

等高压甲醇甲烷化工艺在丰喜集团临猗二分厂的应用

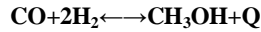
丰喜集团临猗分公司

丰喜集团临猗分公司的前身为临猗化工总厂。临猗化工总厂为1974年投产的5000吨/年的小合成氨厂。经过近三十年的发展，已经发展成为年产30万吨的大型合成氨厂。二分厂的生产能力为年产8万吨总氨，因铜洗工艺能耗高，同时不利于环保，于2002年对合成氨原料气精制工段进行技术改造，新上甲醇甲烷化工艺，淘汰老的铜洗工艺。

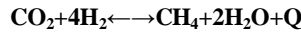
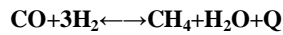
临猗二分厂在决定上双甲工艺后，考察对比了中压甲醇甲烷化工艺和等高压甲醇甲烷化工艺两种技术后，决定采用杭州林达化工技术工程有限公司的等高压甲醇甲烷化专利技术，要求原料气处理能力达到30000Nm³/h，进双甲系统CO 3.0~3.5%，CO₂ 0.5~0.6%，出双甲系统CO+CO₂ ≤ 20PPM。

一、临猗二分厂年产7万吨氨联产1万吨甲醇双甲工艺流程

原料气中的CO、CO₂和H₂在一定的温度、压力，在甲醇触媒的作用下反应生成甲醇，经过冷却分离可得到粗甲醇。其主要反应方程式如下：



经过甲醇化的醇后气含CO+CO₂ < 0.6%，进入甲烷化工序，醇后气中的CO、CO₂在甲烷化触媒的作用下和H₂进行甲烷化反应，生成CH₄和H₂O，反应方程式如下：



经过甲烷化后的氨合成原料气中的CO+CO₂ < 15PPM，达到精制原料气的目的。

等高压甲醇甲烷化工艺流程见图1。

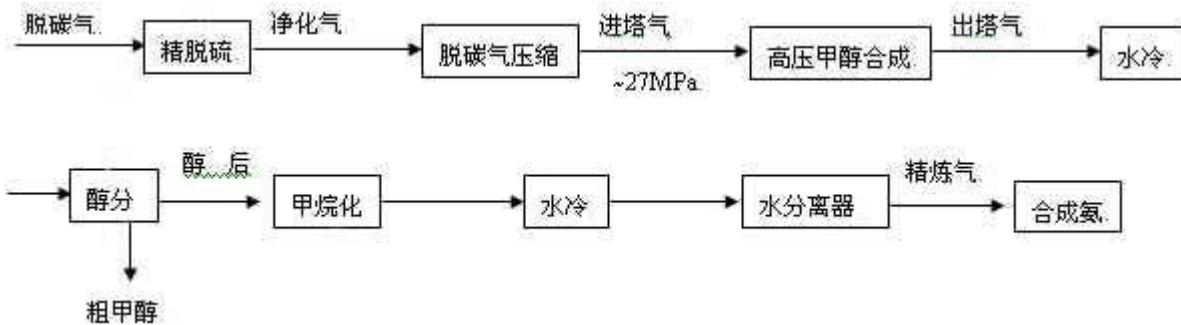


图 1

在这个等高压双甲工艺流程中采用了两套甲醇系统，从压缩机末段来的脱碳气经过原料气油分分离油水后，在塔外换热器中被出塔气预热后分成两路，其中主线由甲醇合成塔外筒和内件之间的环隙经底部换热器被出触媒层的热气再次预热后进入甲醇合成塔触媒管进行甲醇合成反应，副线由合成塔底部不经换热直接进入合成塔触媒管以调节触媒床层温度。反应后，甲醇合成塔出塔气依次经底部换热器、甲醇塔外换热器、水冷器冷却后进入醇分。分离甲醇后的气体同样在甲烷化塔外预热器中被甲烷化塔出塔气预热后分成两路，其中主线由甲烷化塔外筒和内件之间的环隙经底部换热器被出触媒层的热气再次预热后进入甲烷化塔触媒管进行甲烷反应，副线由甲烷化塔底部不经换热直接进入塔内触媒管以调节触媒床层温度。反应后，醇后气依次经底部换热器、甲烷化塔外换热器、水冷器冷却后进入水分离器。分离水后的气体作为补充气去氨合成工段。

二、设备选型和主要设备

在高压下，CO和CO₂的甲醇合成，甲烷化反应的一次转化率都非常高，仅以净化为目的的生产中，不需要循环机，但在触媒的升温还原过程中需开循环机，另外当需要提高甲醇产量，原料气中CO较高时 also 需开循环机，所以配备打气量6.0M³/min和1.9M³/min循环机各一台，循环机配管设置是既可以单独对每一台合成塔分别进行供气也可以对三台塔一起供气，作一个大循环。相对于中压甲醇甲烷化工艺来说，因在系统中工艺气体的流速较小，所以设备直径都较小，节省了设备投资。其中甲醇合成塔内件和甲烷合成塔内件由杭州林达化工技术工程有限公司提供。主要设备见表1，表中因利用了旧的高压设备，甲醇合成配备了套，实际只使用一套。

