

中压联醇串高压甲烷化技术应用总结

耿宪岗

姚泽龙 周传华

(山西晋丰公司闻喜分公司 043800) (杭州林达化工技术工程有限公司 310013)

摘要: 介绍杭州林达公司的甲醇甲烷化工艺技术在我公司的应用情况, 分析了利用旧设备改造的系统在开车过程中出现的一些问题及其解决, 说明了用甲醇甲烷化工艺取代铜洗工艺, 不仅能满足合成氨原料气的精制要求, 而且可以达到安全、高效运行, 达到节能降耗的目的。

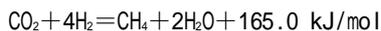
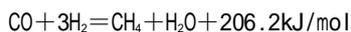
关键字: 甲醇化 甲烷化 应用

山西晋丰公司闻喜分公司现有一套 18·30 和一套 10 万吨总氨生产装置。10 万吨总氨装置的净化精炼流程为 $\Phi 800 \times 2$ 中压联醇串 $\Phi 1000 + \Phi 800$ 铜洗。老系统经过多次扩产改造, 淘汰下来两套 $\Phi 600$ 联醇系统 (由氨合成系统降压改造)。为降低合成氨生产成本, 充分利用旧有设备, 由杭州林达公司进行工艺设计并提供换热器及反应器内件, 将两套 $\Phi 600$ 联醇系统改造为高压甲烷化装置, 形成中压甲醇串高压甲烷化的净化流程。这套甲烷化装置 2006 年 4 月开始开车投运, 从一个月时间的平稳运行情况分析, 充分体现了甲烷化替代铜洗的优越性, 为企业带来了良好的经济效益和环境效益。

1 甲烷化装置工艺流程和主要工艺指标

1.1 反应原理

从甲醇装置来的醇后气在甲烷化触媒的作用下, 将气体中的 CO 、 CO_2 转化为对氨合成触媒无害的甲烷, 使进氨合成系统的气体 $\text{CO} + \text{CO}_2 < 20\text{ppm}$ 。



以上两个主反应都是体积缩小、放热反应, 所以提高压力、降低温度都可以促使反应向右进行。

1.2 工艺流程

合成氨原料气精制工艺流程图如图 1 所示。

来自压缩机六段 $\sim 30\text{MPa}$ 的醇后气 ($\text{CO} + \text{CO}_2 \leq 0.6\%$) 先经氨冷冷却到 $\sim 30^\circ\text{C}$, 之后气体分成两路分别经补充气油分离其中的醇、油, 再从高压甲烷化塔顶部进塔经环隙后从甲烷化塔一出出塔进塔外预热器被从甲烷化塔出来的二出气预热后从底部二进进塔进行甲烷化反应。反应后的气体从甲烷化塔二出出塔后经过塔外预热器、水冷冷却后再经气液分离器分离水分送往氨合成工段。

在该工艺流程中, 设置了多种调节手段, 可以根据生产情况灵活调节, 稳定高压甲烷化生产运行。

1.3 工艺指标

处理气量: 正常 $30000\text{Nm}^3/\text{h}$, 最大 $32000\text{Nm}^3/\text{h}$

甲烷化塔操作压力: $< 30\text{MPa}$

甲烷化塔触媒温度: $240 \sim 400^\circ\text{C}$

甲烷化塔进口 $\text{CO} + \text{CO}_2$: $< 0.6\%$

甲烷化塔出口 $\text{CO} + \text{CO}_2$: $< 20\text{ppm}$

2 设备选型和主要设备

2.1 设备选型

由于在 $\sim 30\text{MPa}$ 下气体体积流量较中压下小, 工艺气体在装置内流速很小, 用两套 $\Phi 600$ 系列氨合成设备即可满足生产要求。因此闻喜分公司利用两台旧 $\Phi 600$ 氨合成塔外筒作

