

150 万吨/年甲醇精馏装置工艺研究与应用

李锦

兖州煤业榆林能化甲醇厂, 陕西 榆林 719000

[摘要] 兖州煤业榆林能化公司二期甲醇精馏 150 万吨/年装置的建设整合了一、二期两套装置的生产能力, 借鉴以往甲醇精馏生产经验, 展开新型节能环保甲醇精馏技术的研究和应用。历时 2 年 10 个月于 2019 年 10 月成功投产达效。新型技术的应用使运行费用节约接近 1000 万/年。

[关键词] 精馏; 热耦合; 蒸汽单耗; 回收率

DOI: 10.33142/ec.v4i8.4286

中图分类号: TQ021.4

文献标识码: A

Process Research and Application of 1.5 Million T / Year a Methanol Distillation Unit

LI Jin

Yulin Energy Chemical Methanol Plant of Yanzhou Coal Industry Co., Ltd., Yulin, Shaanxi, 719000, China

Abstract: The construction of phase II methanol distillation 1.5 million T / year unit of Yulin Energy Chemical Methanol Plant of Yanzhou Coal Industry Co., Ltd. integrates the production capacity of phase I and phase II units, draws lessons from the previous methanol distillation production experience, and carries out the research and application of new energy-saving and environment-friendly methanol distillation technology. It took 2 years and 10 months and was successfully put into operation in October 2019. The application of new technology saves the operation cost of nearly 10 million / year.

Keywords: distillation; thermal coupling; unit steam consumption; rate of recovery

引言

兖州煤业榆林能化公司整合一期 60 万吨和二期 90 吨两套甲醇装置产能, 2017 年着手开始建设单套 150 万吨/年甲醇精馏装置的研究, 目的是实现大精馏装置降低蒸汽消耗和废液产生量。

我国一直大力实行绿色环保、循环经济, 节能减排的实行对于今后的可持续发展具有非常重要的根本性意义。开发进一步节能减排的大规模甲醇精馏工艺流程十分必要。

国外现有大甲醇精馏最前沿技术依然是传统的“3+1”塔流程没有持续改进, 国内没有可以借鉴的国际先例。150 万吨/年(5000 吨/日)精馏装置工艺方案上选择在已经成熟应用的“3+1”塔流程基础上进一步开发“热耦合”的节能工艺流程来利用蒸汽余热, 与此同时追求大幅度地减少化学废物的排放的工艺方法。

1 研究过程

甲醇精馏是利用进料粗甲醇中各组分沸点有差异的特点进行分离的化工单元操作^[1]。甲醇精馏技术在精馏领域中是非常重要的单元且一直在应用持续改进。精馏的工艺提供方、详细设计方和我公司在多年的实际生产中互通反馈把原有的流程缺陷、设备选型、工程材质方面出现的问题在新装置中基本消除, 从事甲醇精馏的技术人员在追求生产大规模化且高质低耗的过程中尽可能把持续优化做到极致。

采用精馏方式得到精甲醇产品, 在 2017 年前最大规模应用的工艺流程是“3+1”塔流程^[2]。榆林能化公司联合详细设计方在原工艺基础上做了如下三方面研究:

1.1 “热耦合”技术

在原“3+1”塔流程基础上, 结合在其它生产装置多级“热耦合”技术, 进一步“挖潜”, 提高加压塔操作压力, 添加中压精馏塔, 将原工艺中一级“热耦合”(加压塔塔顶的甲醇蒸气为常压塔塔釜再沸器加热), 增加到两级, 即: 利用加压塔塔顶的甲醇蒸气为中压塔塔釜再沸器加热; 再利用中压塔塔顶甲醇蒸气为常压塔塔釜再沸器加热。从而使工艺流程衍变为“4+1”塔流程——预塔、加压塔、中压塔、常压塔和回收塔。

1.2 换热网络技术, 加强余热(废热)利用

在工艺流程中加入换热网络, 充分利用装置余热: ①利用加压塔再沸器蒸汽凝液为加压塔进料进行二次预热, 然

后再将换热后的蒸汽凝液为预塔第二再沸器供热，换热后再与其它蒸汽凝液汇集，再对预塔进料进行预热；②高压塔和中压塔精甲醇从回流罐出来，温度都在 125℃ 以上，用着两股精甲醇为回收塔再沸器供热，然后再对预塔进料进行二次预热；③加压塔塔底粗醇为加压塔进料做第一次预热。加强余热（废热）利用，是为了达到降低蒸汽以及循环水消耗目的^[3]。