设备名称	设备规格	数量
油水分离器	32MPa DN600 H=4500mm	2
高压甲醇塔	32MPa DN800 H=12000mm (净高)	2
甲醇塔预热器	32MPa DN500 F=160m ²	2
甲醇冷排	32Mpa F=140m ²	2
甲醇分离器	32MPa DN770/DN600 H=4500mm	2
高压甲烷化塔	32MPa DN800 H=12370mm (净高)	1
甲烷塔预热器	32MPa DN600 F=120m ²	1
甲烷冷排	32MPa F=140m ²	1
氨冷	32MPa F=110m ² H=4870mm	1
甲烷水分离器	32MPa DN600	1
循环机	6.0M ³ /min 1.9M ³ /min	各 1

三、 触媒的升温还原及系统运行情况

1、 触媒的升温还原

2台Φ800甲醇合成塔装填南化研究院的C301型甲醇触媒均为5.5吨，Φ800甲烷化触媒3.7M³。3台反应器的触媒还原采用直接利用精炼气依次对合成塔进行还原。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，彻底清除热电偶管内的水分，确保升温还原过程中触媒层温度指示正确。

2#甲醇塔从2002年12月31日18点开始触媒升温还原，全开2台循环机，根据空速和出水速率来控制升温速率，使出水平稳均匀。在2003年1月1日温度升到150以后，以小气量通过，相应的出水速度放缓，保证水汽浓度不大于2.5g/Nm³。温度升到240℃后衡温2小时，然后以每小时10℃降温到200℃后再以每小时30℃降到45℃，切断进口、出口，塔内保温保压，总共历时72小时。1#甲醇塔从2003年1月1日11点在2#甲醇塔过了出水高峰期后开始触媒升温还原，开2台循环机，其中大部分气量进1#甲醇塔。同样根据出水速率来控制升温速率，出水速率不高于20kg/h。在温度升到83℃时，2#甲醇触媒还原完毕后，增大气量、空速，保证在主出水期的安全。温度升到240℃后衡温2小时，然后以每小时10℃降温到200℃后再以每小时30℃降到45℃，切断进口、出口，塔内保温保压，总共历时70小时。2#甲醇塔总共出水1059.6Kg，其中在110℃以下出水716.7Kg，占总出水量的67.6%，1#甲醇塔总共出水1032.6Kg，其中在110℃以下出水857.1Kg，占总出水量的83.0%，低温出水多，可以说还原结果很理想。

甲烷塔采用的是铁系预还原触媒，在对两台甲醇塔还原结束后，循环气量全部通过甲烷化塔进行触媒的还原，在24小时内以每小时~30℃温度提至~400℃后开始降温。当温度降到330后，将两台甲醇合成系统的进出口阀打开，使气体并联通过1、2#甲醇塔，甲烷化塔，对甲醇塔进行提温，在甲醇塔触媒温度~220℃，甲烷化塔触媒温度~210℃换气轻负荷生产。

以下是1#甲醇塔还原时的一组记录数据：

2003年1月2日触媒还原的一个班操作数据

时间	1#甲醇塔触媒层各测温点温度											出水量(kg)		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11(失灵)	12	每小时	总计
30	84.3	84.4	83.5	83.5	83.8	84.3	85.4	85.4	86.0	86.9	-	86.6	36.2	515.8
31	84.5	84.4	83.7	83.7	84.0	84.3	85.3	85.0	85.9	85.7	-	85.3	35.0	550.8
32	83.5	83.2	82.9	82.8	82.9	83.2	84.0	83.7	84.4	84.6	-	85.1	35.1	585.9
33	83.7	83.5	83.5	83.4	83.5	84.0	85.0	84.3	85.1	84.7	-	85.4	24.6	610.5
34	85.1	84.8	84.4	84.4	84.7	84.8	85.4	85.1	86.0	85.9	-	86.7	21.8	632.3
35	86.5	86.0	85.9	85.7	86.2	85.7	86.6	86.3	87.0	86.9	-	88.5	32.0	664.3
36	86.9	86.3	86.5	86.2	86.6	86.6	87.0	86.7	87.5	87.2	-	88.5	30.3	694.6
37	87.9	87.6	87.6	87.2	87.9	87.5	88.0	87.8	88.1	88.1	-	89.8	32.3	726.9

2、系统运行情况

2003年1月4日投产后，二分厂的铜洗工段停用，开一台甲醇塔和甲烷塔。另一台保温保压待用。甲醇塔停电炉，开一台1.9Nm³/min循环机自热运行。通过气量~28000Nm³/min，班产氨~70吨，甲醇~9吨，甲醇塔进口含CO 3.3~4.0%，CO₂~0.5%，醇后气含CO 0.1%，CO₂~0.2%，甲烷化塔出口气体含CO 8~9PPM，CO₂~5PPM。

