

化学工程

甲醇项目方案变更后基础数据的核算

张建业

(山西焦化集团有限公司,山西 洪洞 041606)

摘要: 针对甲醇项目方案的变更,重新确定并核算了甲醇生产基础数据,探讨了有关甲醇生产的计算方法,对新、旧方案的能耗和成本进行了对比和总结。

关键词: 甲醇生产;基础数据;计算

中图分类号: TQ223.121; TQ015 文献标识码: A 文章编号: 1004-8901(2006)06-0013-04

Checking Basic Data after Modifying Scheme of M ethanol Project

ZHANG Jian-ye

(Shanxi Coking Group Company Ltd, Hongdong Shanxi 041606 China)

Abstract: In allusion to variation of methanol project scheme, the basic data of methanol production were re-determined and checked, calculation method concerning methanol production was discussed, the energy consume and cost for new/old schemes were contrasted and summarized.

Key words: methanol production; basic data; calculation

山西焦化集团有限公司是一个集采煤、炼焦、化工、化肥等为一体的大型企业,主导产品冶金焦产量为 160 万 t/a,副产的焦炉气主要用于生产合成氨及发电。为了提高经济效益,公司拟新建甲醇生产装置。该项目原计划以老厂及二厂的焦炉气为原料(总量约 32 900 m³/h),采用纯氧转化、低压合成、双塔精馏等工艺生产甲醇 12 万 t/a,并将甲醇弛放气送至老厂联产合成氨和尿素。

随着公司生产形势的变化,新建了 90 万 t/a 焦炭项目,甲醇项目将作为焦炭项目的配套工程。由此,甲醇项目方案几经讨论和修改,重新确定了如下原则:焦炉气以新建 90 万 t/a 焦炉的副产气为主,新建粉煤气化装置(灰熔聚炉或恩德炉)补碳,弛放气经提氢后替代部分回炉煤气用于生产甲醇(以便多配水煤气),装置生产能力暂定 15 万 t/a,原焦炉气利用维持现状。

由于方案改变较大,新情况下的甲醇生产基本参数需重新确定。笔者对方案更新后的基础数据进行核算,同时探讨有关甲醇的计算方法。

工艺流程

新建焦炉以及甲醇弛放气替代的焦炉气经湿法脱硫、压缩、干法脱硫后进行纯氧转化,转化气回收热量后进一步精脱硫得到新鲜气。新建的煤气化装置所产水煤气经湿、干法脱硫后与转化新鲜气

混合,压缩至 5.3 MPa 后进入甲醇合成工序,所得粗甲醇经精馏工序得精甲醇。合成弛放气回收的氢气也加入新鲜气中,剩余弛放气替换出部分焦炉气作为原料气。空分装置所产氧气一方面供焦炉气纯氧转化,另一方面供煤气化使用。所产水煤气中有少部分至转化工序用作燃料。新方案中甲醇生产工艺流程见图 1。

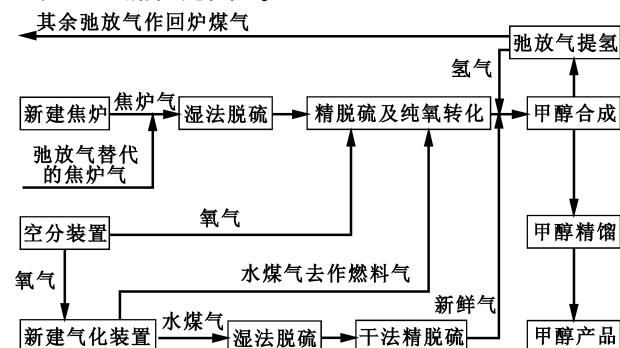


图 1 新方案中甲醇生产工艺流程

已知条件

焦炉气状况

新建焦炉提供焦炉气 21 856 m³/h。焦炉气组成见表 1,焦炉气转化气组成见表 2。

作者简介: 张建业(1973 年 -),男,山西高平人,1995 年毕业于太原理工大学无机化工专业,工程师,从事化肥生产工艺技术管理及技术开发工作。

表 1 焦炉气组成

CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	C _m H _n	O ₂	/%
6.2	1.8	57.6	25.8	5.8	2.4	0.4	100

表 2 焦炉气转化气组成

CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂ + Ar	H ₂ O	/%
15.540	8.289	71.857	0.6689	3.2116	0.434	100