1.3 减少危废产生，降低环境污染

通过设置加压塔、中压塔和常压塔三个产品塔，增加了产品收率。常压塔侧线采出含较少甲醇的杂醇，引入回收塔。在回收塔顶继续回收甲醇，侧线采出异丁基油，作为燃料醇产品。这样就避免了产生液态化学危废。装置只产生可排放的废水，不凝气汇集到总管线，统一处理（高位火炬燃烧掉）。

2 榆林能化 150 万吨/年甲醇精馏工艺简述

甲醇精馏工艺设计中共包括六台塔器及其附属设备。（见图 1）

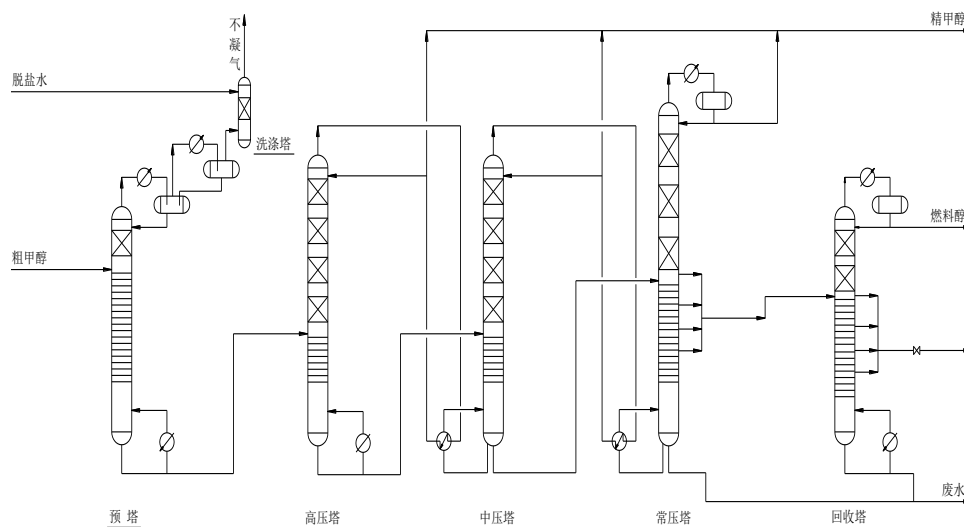


图 1 “4+1”塔高效节能甲醇精馏工艺流程

2.1 预塔

原料粗甲醇与 NaOH 水溶液（因粗甲醇偏弱酸性，需要加入 NaOH 水溶液，平衡预后甲醇的 pH 值。）一起进入粗甲醇 1#预热器和粗甲醇 2#预热器。预热器设两台：前一台与蒸汽冷凝液换热；后一台与加压塔和中压塔精甲醇产品换热，两次预热后进入预塔，在预塔分离轻杂质（二甲醚、甲酸甲酯及烷烃等）。操作过程中，塔顶蒸汽在预塔空冷器中部分冷凝，冷凝液进入预塔回流罐；不凝气体进入预塔二冷，被冷却到，被预塔二冷冷却的液体自流至油水分离器，油水分离器分相，上层为甲酸甲酯等油相，定时外采自流至异丁基油中间罐；根据精甲醇产品指标要求，下层水相用丙酮输送泵可泵入预塔回流罐，或者泵入至中间罐区。预塔二冷的不凝气进入驰放气洗涤塔。去除了轻杂质的粗甲醇（简称“预后甲醇”）从塔底排出，送到加压塔。

为节约能耗，预塔再沸器为两台，热源一部分为加压塔再沸器的蒸汽凝液，另一部分为低压蒸汽。

2.2 加压塔

“预后甲醇”经过预后泵加压，进入加压塔 1#预热器和加压塔 2#预热器，预热器设两台：前一台与加压塔塔底股换热；后一台与 加压塔再沸器的蒸汽冷凝液换热（换热后的冷凝水再给预塔再沸器加热），提高了温度后进入加压塔，进行精馏。塔顶甲醇蒸气送到中压塔再沸器换热，作为中压塔精馏热源（一级热耦合），换热、冷凝后，一部分采出作为精甲醇产品，一部分作为回流。塔底醇水溶液换热后送往中压塔。

