

# 等高压甲醇甲烷化技术的应用

王日洪 周传华

(浙江江山化工股份公司 324100)

**摘要** 概述了等高压甲醇甲烷化技术在浙江江山化工股份公司的应用情况。实际运行证明,等高压甲醇甲烷化取代传统的铜洗工艺,完全可以满足合成氨对原料气精制的要求,而且具有良好的经济效益。

**关键词** 等高压 甲醇化 甲烷化 应用

浙江江山化工股份公司目前已发展成为拥有国内最大的混甲胺、二甲基甲酰胺(DMF)生产装置以及热电联产装置的企业,是国内重要的有机胺生产基地。随着甲胺、DMF生产规模的扩大,液氨的需求量也不断增加,而铜洗工段仍是1台 $\Phi 500$ 铜塔及相配套的再生系统,不能满足生产需要。经过对扩大铜洗系统、中压甲醇串甲烷化工艺、高压甲醇串甲烷化3种技改方案的比较,决定采用杭州林达工业设计研究所开发的等高压串甲烷化工艺精制原料气专利技术,要求原料气的处理能力达到 $14\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$ (标态),高压甲醇出口 $\text{CO} + \text{CO}_2 < 0.1\%$ ,甲烷化塔出口气体 $\text{CO} + \text{CO}_2 < 10 \times 10^{-6}$ 。

## 1 等高压甲醇甲烷化工艺流程和主要工艺指标

### 1.1 工艺流程

等高压甲醇甲烷化工艺流程如图1示。来自氢氮压缩机的 $31.4\ \text{MPa}$ 的气体经油分离器分油后大部分由环隙进入高压甲醇塔,少部分由底部副线直接进入高压甲醇塔以调节反应温度,出口气体经水冷却器冷却后进入甲醇分离器。分离甲醇后的气体大部分由甲烷化塔上部进入环隙,然后经塔外换热器加热后再次进入甲烷化塔,少部分气体从塔底直接进入甲烷化塔以调节温度。出甲烷化塔的气体依次经塔外换热器和水冷却器冷却后进入水分离器,分水后的气体作为补充气去氨合成工序。

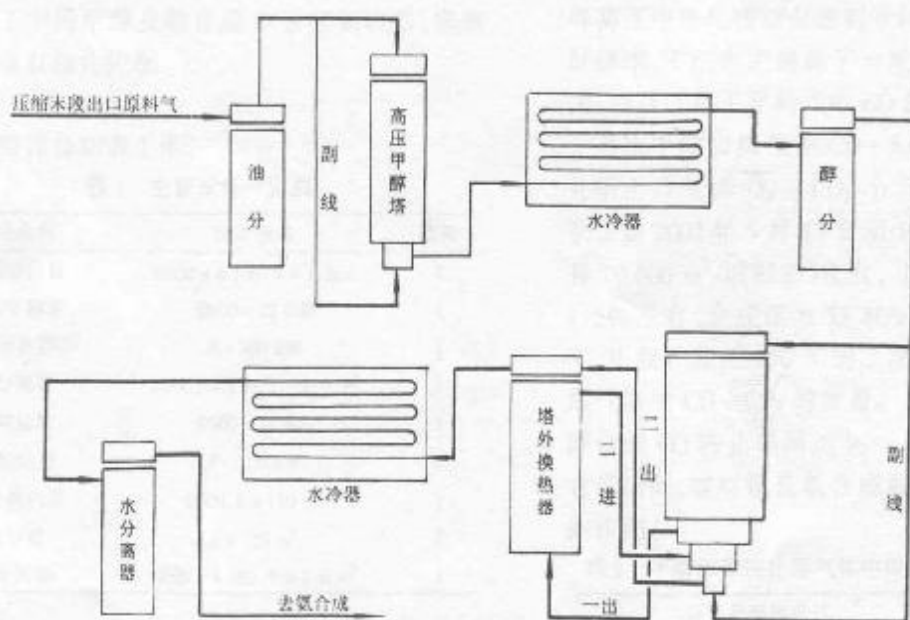


图1 等高压甲醇甲烷化工艺流程图

### 1.2 主要工艺指标

高压甲醇合成压力： $< 31.4\ \text{MPa}$

高压甲烷化合成压力： $< 31.4\ \text{MPa}$

高压甲醇塔触媒层温度： $240 \sim 280\ ^\circ\text{C}$

- 高压甲烷化塔触媒层温度: 250 - 350 °C
- 高压甲醇塔进口 CO + CO<sub>2</sub>: < 2.0%
- 高压甲烷化塔进口 CO + CO<sub>2</sub>: < 0.1%
- 高压甲烷化塔出口 CO + CO<sub>2</sub>: < 10 × 10<sup>-6</sup>