水煤气状况

补碳装置暂定为灰熔聚炉,单台能力为18 000 m³/h。水煤气组成见表3。水煤气净化后体积为原体积的99.03%,体积组成见表4。

表 3 水煤气参考组成

CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂ + Ar	O ₂	H ₂ S, NH ₃	/%
33.35	23.38	36.64	1.8	4.44	0.4	0.1	100

表 4 水煤气净化气组成

CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂ + Ar	/%
33.677	23.609	36.413	1.818	4.483	100

表 5 新鲜气流量和成分

气体名称	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂ + Ar	H ₂ O	合计
转化气 流量 /m ³ · h ⁻¹	6 134.0669	3 271.9831	28 364.8167	264.0303	1 267.7311	171.317	39 473.945
成分, /%	15.540	8.289	71.857	0.6689	3.2116	0.434	100.00
净化后 流量 /m ³ · h ⁻¹	4 120.0442	2 888.3251	4 454.7664	222.4141	548.4502	53.425	12 286.8333
水煤气 成分, /%	33.5322	23.5075	36.2564	1.8102	4.4637	0.4348	100.00
提氢气 流量 /m ³ · h ⁻¹			6 991.096				6 991.096
成分, /%			100.00				100.00
新鲜气 流量 /m ³ · h ⁻¹	10 254.1111	6 160.3082	39 810.6791	486.4444	1 816.1813	224.1503	58 751.8743
成分, /%	17.4532	10.4853	67.7607	0.828	3.0913	0.3815	100.00

甲醇合成计算

相关条件

在操作条件下,循环气(或弛放气)中甲醇饱和体积分数为0.5782%。循环气、弛放气中水蒸气饱和体积分数为0.0369%。弛放气(或循环气)中惰性气体体积分数控制在16.5%。粗甲醇中相关气体的溶解量数据可从相关书籍和手册中查得。

为计算方便,假定在甲醇生产的大部分周期内,催化剂剂量足够,即主要由热力学控制。由于合成反应在高压下操作,通过取合适的平衡温距来抵消其对气体逸度的影响。

计算步骤

设所产粗醇为:甲醇19 110 kg/h,水3 418 kg/h,甲酸甲酯17.654 kg/h(6.5854 m³/h),乙醇12 774 kg/h(6.2107 m³/h)。查得粗醇溶解的气

氢气提取率

设备厂家提供的资料中,氢气提取率为80%,为计算方便取为纯氢。

原料气及新鲜气计算

设弛放气量为X m³/h,需配净化后水煤气为Y m³/h。假定弛放气中H₂体积分数为63.5%,则提氢量为0.6345 × 0.8 = 0.508 X m³/h,剩余弛放气量为0.492 X m³/h。假定提氢后每立方米弛放气按热值可替代焦炉气0.4046 m³,则剩余的弛放气替代焦炉气量为0.4046 × 0.492 = 0.1991 X m³。

生产中在新鲜气氢碳比控制在2.05,甲醇弛放气中惰性气体控制在16.5%的条件下,可列方程解得:甲醇弛放气X = 13 762 m³/h;需配净化后水煤气Y = 12 234 m³/h,净化前的量为12 354 m³/h;提氢量为6 991.096 m³/h;替代焦炉气量为2 739.51 m³/h;替代后焦炉气总量为24 595.51 m³/h。由此可得新鲜气状况见表5。

体状况见表6。

表 6 粗甲醇中溶解气体量

气体名称	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	合计
溶解量 /m ³ · h ⁻¹	9.8481	291.242	104.247	12.113	19.8716	437.321

惰性气体平衡

$$V_{\text{新鲜气中惰性气}} = V_{\text{弛放气中惰性气}} + V_{\text{溶解惰性气}} \quad (1)$$

将弛放气中惰性气体控制在16.5%,故:

$$(1.816.1813 + 486.4444) = V_{\text{弛放气}} \cdot 16.5\% + 12.113 + 19.8716$$

$$\text{解得: } V_{\text{弛放气}} = 13 761.46 \text{ m}^3/\text{h}$$

由水蒸气饱和浓度可计算出弛放气中水量为5.0781 m³/h。由甲醇饱和蒸汽浓度可计算出弛放气中甲醇量为79.5687 m³/h。

甲醇平衡

$$\text{循环气中甲醇} + \text{反应生成甲醇} = \text{循环气中甲醇}$$

醇 +粗产品中甲醇 +弛放气中甲醇

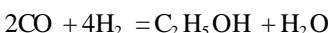
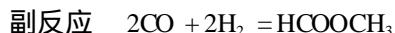
$$\text{即: } V_{\text{生成甲醇}} = V_{\text{粗品中甲醇}} + V_{\text{弛放气中甲醇}} \quad (2)$$