2.3 中压塔

源自加压塔塔底甲醇-水溶液进入中压塔，进行精馏。塔顶甲醇蒸汽送到常压塔再沸器，作为常压塔精馏热源（二

热耦合), 换热、冷凝后的甲醇液一部分采出作为精甲醇产品, 一部分作为回流。塔底甲醇-水溶液进入常压塔。

2.4 常压塔

源自中压塔塔底醇水溶液进入常压塔, 进行精馏。常压塔塔顶产出精甲醇产品, 塔底废水进行排放。为保证塔底废水中有机杂质含量达到排放指标要求, 在常压塔设侧线, 采出杂醇。

2.5 回收塔

由常压塔侧线采出的杂醇进入回收塔进料罐, 用泵送进入回收塔。回收塔塔顶采出甲醇、乙醇等混合液, 塔底废水进行排放。在回收塔可以设侧线, 采出杂醇作为锅炉燃料, 更进一步保证塔底废水中有机杂质含量达到排放指标要求。

2.6 弛放气洗涤塔

预塔“二冷”不凝气进入弛放气洗涤塔底部, 在塔顶加入萃取水, 溶解吸收气相中的甲醇。不溶于水的气体进行放空; 溶有甲醇的水相由塔底进入油水分离器(如果粗甲醇中丙酮含量较多, 且要求生产 AA 级精甲醇, 则“油水分离器”的水相不放入预塔回流罐)。在实际生产操作中发现, 弛放气对碳钢设备的腐蚀比较严重, 因此, 本项目将中和酸性物质的碱液从弛放气洗涤塔顶加入(根据“预后甲醇”pH 值决定加入量), 并且弛放气洗涤塔及内件材质采用 304 不锈钢。

2.7 换热网络

为降低操作能耗, 采用两级“热耦合”, 即利用加压塔塔顶的甲醇蒸气为中压塔塔釜再沸器加热; 再利用中压塔塔顶甲醇蒸气为常压塔塔釜再沸器加热。

为进一步降低能耗, 在工艺流程中加入换热网络, 充分利用装置余热, ①即利用加压塔再沸器蒸汽凝液为加压塔进料进行二次预热, 然后再将换热后的蒸汽凝液为预塔第二再沸器供热, 换热后再与其它蒸汽凝液汇集, 再对预塔进料进行预热; ②中压塔精甲醇从回流罐出来, 温度都在 125℃以上, 用这两股精甲醇为回收塔再沸器供热, 然后再对预塔进料进行二次预热; ③加压塔塔底粗醇为加压塔进料做第一次预热。

3 榆林能化 150 万吨/年甲醇采用“4+1 塔流程”核心技术创新点

(1) 将原传统工艺中一级“热耦合”增加到两级, 即: 提高加压塔压力, 增加中压塔, 利用加压塔塔顶的甲醇蒸气为中压塔塔釜再沸器加热; 再利用中压塔塔顶甲醇蒸气为常压塔塔釜再沸器加热, 大大降低精甲醇产品蒸汽单耗(和循环冷却水消耗), (2) 利用加压塔再沸器加热蒸汽凝液为预塔再沸器加热。同时增加了换热网络——利用加压塔塔釜液位加压塔进料进行一级预热利用; 利用加压塔再沸器加热蒸汽凝液为加压塔进料进行第二级预热(然后再去预塔再沸器); 利用所有蒸汽凝液(汇合后)为预塔进料进行第一级预热; 利用加压塔和中压塔精甲醇产品为预塔进料进行第二级预热, 从而减小预塔和加压塔塔釜再沸器热负荷, 节省蒸汽损耗。(3) 增加不凝气洗涤塔, 在洗涤塔塔顶加入萃取水, 将不凝气中夹带的甲醇进一步捕集下来, 从而提高了甲醇收率。