## 2 设备选型和主要设备

### 2.1 设备选型

由于 CO 和 CO<sub>2</sub> 在高压甲醇塔、高压甲烷化塔内的一次转化率均非常高, 正常生产过程中不需要循环机, 工艺气体在系统内流速很小, 因此高压甲醇系统、高压甲烷化系统及其分离系统均采用 Ø600 氨合成系列设备即可满足需要。但在升温还原或升温过程中须开循环机, 采用中压甲醇循环机的办法予以解决。

该项目从 2001 年 5 月开始实施。为了节省投资, 利用了公司原有 Ø600 旧氨合成塔外筒 1 台, 并外购 1 台旧 Ø600 氨合成塔外筒, 分别作为高压甲醇塔和高压甲烷化塔外筒, 内件由杭州林达工业技术研究所提供, 同时利用了公司甲胺工段扩建换下的 DCS 控制系统, 其它设备、电器、仪表等均采用公开招标的方法采购。共计投资了 300 万元左右建成了等高压甲醇串甲烷化系统并且实现了中压甲醇及氨合成 DCS 控制改造, 实现了车间全自动化控制。

### 2.2 主要设备

主要设备如表 1 示。

表 1 主要设备一览表

设备名称	设备规格	数量
油水分离器	Ø600 × 4 140, V = 1.0 m <sup>3</sup>	1
高压甲醇塔	Ø600 × 12 610	1
电加热器	P = 260 kW	1
醇分离器	Ø600 × 4 190, V = 1.0 m <sup>3</sup>	1
甲烷化塔	Ø600 × 11 840	1
电加热器	P = 300 kW	1
塔外换热器	Ø600, F = 110 m <sup>2</sup>	1
水冷器	F = 110 m <sup>2</sup>	2
水分离器	Ø600 × 4 380, V = 1.0 m <sup>3</sup>	1

## 3 触媒的升温还原及装置运行情况

### 3.1 触媒的升温还原

Ø600 甲烷化塔触媒装填容积 1.6 m<sup>3</sup>, 本次共装填 J105 型甲烷化触媒 2.1 t, 采用精炼气进行升

温还原。升温还原前用精炼气对系统置换、吹扫、试压, 设备、电器、仪表调试合格, 特别彻底清除合成塔热电偶套管内的水份, 确保升温还原过程中触媒层温度指示正确。于 2002 年 2 月 17 日 5:30 开始触媒升温还原, 循环机的打气量为 4.2 m<sup>3</sup>/min。初始压力为 1.0 MPa, 逐步升温至 120 °C, 恒温 1 h; 压力升至 2.0 MPa, 然后以每小时大于 20 °C 的速率将温度快速提至 250 °C, 再以每小时 10 °C 的速率升至 350 °C, 恒温 2 h; 压力逐步升至 4.5 MPa, 此时触媒已有足够的活性, 出口气体 CO + CO<sub>2</sub> < 10 × 10<sup>-6</sup>, 送氨合成触媒升温, 同时以每小时 10 °C 的速率继续升温至 420 °C, 恒温 4 h; 于 2 月 18 日 13:30 结束, 开始以 30 °C 左右的速率降温至 250 °C 后投入生产。在触媒升温还原过程中严禁温度超过 430 °C, 整个还原过程温升及出水平稳, 同平面和轴向温差均 < 5 °C, 共耗时 32 h。

### 3.2 装置运行情况

2 月 18 日还原结束后投入运行, 原铜洗净化停用, 甲醇塔切电炉自热运行, 并停开等压甲醇合成和甲烷化循环机。原料气出压缩机末段一次通过甲醇合成和甲烷化, 然后进入氨合成系统。经过 5 个多月的实践, 证明系统达到了预期的效果。等高压甲烷化精制合成氨原料气是一项较为先进的技术, 不仅大大提高了合成氨精制原料气的能力, 而且提高了原料气中 CO 的有效转化率; 达到了高压甲醇出口气体 CO + CO<sub>2</sub> 小于 0.1%、甲烷化塔出口气体 CO + CO<sub>2</sub> 小于 10 × 10<sup>-6</sup> 的要求。表 2 是 2002 年 5 月 13 日至 15 日, 在 8 机原料气量 10 000 m<sup>3</sup>/h (标态) 左右、进甲醇合成 CO 含量 1.5% 左右、合成压力 25 MPa、甲醇合成温度 240 °C、甲烷化温度 250 °C 的工况下的甲醇和甲烷化后气体中 CO + CO<sub>2</sub> 的含量。由表 2 可见, 高压甲醇合成 CO 转化率高达 99%, 甲烷化后 CO + CO<sub>2</sub> 含量极低, 这对延长氨合成触媒使用寿命有很大的作用。

表 2 甲醇和甲烷化后气体中微量测定情况 (2002 年)