令 $V_{\text{粗品中甲醇}} = X$, 将所求量表示出来, 然后再通过求取 X 来校验初设值。弛放气中甲醇量在 (1) 中已经求得, 则:

$$V_{\text{生成甲醇}} = (X + 79.5687) \text{ m}^3/\text{h}$$

粗醇中的水

反应方程式如下。



由以上反应可知, 每生成 1 体积的甲醇产物减少 2 体积, 生成 1 体积的甲酸甲酯产物减少 3 体积, 生成 1 体积的乙醇产物减少 4 体积。故:

$$\begin{aligned} V_{\text{新}} - 2V_{\text{生成甲醇}} - 3V_{\text{甲酸甲酯}} - 4V_{\text{乙醇}} &= V_{\text{弛}} + \\ V_{\text{粗品中甲醇}} + V_{\text{甲酸甲酯}} + V_{\text{乙醇}} + V_{\text{粗品中水}} + V_{\text{溶解气}} \end{aligned} \quad (3)$$

将相关数据代入式 (3) 得:

$$V_{\text{粗品中水}} = (44336.5597 - 3X) \text{ m}^3/\text{h}$$

反应生成水

水平衡: 新鲜气带入水 + 循环气带入水 + 反应生成水 = 循环气带入水 + 弛放气带出水 + 粗醇中水

$$\text{故: } V_{\text{新鲜气中水}} + V_{\text{反应生成水}} = V_{\text{粗品中水}} + V_{\text{弛放气中水}} \quad (4)$$

$$\text{得: } V_{\text{反应生成水}} = (44117.4875 - 3X) \text{ m}^3/\text{h}$$

4.2.5 CO₂ 反应量

$$V_{\text{CO}_2\text{反应}} = V_{\text{反应生成水}} - V_{\text{乙醇}} \quad (5)$$

由于生成乙醇后所产水为 6.2107 m³/h, 故:

$$V_{\text{CO}_2\text{反应}} = (44111.2768 - 3X) \text{ m}^3/\text{h}$$

反应量

$$V_{\text{CO反应}} = V_{\text{生成甲醇}} - V_{\text{CO}_2\text{反应}} + 2V_{\text{甲酸甲酯}} + 2V_{\text{乙醇}} \quad (6)$$

$$\text{故: } V_{\text{CO反应}} = (4X - 44006.1159) \text{ m}^3/\text{h}$$

4.2.7 H₂ 反应量

$$V_{\text{H}_2\text{反应}} = 2V_{\text{CO反应}} + 3V_{\text{CO}_2\text{反应}} + 2V_{\text{甲酸甲酯}} + 4V_{\text{乙醇}} \quad (7)$$

$$\text{故: } V_{\text{H}_2\text{反应}} = (44359.6122 - X) \text{ m}^3/\text{h}$$

弛放气和循环气控制状况

将新鲜气中的量 - 反应掉的量 - 粗醇中溶解量代入数据得:

$$\begin{aligned} (\text{H}_2) &= (X - 4653.18) \text{ m}^3/\text{h}; \quad (\text{CO}) = \\ &(54250.3789 - 4X) \text{ m}^3/\text{h}; \quad (\text{CO}_2) = (3X - \\ &38242.2108) \text{ m}^3/\text{h}; \quad (\text{CH}_4) = 486.4444 - 12.113 \\ &= 474.3314 \text{ m}^3/\text{h}; \quad (\text{N}_2) = 1816.1813 - 19.8716 \\ &= 1796.3097 \text{ m}^3/\text{h}; \quad (\text{CH}_3\text{OH}) = 79.5687 \text{ m}^3/\text{h}; \\ &(\text{H}_2\text{O}) = 5.0781 \text{ m}^3/\text{h}; \text{ 合计为 } 13710.276 \text{ m}^3/\text{h} \end{aligned}$$

