

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
净化后水煤气	流量 /m ³ · h ⁻¹	4 120.0442	2 888.3251	4 454.7664	222.4141	548.4502	53.425	12 286.8333
	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 = 0.508X m³/h,剩余弛放气量为 0.492X 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 = 0.1991X 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:

$$(1\,816.1813 + 486.4444) = V_{\text{弛}} \cdot 16.5\% + 12.113 + 19.8716$$

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

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

循环气中甲醇 + 反应生成甲醇 = 循环气中甲

醇 +粗产品中甲醇 +弛放气中甲醇

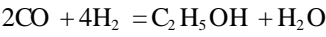
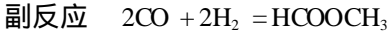
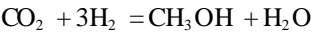
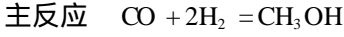
即： $V_{\text{生成甲醇}} = V_{\text{粗品中甲醇}} + V_{\text{弛放气中甲醇}}$ (2)

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:

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

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

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

4 2 5 CO_2 反应量

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

由于生成乙醇后所产水为 $6210.7 \text{ m}^3/\text{h}$, 故:

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

反应量

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

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

4 2 7 H_2 反应量

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

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:

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

循环气应控制在新鲜气的 5 倍左右, 即

$293759.37 \text{ m}^3/\text{h}$, 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 $K_p = 8733 \times 10^{-3}$ 。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:

$(54250.3789 - 4X)(44450.4412 - 3X) / (X - 4653.18)(3X - 38242.2108) = (21.426 + 1) \times 8733 \times 10^{-3}$

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

$V_{\text{粗品中水}} = 44336.5597 - 3X = 4254.6217 \text{ m}^3/\text{h}$, 折合 3418.89 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: $V_{\text{反应生成水}} = (44117.4875 - 3X) = 4035.5495 \text{ m}^3/\text{h}$

CO_2 反应量: $V_{\text{CO}_2\text{反应}} = (44111.2768 - 3X) = 4029.3338 \text{ m}^3/\text{h}$

CO 反应量: $V_{\text{CO反应}} = (4X - 44006.1159) = 9436.4681 \text{ m}^3/\text{h}$

H_2 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: $K_p = 2319.6 \times p_{\text{总}}^{-2}$, 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 m^3/h , 故新鲜气消耗定额为 3117.9 m^3/t 。

甲醇产量 = $18843.6 \times 8000 = 150749 \text{ t/a}$ 。焦炉气耗氧约为 4700 m^3/h , 灰熔聚炉 18000 m^3/h 的产气量约耗氧 5200 m^3/h , 共约 9900 m^3/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 21 856 m³ / 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: 弛放气替代的焦炉气为 2 739. 51 m³ /h,焦炉气总量约为

24 596 m³ / h; 需配灰熔聚炉所产水煤气量约为 12 354 m³ / h,可供转化用燃烧气量约为 5 646 m³ /h; 弛放气量约为 13 710 m³ / h; 提氢量约为 6 991. 096 m³ /h; 需氧量约为 9 900 m³ / h; 甲醇产量为 18 843 6 t/h ,150 749 t/a; 新鲜气消耗定额为 3 117. 9 m³ /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	
	/m ³ · h ⁻¹	/%	/m ³ · h ⁻¹	/%	/m ³ · h ⁻¹	/%	/m ³ · h ⁻¹	/%	/m ³ · h ⁻¹	/%	/m ³ · h ⁻¹	/%
一氧化碳	6 134 066 9	15 540	4 120 044	33 532 2			10 254 111 1	17 453 2	27 562 086 2	7 818 8	18 125 618 1	5 568
二氧化碳	3 271 983 1	8 289	2 888 325 1	23 507 5			6 160 308 2	10 485 3	45 578 671 1	12 929 7	41 549 337 3	12 763 5
氢气	28 364 816 7	71 857	4 454 766 4	36 256 4	6 691. 096	100 0	39 810 679 1	67 760 7	226 378 587 1	64 218 8	195 379 624 9	60 018 6
甲烷	264 030 3	0 668 9	222 414 1	1 810 2			486 444 4	0 828	10 649 563 8	3 021 1	10 649 563 8	3 271 4
氮气	1 267 731 1	3 211 6	548 450 2	4 463 7			1 816 181 3	3 091 3	40 304 272 2	11 433 5	40 304 272 2	12 38
氧气												
甲醇									1 704 854 9	0 483 6	15 145 069 6	4 652 4
水	171 317	0 434	53 425	0 434 8			224 150 3	0 381 5	332 954 7	0 094 45	4 368 504 2	1 341 9
甲酸甲酯											6 585 4	0 002 0
乙醇											6 210 7	0 001 9
合计	39 473 945	100 0	12 286 833 3	100 0	6 991. 096	100 0	58 751 874 3	100 0	352 511 244 3	100 0	325 534 786 2	100 0
项目	循环气		弛放气		分离器粗甲醇 /kg · h ⁻¹			精甲醇 /kg · h ⁻¹				
	/m ³ · h ⁻¹	/%	/m ³ · h ⁻¹	/%	损失前	共损失 /1%	w /%	损失 0 5%	w /%			
一氧化碳	17 307 975 1	5 891 9	807 794 9	5 891 9	12 310 1	12 187	0 053 1					
二氧化碳	39 418 362 9	13 418 6	1 839 727 2	13 418 6	572 082 9	566 362 1	2 467 3					
氢气	186 567 908	63 510 5	8 707 466	63 510 5	9 307 8	9 214 7	0 040 1					
甲烷	10 163 119 4	3 46	474 331 4	3 46	8 652 1	8 565 6	0 037 3					
氮气	38 488 090 9	13 102	1 796 309 7	13 102	24 839 5	24 591 1	0 107 1					
氧气												
甲醇	1 704 854 9	0 580 4	79 568 7	0 580 4	19 110 50	18 919 395	82 419 0	18 824 798	99 900			
水	108 804 4	0 037	5 078 1	0 037	3 418 89	3 384 701 1	14 744 9	18 843 7	0 100 0			
甲酸甲酯					17 653 7	17 477 2	0 076 1					
乙醇					12 773 6	12 645 9	0 055 1					
合计	293 759 37	100 0	13 710 276	100 0	23 187 009 7	22 955 139 6	100 0	18 843 641 7	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 /GJ · t ⁻¹	吨耗	能耗 /GJ · t ⁻¹
焦炉气 /m ³	2 190	34. 73	1 160	18 394
煤 /t			0 302	7 584
燃料气 /m ³	98 53	1 56	300	3 466
电 /kW · h	824 7	9 75	1 213 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
弛放气 /m ³	1 076 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 CO₂ 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。