时间	高压甲醇后气	甲烷化气	氨产量 (t)
	CO + CO <sub>2</sub> (× 10 <sup>-6</sup> )	CO + CO <sub>2</sub> (× 10 <sup>-6</sup> )	
5 月 13 日	46	检不出	78.235
5 月 14 日	35	检不出	78.945
5 月 15 日	57	检不出	79.542

由于高压甲醇出口气中  $\text{CO} + \text{CO}_2$  含量过低, 甲烷化塔不能自热运行, 在设计时采用变换热气来加热, 后改用电炉供热, 正常生产时须用 120 kW 电炉运行维持温度, 耗电 36 kWh, 完全符合设计指标。

#### 4 经济效益

##### 4.1 铜洗工艺的运行费用

(1) 电解铜: 2.5 t/a, 约 5 万元/a。

(2) 醋酸: 3.5 t/a, 约 2 万元/a。

(3) 耗电: 铜液泵耗电 44 kWh, 冰机耗电 75 kWh, 热水泵约 7.5 kWh, 合计 126.5 kWh。

(4) 耗氨: 以年产 2.4 万 t 合成氨计, 耗氨 120 t/a, 氨回收率 50%。每吨液氨以 1 600 元计, 价值 9.6 万元。

##### 4.2 高压甲烷化工艺

(1) 耗电: 120 kWh。

(2) 减员 8 人:  $2 \times 8 = 16$  (万元/a)。

(3) 中压甲醇醇后气中 1%  $\text{CO}$  直接转化成甲醇, 以 1 t 氨耗 2 900  $\text{m}^3$  (标态) 精炼气、年生产时间 8 000 h、日产合成氨 75 t、1  $\text{m}^3$  (标态)  $\text{CO}$  折甲醇产量 0.45 kg 计, 则每年可多产甲醇 326.25 t, 除去白煤和蒸汽成本, 则每年可以降低生产成本为 35.89 万元。

改造前后电耗基本持平, 如果甲烷化从  $\text{CO}$  变换或氨合成取热, 则还可节省电耗, 合成氨成本约比改造前下降 68.49 万元/a 左右。虽然目前负荷仅为设计能力的 70%, 但从上述甲醇合成中  $\text{CO}$  转化率达 99% 和甲烷化后气体中微量  $\text{CO} + \text{CO}_2 < 1 \times 10^{-5}$  情况看, 在满负荷工况下, 甲烷化进口  $\text{CO} + \text{CO}_2 < 0.1\%$  和出口  $< 10 \times 10^{-6}$  的设计指标是肯定能达到的。目前该项目已取得了较好的经济效益, 而且环境效益十分明显。

(收稿日期 2002-08-05)

(上接第 54 页)

表 4 配氮调节与外补冷量的关系表

项目	$\text{H}_2$ 纯度 (%)				
	76.00	77.03	79.30	80.90	81.80
补液氮两位 (%)	36.0	39.0	40.9	48.0	50.0
热配氮两位 (%)	20.0	30.0	40.0	45.0	48.7
冷配氮两位 (%)	64.0	60.0	55.0	51.5	45.5

表 5 配氮调节与换热器端面温差变化表

项目	$\text{H}_2$ 纯度 (%)				
	76.00	77.03	79.30	80.90	81.80
E503 冷端温差 ( $^{\circ}\text{C}$ , $\text{N}_2/\text{CO}$ )	1.6	2.0	1.8	1.9	1.3
E504A 热端温差 ( $^{\circ}\text{C}$ )	10.2	8.7	8.6	8.7	7.8
E504B 热端温差 ( $^{\circ}\text{C}$ )	10.9	9.0	8.9	8.8	7.8
补液氮两位 (%)	36.0	39.0	40.9	48.0	50.0

由表 5 可见, 冷配氮减少, 同时增大液氮的补入量, E504 热端温差变小, E503 冷端温差变化不大。

#### 5 结语

在对林德液氮洗装置实际运行与设计进行深

入研究的基础上, 通过理论计算, 提出了简便易行的改造方案。经过实际运行试验, 达到理论计算预估工况, 装置外送氢气纯度提高 7%, 满足了炼油装置需要。对加氢装置的供氢量只占到化肥总制氢量的 2%~5%, 加氢装置可对用氢量做灵活的调整而不至于对化肥装置的运行产生大的影响, 因此可以作为一个长期的备用氢源。九江分公司的重整装置每隔 1 年半必须检修 1 次, 而加氢装置的运行周期为 5 年。过去加氢装置必须随重整装置的检修而停开, 有了备用氢源后, 加氢装置便可长周期运行。

另外, 随着今后柴油质量的进一步升级, 势必增加新的加氢装置, 化肥装置供氢还会发挥更大的作用。本改造在本厂炼油、化肥、化工装置资源的综合优化总体布局中进行了有益的探索, 具有十分积极的意义。

本文得到杭氧科技有限公司设计研究院卢杰副院长的指导, 在此表示衷心感谢!

(收稿日期 2002-08-05)