循环气应控制在新鲜气的 5 倍左右, 即 293759.37 m³/h, 为弛放气量的 21.426 倍。

4.2.9 求粗醇中的甲醇 X

根据化学方程式: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, 反应出口温度为 255, 取平衡温距 20, 查得 235 下逆变换反应常数 $K_p = 8.733 \times 10^{-3}$ 。因为属于等体积反应, 故得:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}}$$

将出塔气中的 H_2O , CO , CO_2 , H_2 代入公式得:

$$(54250.3789 - 4X)(44450.4412 - 3X) / (X - 4653.18)(3X - 38242.2108) = (21.426 + 1) \times 8.733 \times 10^{-3}$$

$$V_{\text{粗品中甲醇}} = X = 13360.646 \text{ m}^3/\text{h}, \text{ 折 } 19110.5 \text{ kg/h}$$

$$V_{\text{粗品中水}} = 44336.5597 - 3X = 4254.6217 \text{ m}^3/\text{h}, \text{ 折合 } 3418.89 \text{ kg/h}$$

计算得到的弛放气中各组分体积分数见表 7。

表 7 弛放气成分

气体	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	CH ₃ OH	H ₂ O	合计
成分, /%	5.892	13.42	63.51	13.081	3.46	0.580	0.037	100

计算结果与所有初设基本相符 (包括按有效热值计算替换的焦炉气量), 故初设正确。

计算结果

将 X 代入各式, 得:

反应生成甲醇: $V_{\text{生成甲醇}} = (X + 79.5687)$

$$= 13440.2147 \text{ m}^3/\text{h}$$

反应生成水: $V_{\text{反应生成水}} = (44117.4875 - 3X)$

$$= 4035.5495 \text{ m}^3/\text{h}$$

CO₂ 反应量: $V_{\text{CO}_2\text{反应}} = (44111.2768 - 3X)$

$$= 4029.3338 \text{ m}^3/\text{h}$$

CO 反应量: $V_{\text{CO反应}} = (4X - 44006.1159)$

$$= 9436.4681 \text{ m}^3/\text{h}$$

H₂ 反应量: $V_{\text{H}_2\text{反应}} = (44359.6122 - X)$

$$= 30998.9622 \text{ m}^3/\text{h}$$

出塔气量: $V_{\text{出塔气}} = V_{\text{新}} + V_{\text{循}} - 2V_{\text{生成甲醇}} - 3V_{\text{甲酸甲酯}} -$

$$4V_{\text{乙醇}} = 325586.2159 \text{ m}^3/\text{h}$$

甲醇反应平衡常数: $K_p = 2.3196 \times p_{\text{总}}^{-2}$, 较吻合。

由计算知, 粗甲醇以前工序损失取 1%, 甲醇精馏损失取 0.5%, 则可产精甲醇 18843.6417 kg/h (99.9%), 消耗新鲜气 58751.8743 m³/h, 故新鲜气消耗定额为 3117.9 m³/t。

甲醇产量 = 18843.6 × 8000 = 150749 t/a 焦炉气耗氧约为 4700 m³/h, 灰熔聚炉 18000 m³/h 的产气量约耗氧 5200 m³/h, 共约 9900 m³/h。

结论

基本数据

甲醇工程项目方案变更后,在新建焦炉副产焦炉气 $21856 \text{ m}^3/\text{h}$ 的基础上,通过对甲醇生产基础数据的计算,可以得出以下结论: 驰放气替代的焦炉气为 $2739.51 \text{ m}^3/\text{h}$, 焦炉气总量约为

$24596 \text{ m}^3/\text{h}$; 需配灰熔聚炉所产水煤气量约为 $12354 \text{ m}^3/\text{h}$, 可供转化用燃烧气量约为 $5646 \text{ m}^3/\text{h}$; 驰放气量约为 $13710 \text{ m}^3/\text{h}$; 提氢量约为 $6991.096 \text{ m}^3/\text{h}$; 需氧量约为 $9900 \text{ m}^3/\text{h}$;

甲醇产量为 $18843.6 \text{ t}/\text{h}$, $150749 \text{ t}/\text{a}$; 新鲜气消耗定额为 $3117.9 \text{ m}^3/\text{t}$; 其他新鲜气量、循环气量、出塔气量详见表 8。