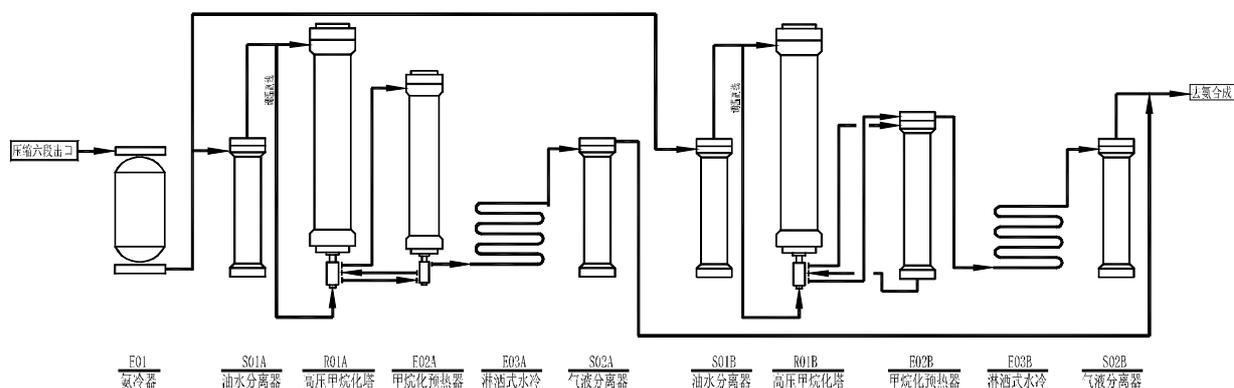


图 1 流程示意图

为高压甲烷化塔外筒，其它设备利旧和外购旧设备，投资不到 300 万元便建成了高压甲烷化装置。

2.2 主要设备配置

主要设备如表 1:

表 1: 主要设备表

设备名称	设备规格	数量
氨冷器	Φ1400	1
油水分离器	Φ600	1
油水分离器	Φ500	1
高压甲烷化塔	Φ600	2
塔外预热器	Φ600	2
水冷器	F=110m ²	2
循环机	1.9m ³ /min	2
气液分离器	Φ500	1
气液分离器	Φ600	1

3 装置运行情况及效益

3.1 装置运行情况

两台 Φ600 高压甲烷化塔共装填 J106-2Q 型甲烷化触媒 2.5m³，采用铜洗精炼气进行升温还原，还原压力~5MPa。升温还原从 2006 年 4 月 10 日开始，对两台高压甲烷化塔分别进行触媒升温还原。分别经过 24 小时触媒热点温度升高到 420℃并恒温 4 小时还原结束。在整个升温还原过程中，高压甲烷化塔温升、出水平稳。

该套装置投运后，铜洗净化装置停运，中压联醇醇后气出口 CO+CO₂~0.5%，经过压缩机六段提压后一次性通过高压甲烷化装置，精制后的气体 CO+CO₂<20PPM 送氨合成系统。高压甲烷化技术大大提高了甲烷化触媒精制合成氨原料气的的能力，表 2、3 是 4 月份生产记录摘录的部分数据。

表 2: 2006 年 5 月 22 日生产记录

1#高压甲烷化塔触媒层温度													进塔(%)		出塔(ppm)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	CO	CO ₂	CO+CO ₂		
189	234	251	252	249	245	242	243	237	240	237	237	0.13	0.04	6.2		
188	238	252	253	250	245	243	244	239	240	237	237	0.14	0.05	6.0		
190	234	250	252	250	244	241	242	237	239	236	236	0.14	0.05	6.3		
188	235	259	254	251	246	242	243	236	240	235	236	0.14	0.05	6.0		
188	233	249	250	249	243	240	235	235	238	235	234	0.13	0.05	6.2		

表 3: 2006 年 5 月 22 日生产记录

2#高压甲烷化塔触媒层温度													进塔(%)		出塔(ppm)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	CO	CO ₂	CO+CO ₂		
82	169	196	250	248	244	242	240	239	238	238	236	0.13	0.04	6.2		
83	166	202	254	254	247	245	243	241	241	240	238	0.14	0.05	6.0		
81	163	242	253	252	246	244	242	240	240	239	236	0.14	0.05	6.3		
81	146	224	252	251	245	242	240	238	238	236	234	0.14	0.05	6.0		
82	150	219	253	252	246	243	242	239	239	238	236	0.14	0.05	6.2		

注: 2#甲烷化塔上部 1, 2, 3 点温度受测温管内水汽影响不准确。

高压甲烷化塔因进口 CO+CO₂~0.2%，需要外部供热以维持甲烷化塔的热平衡。平时生产时用电炉供热维持甲烷化触媒层温度，每台电加热器小时耗电~115KWh。

3.2 效益

铜洗工艺吨氨运行费用见表 4:

表 4: 吨氨铜洗消耗

	单位	单耗	单价(元)	费用(元)
铜	Kg	0.027	28.78	0.78
醋酸	Kg	0.036	7.80	0.28
氨	Kg	6	2.00	12.00
蒸汽	Kg	350	0.06	21.00
电	Kw·h	35	0.24	8.40
冷却水	吨	30	1.00	30.00
总计				72.46

甲烷化工艺吨氨运行费用见表 5:

表 5: 吨氨甲烷化消耗

	单位	单耗	单价(元)	费用(元)
触媒	Kg	0.006	75.00	0.47
电	Kw·h	20	0.24	4.80
冷却水	吨	5	1.00	5.00
总计				10.27

