

DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.01.017

李国忠,袁守敬. 焦炉煤气制甲醇合成系统补碳的研究[J]. 洁净煤技术 2014 20(1):67-69.

焦炉煤气制甲醇合成系统补碳的研究

李国忠,袁守敬

(唐山中润煤化工有限公司,河北唐山 063611)

摘要:介绍了焦炉煤气制甲醇的工艺原理。以唐山中润煤化工有限公司为例,分析了甲醇合成工艺中普遍存在的合成气中 CO_2 含量不足的原因及后果。为解决这一问题,提出通过外购液态 CO_2 ,并通过 CO_2 气化装置将其气化对甲醇合成工艺进行补碳的措施。从 7 个方面介绍了再补碳过程中的注意事项。通过这一措施,可以显著提高甲醇产量和甲醇合成系统补碳的经济效益。

关键词:焦炉煤气;甲醇合成;气化;补碳

中图分类号:TQ223.121

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2014)01-0067-03

CO_2 supplement for methanol pyrolysis from coke oven gas

LI Guozhong, YUAN Shoujing

(Tangshan Zhongrun Coal Chemical Co., Ltd., Tangshan 063611, China)

Abstract: Introduce the principle of methanol pyrolysis from coke oven gas. Taking Tangshan Zhongrun Coal Chemical Co., Ltd. for example, analyse the reasons for inadequate CO_2 supply and the consequences in methanol pyrolysis process. To resolve this problem, purchase liquid state CO_2 , which is then gasified by gasification equipment. Fill the gas state CO_2 into methanol pyrolysis system. Indicate the matters needing attention from seven aspects. The results show that the method can improve the methanol yield and economic benefits of methanol pyrolysis system.

Key words: coke oven gas; methanol pyrolysis; gasification; CO_2 supplement

0 引言

甲醇是重要的有机化工原料,是碳一化学、有机及精细化工的基础,也是优良的能源载体。甲醇广泛用于生产塑料、合成纤维、合成橡胶、涂料、香料、医药和农药等。甲醇还是重要的有机溶剂,以其为原料生产的化工产品可达数百种^[1-5]。

1923年,德国 BASF 公司首次用合成气($\text{CO} + \text{H}_2$) 在锌铬催化剂、高温(360~400℃) 高压(20~30 MPa) 下实现了甲醇合成工业化^[6]。之后随着脱硫技术的发展,铜系催化剂开发成功并工业应用,开始采用低压合成法。铜系催化剂反应温度低

(240~300℃),在较低压力(5~10 MPa) 下可获得高的甲醇产率,改善了甲醇质量,降低了原料消耗。该方法由于压力低、投资少、成本低,具有显著的优越性,成为合成甲醇的首选方法^[7-10]。

唐山中润煤化工有限公司(以下简称中润公司)以焦炉煤气为原料,以铜系催化剂为触媒,采用低压法制甲醇,两套装置可年产甲醇 20 万 t 左右。甲醇合成塔是合成工段的主体设备,转化后的甲醇合成气通过合成气压缩机加压送到合成塔,与催化剂反应释放热量,通过锅炉水带走热量使之变成饱和蒸汽。合成塔单套设计为年产甲醇 10 万 t,设计温度 255℃,操作压力 5.8 MPa,内装 26.4 m³ 铜系

收稿日期:2013-11-25 责任编辑:宫在芹

作者简介:李国忠(1972—)男,天津人,硕士,高级工程师,主要从事煤化工方面的研究。E-mail:kcclgz@126.com

催化剂,处理气量达到 $3 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{h}$,CO 转化率为 30%~40%。2007 年 11 月投产以来,甲醇产量达到设计指标,但甲醇合成系统仍存在较多问题。本文研究了焦炉煤气制甲醇合成工艺中存在的碳含量不足的问题,并提出了优化改进措施。

1 甲醇合成系统存在问题

中润公司为增加甲醇产量,降低甲醇生产成本,在甲醇合成工段新增了甲醇合成塔与老合成塔

并联,使出口 CO 体积分数降至 1% 以下,转化率提升至 75% 以上,增加甲醇产量。然而并联新甲醇合成塔后,CO 和 CO₂ 合成转化率大幅提高,循环气中 CO 和 CO₂ 含量下降,CO 和 CO₂ 总体积分数降到了 3%~4%,甚至有时降到 2% 以下,循环气中碳含量严重不足。而进入合成塔的合成气中,循环气总体积分数占 85% 以上,导致合成气中 H₂ 过剩,C/H 比严重失衡,影响甲醇产量^[11-12]。表 1 为新合成塔并联前后合成气成分对比。