表 8 新方案生产 15 万 t/a 甲醇物料平衡表

项目	转化气		水煤气		提氢气		新鲜气		入塔气		出塔气	
	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	%	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	%	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	%	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	%	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	%	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	%
一氧化碳	6134.0669	15.540	4120.044	33.5322			10254.1111	17.4532	27562.0862	7.8188	18125.6181	5.568
二氧化碳	3271.9831	8.289	2888.3251	23.5075			6160.3082	10.4853	45578.6711	12.9297	41549.3373	12.7635
氢气	28364.8167	71.857	4454.7664	36.2564	6691.096	100.0	39810.6791	67.7607	226378.5871	64.2188	195379.6249	60.0186
甲烷	264030.3	0.6689	222414.1	1.8102			486444.4	0.828	10649.5638	3.0211	10649.5638	3.2714
氮气	1267.7311	3.2116	548450.2	4.4637			1816.1813	3.0913	40304.2722	11.4335	40304.2722	12.38
氧气												
甲醇												
水	171.317	0.434	53.425	0.4348			224150.3	0.3815	332954.7	0.09445	4368.5042	1.3419
甲酸甲酯												
乙醇											6585.4	0.0020
合计	39473.945	100.0	12286.8333	100.0	6691.096	100.0	58751.8743	100.0	352511.2443	100.0	325534.7862	100.0
项目	循环气		弛放气		分离器粗甲醇 $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$				精甲醇 $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$			
	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	%	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	%	损失前	共损失	%	w%	损失	0.5%	w%	
一氧化碳	17307.9751	5.8919	807.7949	5.8919	12310.1	12187	0.0531					
二氧化碳	39418.3629	13.4186	1839.7272	13.4186	572082.9	566362.1	2.4673					
氢气	186567.908	63.5105	8707.466	63.5105	9307.8	9214.7	0.0401					
甲烷	10163.1194	3.46	474331.4	3.46	8652.1	8565.6	0.0373					
氮气	38488.0909	13.102	1796309.7	13.102	24839.5	24591.1	0.1071					
氧气												
甲醇	1704.8549	0.5804	79.5687	0.5804	19110.50	18919.395	82.4190	18824.798	99.900			
水	108804.4	0.037	5.0781	0.037	3418.89	3384.7011	14.7449	18843.7	0.1000			
甲酸甲酯					17.6537	17.4772	0.0761					
乙醇					12773.6	12645.9	0.0551					
合计	293759.37	100.0	13710.276	100.0	23187.0097	22955.1396	100.0	18843.6417	100.0			

新、旧方案能耗及成本对比

新、旧方案能耗及成本对比见表 9。

表 9 新、旧方案吨甲醇能耗对比

项目名称	原方案状况		新方案状况	
	吨耗	能耗 $\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1}$	吨耗	能耗 $\text{GJ} \cdot \text{t}^{-1}$
焦炉气 m^3	2190	34.73	1160	18.394
煤 /t			0.302	7.584
燃料气 m^3	98.53	1.56	300	3.466
电 / $\text{kW} \cdot \text{h}$	824.7	9.75	1213.78	14.35
蒸汽 /t	2.15	7.92		
循环水 /t	493.2	1.03	442	0.923
新鲜水 /t	10.92	0.03	15.39	0.042
脱盐水 /t	2.65	0.07	1.93	0.05
仪表空气 m^3	14.67	0.02	14.67	0.02
驰放气 m^3	1076.51	-10.34		
氮气 m^3	300	-1.84		
冷凝水 /t	3.26	-0.07	1.79	-0.04
合计			41.30	44.79

注:新方案中为达到蒸汽平衡,将新鲜气压缩由蒸汽驱动改为电驱动。

由于新方案采用价格较低的粉煤为原料,且甲醇合成气氢碳比合适,吨甲醇循环量减少,弛放气中氢气也得以有效利用,使得甲醇成本有所下降。

遗留问题

(1) 新方案原则确定后仍存在一些问题,例如煤气化装置计划采用灰熔聚炉,其生产运行目前尚缺乏经验。

(2) 新方案中 CO_2 含量较高的原因是由于甲醇合成时反应速度较慢,建议甲醇合成塔选型时将裕量适当加大。

(3) 水煤气中因无中温变换,有机硫的脱除有一定的难度,须要生产和设计单位不断完善。

收稿日期: 2006-08-29