合成氨原料气精制工段改造后，合成氨成本比改造前降低 62.20 元/吨，年节省消耗~500 万元。该厂在该装置投运后取得了较好的经济效益，而且环境效益明显，消除了铜洗装置的跑冒滴漏对生产环境的污染。

4 工程实施过程中出现的问题及解决措施

在内件安装过程中，一台甲烷化塔底部一锻件结构如图 2:

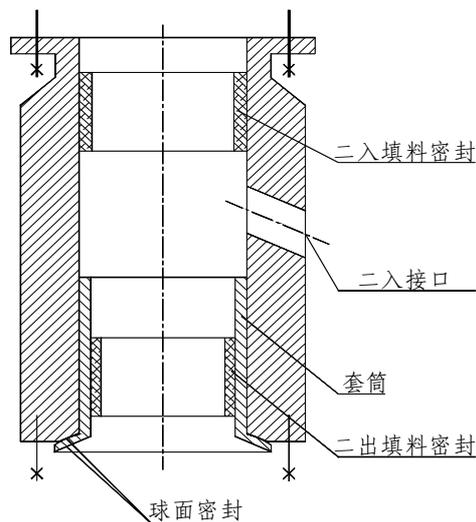


图 2 甲烷化塔底部锻件结构示意图

因该锻件内的套筒难以卸出，如强行卸出担心复位时破

坏密封面，而且现场也无备件可用。如此影响了二入密封填料的安装，影响一出气体和二出气体之间的隔离。根据工艺流程，一出气体由甲烷化塔环隙去甲烷化预热器，二入气体由甲烷化预热器进甲烷化塔内换热器，二者都时未经过反应的气体，因此我们采用了以下解决方案：先用双面胶粘贴在件二入填料座上，再在双面胶上缠紧石墨盘根，之后压上压紧螺母使填料不散开，然后将内件吊入外筒内。这样处理后，一部分一出气体必然会不经过甲烷化预热器串入二进气体内，影响甲烷化预热器的使用效果。因一出是串入二进的气量有限，相当于开了部分冷副线，二是在甲烷化塔底部设有高效换热器，能够缓和串入二进气体对触媒层温度的不利影响。实际使用证明由一出串入二进的气体对甲烷化塔操作几乎无影响。

另一个问题是在2#系统中二出与二进，一出与水冷进口温度在升温还原过程中都有 $\sim 10^{\circ}\text{C}$ 的传热温差。在触媒升温还原结束后曾经停车检修过甲烷化预热器，在检修结束后重新开循环机升温（ $\sim 5.0\text{MPa}$ ），在触媒温度 $\sim 270^{\circ}\text{C}$ 时，二出温度 $\sim 81^{\circ}\text{C}$ ，一出温度 $\sim 81^{\circ}\text{C}$ ，二进温度 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，水冷进口（管道未保温） $\sim 75^{\circ}\text{C}$ 。一开始分析以下几种情况：甲烷化预热器泄漏或密封填料未压紧，塔内换热器泄漏或填料未压紧。因甲烷化预热器刚试压检修过，而甲烷化塔内件在吊装前也经过严格试压试漏，也不可能泄漏，因此将甲烷化预

热器和甲烷化塔底部填料重新装填过。之后开循环机对系统升温，故障依旧。在对循环机检查过程中发现一活门有异响，怀疑有管道内的焊渣将活门卡死，造成循环机的实际打气量与正常情况下相比大幅下降，过小的空速不能将甲烷化塔内的热量带出。同时甲烷化预热器为旧换热器，折流板与筒体之间的间隙比较大，过小的气量进入甲烷化预热器壳层不折流直接从折流板与外筒之间的环隙流出换热器，冷气与热气不换热所以才出现上述的温度分布。在触媒升温到 $\sim 270^{\circ}\text{C}$ 后导入铜洗精炼气之后，系统气量大幅增加后就改变了上述情况，二出温度迅速提升到 115°C ，二进上升到 100°C ，各点温度显示正常，在增加气量到设计值后，上述四点的传热推动力更大，运行完全正常。

5 结论

该装置的成功投运，对于中小型氮肥厂有重要的意义。中小型氮肥厂因生产规模小，工艺水平较落后，能耗、生产成本必然要比大型氮肥厂要高，中小型氮肥厂要发展壮大必然要走开源节流的路子。而这些厂家经过多次扩产改造，淘汰了一些高压设备，利用这些旧高压设备改造为甲烷化，淘汰能耗高、污染重的铜洗是降低合成氨消耗的有效途径。