以下是2003年1月24日的一个班操作报表：

2003年1月24日的一个班操作数据

时间	1#甲醇塔触媒层各测温点温度												压力(MPa)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11(失灵)	12	塔进	塔出
0	224.1	227.2	218.9	224.3	215.8	224.4	222.1	232.9	233.4	239.1	-	236.4	28.7	28.4
1	224.3	227.8	218.9	224.0	215.8	223.8	221.5	232.3	233.2	239.5	-	236.7	28.8	28.4
2	226.5	230.0	219.4	224.9	216.2	224.4	221.9	233.9	234.8	242.6	-	239.4	29.2	28.8
3	225.7	229.0	219.4	224.1	216.7	224.1	221.6	232.5	233.1	239.8	-	236.4	28.6	28.2
4	225.3	228.2	217.5	223.0	214.5	222.3	219.0	231.7	232.0	240.5	-	237.1	28.7	28.3
5	224.4	228.2	217.7	223.0	214.6	221.9	219.4	231.0	232.0	239.7	-	236.7	28.9	28.5
6	226.3	229.7	219.9	224.1	217.1	224.1	222.5	233.8	234.8	240.1	-	237.6	28.6	28.3
7	223.8	226.9	217.1	221.6	214.5	221.1	219.1	229.1	230.1	237.5	-	235.0	28.9	28.5

时间	甲烷塔触媒层各测温点温度												压力(MPa)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	醇后	烷后
0	217.2	217.4	220.2	219.9	221.3	219.1	220.0	221.0	219.4	219.5	218.9	214.9	28.2	28.1
1	217.0	217.1	220.3	219.9	221.3	221.3	219.3	221.2	219.4	219.5	219.0	215.0	28.2	28.2
2	218.1	218.1	222.1	221.8	220.3	222.2	220.0	221.5	219.7	220.0	220.0	219.6	28.6	28.6
3	215.8	216.4	219.4	218.7	220.3	220.6	219.9	220.8	220.0	219.9	219.0	215.5	28.0	28.0
4	216.1	215.6	219.9	220.8	220.6	220.8	219.6	220.6	219.4	219.6	219.4	215.5	28.1	28.0
5	215.6	215.6	220.0	219.4	221.1	221.7	219.4	220.9	219.7	219.9	218.9	215.0	28.3	28.2
6	217.1	217.7	221.0	220.2	221.9	222.4	221.3	222.4	219.7	221.5	220.3	216.2	27.8	28.0
7	217.1	217.2	220.8	220.8	222.2	223.0	222.3	222.3	219.9	221.8	220.0	215.6	28.1	28.0

时间	气体成分			
	原料气(%)		烷后气(ppm)	
	CO	CO ₂	CO	CO ₂
0	3.0	0.5	5	4
1	3.0	0.5	5	4
2	3.5	0.7	7	5
3	3.1	0.5	7	5
4	3.4	0.6	7	5
5	3.5	0.6	6	4
6	3.1	0.5	6	4
7	3.0	0.6	8	5

四、 等高压甲醇甲烷化工艺和中压甲醇甲烷化工艺的比较

1、 设备投资省，处理能力大，投产快。因压力等级高，在相同处理能力下，设备直径要小的多，小合成氨厂可以利用小直径的闲置高压设备来上双甲工艺，设备安装快。临猗二分厂的双甲工程从2002年9月开始到顺利投产用了不到半年的时间，年产8万吨总氨的等高压甲醇甲烷化投资仅600万元，若按实际使用一套Φ800系统，则不到500万元；

2、 合成转化率高，CO单程转化率达到了95%以上；在高压下，正因为CO有如此高的单程转化率，可以根据市场行情提高甲

醇的产量而不影响其后的甲烷化。而中压下，联醇的塔的单程转化率 70~80%，如要提高产量，必要加大设备否则影响甲烷化操作，出口微量超标；

3、设备运行费用低。在以净化为目的的双甲工艺中，甲醇、甲烷化系统可以不开循环机，甲醇可以不带电炉生产，甲烷化需带电炉生产。临猗二分厂的甲烷化塔电炉功率为~70KW，吨氨不到 10KW。当增加甲醇产量时甲醇系统只要开一台 1.9m³/min 的循环机，醇后气即可满足甲烷化进口要求。

4、采用林达公司双甲工艺的甲醇塔甲烷塔操作稳定，从表格中可以看出温度分布均匀，甲醇合成和甲烷化反应温度均在 220℃左右，温差甲醇合成 10℃左右，甲烷化则仅有 5℃。

以上可见合成氨厂采用等高压甲醇甲烷化技术具有投资小，效益高的优点。