时间 63h。

2.2. 实际还原进度（表 2）

表 2 Φ800 甲醇合成催化剂实际还原进度表

阶段		实际时间 (h)	累计时间 (h)	温度范围 (℃)	升温速度 (℃/h)	压力 (MPa)	主线流量 (Nm ³ /h)	气体成分 (%)	出水量 (kg/h)	累计出水量 (kg)
升温阶段	I	8	8	常温～60.9	4	4.2	4000～12000	65	6.60	6.6
	II	9	17	60.9～80.7	2.2	5.07	7600～15000	65	10.58	101.8
还原初期	I	5.5	22.5	80.7	恒温	5.12	11860～16500	65	26.65	248.4
	II	16.5	39	80.7～91.2	0.64	5.15	15000～21000	65	31.45	767.4
	III	2.5	41.5	91.2～103.0	4.52	5.2	16500～22000	65	26.92	834.7
还原主期	I	2.5	44	103～122.06	7.8	5.14	22800	64	19.60	882.6
	II	4	48	122.06～151	7.24	4.92	22000～18000	64	10.54	924.4
	III	4	52	151.03～181.6	7.5	4.93	22000～14600	65	14.78	983.55
还原末期	I	9	61	181.6～241.3	6.7	5.26	15912	63	4.76	1026.4
	II	2	63	241	恒温	5.08	15800	63	2.50	1031.4
降温期		1	64	230	11.0	4.98	16500	63	1.20	1032.6

2.3. 催化剂还原注意事项

通过实践充分说明，要使铜基催化剂还原达到高活性、多表面、寿命长、产率高，必须抓住还原的关键阶段，特别控制低温多出水的总要求。

(1) 铜基催化剂还原反应是放热反应，以氧化铜为主体的甲醇催化剂，在还原剂氢存在的情况下，当温度升到一定时，氧化铜的还原反应是非常剧烈的，在出水的高峰期，即 80～120℃和 150～180℃两个阶段，温度调节一旦失控，剧烈变化，很容易使催化剂局部过热，烧结晶格长大，活性降低，严重者全部失去活性。因此，在整个还原过程中，首先要确保催化剂床层温度平稳均匀、微升、恒温、略快的总变化趋势。具体来说，一定要控制最佳的还原温度，特别是在 80～100℃时，这个时期温度的调节更要做到微调、恒温、略升平稳的变化，以求此期间大量出水，要提高电炉功率，加大空间速度，降低水汽浓度，为确保催化剂活性高、寿命长，必须控制好各种条件。

(2) 水汽浓度的高低是还原控制的又一关键。在还原过程中，水汽浓度是提高温度的依据，指挥的枢纽。水汽浓度变化的曲线是由逐步提高到很快的升高，平稳的恒定，然后随着温度的升高，水量逐渐处于平稳，随后又出现第二个高峰出水期，再逐渐降低的变化趋势。为此，在出水的高峰期，严格控制水汽浓度，否则由于水汽浓度过猛升高，一是造成反复氧化还原使铜晶格增大，活性降低，寿命减短；二是气体湿度大，引起催化剂粉化破碎，强度降低，不仅活性降低，而且在生产中阻力增大；三是水汽浓度高，还原时间延长，也会使催化剂活性降低。

(3) 稳定压力、稳定氢含量是操作平稳还原的重要条件，压力的变化会引起系统一系列的变化，压力升高氢气浓度提高，空速相对应加大，由于压力提高，氢的分压升高，氢的吸附能力增大，还原反应速度加快。所以，在还原过程中，一定控制平稳的压力和氢的含量，在放水做到缓慢平稳的放水，稳定的调节补充气达到系统各种条件稳定无变化。

(4) 还原中空间速度的大小，会直接影响水浓度的高低，还会影响还原时间的延长，更重要的影响催化剂还原活性的好与坏。尤其在出水高峰期间，在电炉允许的前提下，空间速度应控制在 3000～5000h⁻¹之间，甚至大于 5000h⁻¹以上。实践证明空速大，水汽浓度低，氢的分压高，还原反应快，出水量大，还原时间缩短，催化剂活性高，所以在进行甲醇催化剂还原时，必须做到：一是确保循环机平稳运行；二是必须提高空速；三是流量调节平稳；四是同平面温度差和轴向温差要小；五是水汽浓度小于 2mg/m³ 以下；六是补充气量要均匀平稳。总之做到空速大，水汽浓度低，温度调节平稳。

3 开车后的生产运行情况

这次改造采用的是林达公司专利高压双甲工艺，甲醇两塔各装 C301 催化剂 3.3m³，甲烷化塔装烷烃铁系催化剂 3.4m³，设计通气量 27000～30000m³/h，气体中 CO 含量 2.5%～3.0%，CO₂ 含量<0.6%，双塔并联运行，日产粗甲醇 25～28 t。投入生产只开单塔运行，通气量在 26700m³/h，其中原料气中 CO 含量 2.5～3.5%左右，CO₂ 含量 0.5～0.6%，粗甲醇日产量 24～26 t，最高日产达 30t，超过设计能力。开车后经过 2 个月的运行，生产一直平稳，甲醇塔、甲烷塔的同平面温差、轴向温差都较小，甲醇塔同平面温差最大 5℃，轴向温差最高与最低点相差 19℃，特别是甲烷化塔温同平面温差 1～2℃，轴向温差最高与最低点为 8℃，温度排列相当好。入甲醇塔气体中 CO 含量 2.5～3.5%，CO₂ 含量 0.6% 以下，入甲烷化塔气体中

CO 含量 0.2~0.1%，CO₂ 含量<0.2%，甲烷化塔后气体中 CO+CO₂ 含量<15×10⁻⁶，CO 转化率为 96~98%。

这次改造投运后，CO 转化率高，甲烷化炉耗电量低，出甲烷化塔气体中 CO+CO₂ 含量≤15mL/m³，单炉生产能力高，运行稳定，关键是改造是否成功，催化剂还原是否好与坏，全系统运行指挥协调如何，其根本原因是：

(1) 开拓创新，敢于采用先进的高压双甲工艺技术。

(2) 由于工程技术人员精心设计，广大工人的密切配合，从设计、施工、安装、试车、催化剂的还原，仅仅用了 4 个月的时间，就完成了一项重要的改造，为企业降低成本，提高经济效益开辟了一条新的道路。

(3) 牢牢掌握甲醇催化剂的还原，它是稳定运行、提高转化率、提高产量、延长寿命的关键，所以在此阶段要严格按照"三高"、"三低"控制温度，控制水汽浓度，做到高峰多出水，早出水，均衡平稳，还原彻底。

(4) 由于主要控制点和调节全部输入 DCS 系统，便于调节，使操作简便，控制容易，运行稳定，生产控制的保障。

4 经济效益分析

高压双甲工艺改造投运后，运行平稳，产量高、消耗低、经济效益显著提高，具体有以下几点：

(1) 产量提高，日平均提高 2 t，全年可提高总氨产量 660 t。

(2) 取掉铜洗，全年节氨 990 t。

(3) 全年节电解铜 12 t。

(4) 全年节冰醋酸 17 t。

(5) 吨氨电耗降低 30kWh，全年节电 1980000kW。

以上 5 项综合创价值 251.89 万元。