4 “4+1”塔工艺流程突出优势

(1) “4+1”塔流程从技术水平、生产规模和产品种类都比较适合我国国情, 且可获得很好的经济效益与社会效益, 其设计两个“热耦合”流程中添加了中压塔, 即: 利用加压塔塔顶的甲醇蒸气为中压塔塔釜再沸器加热; 再利用中压塔塔顶甲醇蒸气为常压塔塔釜再沸器加热。预计使蒸汽单耗降至 0.80 吨/吨精甲醇以下。(2) 增加了换热网络, 利用加压塔塔底流股为加压塔进料进行初步预热, 利用加压塔再沸器冷凝水为加压塔进料进行二次预热; 利用加压塔二次预热的蒸汽冷凝水、预塔再沸器冷凝水以及回收塔再沸器冷凝水, 为预塔进料加热; 利用余热, 将预塔进料和加压塔进料升温至接近精馏塔进料位置泡点温度, 从而节省再沸器蒸汽损耗。此换热网络对热量利用和回收很彻底, 没有余热浪费。(3) 对预塔不凝气中夹带的甲醇进行回收, 设弛放气洗涤塔, 加萃取水回收甲醇, 从而提高甲醇收率。(4) 在塔内件形式选择上充分利用各类塔内件特性选用不锈钢丝网波纹规整填料和梯形浮阀塔板的结合使用, 提高塔内有效传质传热面积, 增强产品提纯能力。

5 榆林能化公司运行情况

(1) 甲醇厂 2017 年 5 月技术方案确立开始进入设计安装阶段, 2019 年 10 月建成投产运行, 精馏装置至截稿日已连续运行 18 个月。经过严格的 72 小时性能考核, 各动静设备性能稳定可操作性强, 产品质量稳定能连续生产出 GB338-2011 优等品。^[4]设计可操作弹性是 50-110%, 因原料量限制精馏产量最大达到 5100 吨/日。(2) 产生的废气经回收塔洗涤后能够回收排放气中夹带的甲醇, 不凝气排放进入火炬废气燃烧, 回收塔侧采出杂醇作为醇基燃料, 精馏废

水排放中甲醇含量<1000ppm, 去煤浆制备参与磨煤全回收。甲醇精馏装置实现气、液、固三相零排放。(3) 对不凝气中夹带的甲醇进一步回收, 提高了甲醇收率到 99.2%, 高于其它同类型甲醇精馏装置。(4) 本精馏装置设计的“热耦合”流程中增加的换热网络, 热量回收利用较彻底, 热回收利用彻底。使得 1.3MPa 饱和蒸汽消耗量约为 0.81 吨蒸汽/吨甲醇。

6 国内外甲醇精馏技术对比: 如下表 1

表 1 国内外甲醇精馏技术对比

国内外精馏技术状况	2017 年前	2017 年后	国内同类企业最先进技术	榆林甲醇厂采用的技术
单套最大规模 (万吨)	100	150	80	150
技术名称	3+1 塔	3+1 塔	3+2 塔	4+1 塔
蒸汽单耗 (吨蒸汽/吨甲醇)	1.05	0.93	0.85	0.81
甲醇收率 (%)	98.00	98.5	98.5	99.2

6.1 比对结果

精馏技术先进与否主要是看生产吨甲醇蒸汽耗量, 其次看甲醇收率 (收率提高废物排出量就变小)。本 150 万吨/年 (5000 吨/日) 精馏装置是目前生产能力最大, 蒸汽单耗最低, 产品回收率最高, 在亚洲地区及全世界范围内是首例单套最大装置。

6.2 经济效益分析

“4+1”塔流程与传统“3+1”塔流程经济效益比对如下表 2

表 2 “4+1”塔与“3+1”塔流程经济效益比对

同规模装置对比	蒸汽单耗 (吨 1.3MPa 蒸汽/吨甲醇)
“4+1”塔流程	0.81
“3+1”塔流程	0.93
1.3MPa 蒸汽生产成本: 55 元/吨 日产精甲醇: 5000 吨 年运行时间: 300 日 年节约蒸汽消耗费用: 55 元/吨×0.12 吨×5000 吨×300 日= 990 万元/年	

7 结束语

榆林能化公司致力于 150 万吨/年“4+1”塔甲醇精馏技术的研究是敢为人先的, 装置的成功投产应用, 产生巨大的经济效益和社会效益。精馏流程中利用的二次“热耦合”技术和提高产品回收率的工艺推动了甲醇精馏技术领域的进步, 是目前拟建设的大甲醇项目和扩能改造项目中是值得推广的精馏技术。

[参考文献]

[1] 谢克昌, 房鼎业. 甲醇工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

[2] 冯元琦. 甲醇生产操作问答[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

[3] 夏清, 贾绍义. 化工原理[M]. 天津: 天津大学出版社, 2012.

作者简介: 李锦 (1979.4-), 女, 陕西榆林, 汉族, 大学本科, 兖州煤业榆林能化有限公司甲醇厂, 工程师, 技术员, 从事甲醇净化、合成生产管理。