表 1 新合成塔并联前后合成气成分对比

项目	日期	$\varphi(\text{合成气 CO})/\%$	$\varphi(\text{合成气 CO}_2)/\%$	$\varphi(\text{循环气 CO})/\%$	$\varphi(\text{循环气 CO}_2)/\%$
并联前	2010-06-30	6.10	3.90	3.18	3.30
	2010-07-11	5.79	3.56	2.75	2.98
	2010-11-04	6.18	4.01	3.44	3.50
并联后	2012-08-05	3.88	1.96	1.08	1.12
	2012-09-12	3.92	1.88	1.11	1.14
	2012-10-24	3.63	1.71	0.90	1.02

2 合成气补碳

通过对转化工艺进行调控来提高 CH₄ 转化率,进而提高合成气中 CO 和 CO₂ 的含量。但调控转化工艺受甲烷含量、转化气成分、氧气量或氧气纯度、转化炉膛温度、转化炉出口温度、转化催化剂活性等工艺设备条件限制,不能及时缓解合成气中碳含量低、合成反应不充分的问题。

为解决上述问题,提出向系统直接补碳的措施^[13-15]。主要是利用液态 CO₂ 气化装置,向甲醇合成系统补入 CO₂。该方案需要不断从外部购买液态 CO₂,增加了成本,但工艺操作简单、安全系数高、实施费用低,可根据生产需要及时调整 CO₂ 补入量,满足装置长时间连续运行,避免浪费。同时,液体 CO₂ 气化装置安置在甲醇主装置区内,符合施工建设条件,管道配置可利用已建设好的管道支架、管廊等。

2.1 具体措施

设置两个 100 m³ 液态 CO₂ 储槽、两台自增压气化器和一台主气化器,气化器均以低压蒸汽作热源。外购液态 CO₂ 经罐车输入 CO₂ 储槽,自增压气化器给 CO₂ 储槽增压,以保证液体 CO₂ 顺利加入主气化器。调节主气化器水浴温度,使气化温度保持在 40~50℃,通过控制主气化器气相出口阀及回路气阀开度,调节气化 CO₂ 流量,调节主气化器液相入口阀及气相出口阀开度使气化器出口 CO₂ 压

力为 2.3~2.5 MPa。

补碳主管线上引出分支连接到补碳位置,分别设在转化工段常温氧化锌出口及精脱硫工段中温氧化锌出口,根据实际运行情况,调整两处补碳点的补入量,最大程度地优化转化气和合成气指标。

2.2 注意事项

- 1) 液体 CO₂ 采取外购方式由罐车输入 CO₂ 储槽。
- 2) 两个 CO₂ 储槽并联安装,一开一备,方便装卸车操作。
- 3) 低压蒸汽管线接入气化器壳程,设有调节阀调节蒸汽量,调节气化器水浴温度,使自增压气化器水浴温度保持在 60~70℃,主气化器水浴温度保持在 40~50℃。
- 4) 主气化器上装有循环水泵,使整个气化器均匀受热。
- 5) 根据需要,利用自增压气化器使 CO₂ 贮罐压力保持在 2.3~2.5 MPa。
- 6) 主气化器出口引出补碳主管线,利用原有基础管线进行改造,引出 4 个分支,分别在转化前后设置 2 个补碳点。
- 7) 若在精脱硫出口补碳,气化器出口压力高于精脱硫出口压力 0.2~0.3 MPa;若在转化出口补碳,气化器出口压力提至高于二合一进口新鲜气压力 0.2~0.3 MPa。图 1 为甲醇合成补碳装置流程。

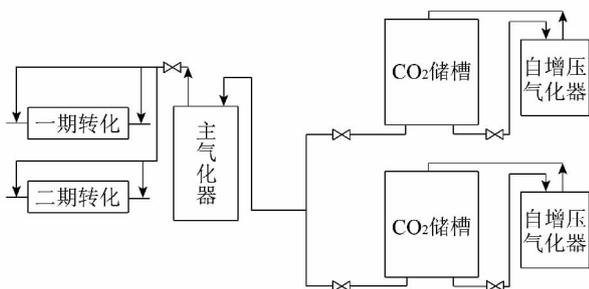


图1 甲醇合成补碳装置流程

3 实施效果

3.1 对甲醇系统的影响

甲醇合成补碳自2013年1月实施以来,根据工艺实际情况不断调整液体CO₂气化量,最多每小时可液化液体CO₂ 2.12 t,即每小时补入CO₂ 1075 m³,有效改善了合成气中碳含量严重不足的问题,提高了合成气中CO₂含量。甲醇系统补碳实施后合成气成分见表2。

表2 甲醇系统补碳实施后合成气成分

日期	φ (合成气CO ₂)/%	φ (循环气CO ₂)/%
2013-01-18	2.80	1.98
2013-02-12	2.97	2.09
2013-02-23	2.23	1.17

3.2 经济效益

按照CO₂最大补入量1075 m³/h,折算为液态CO₂为2.12 t/h,甲醇产量可用下式计算:

$$\text{甲醇产量} = \frac{\omega(\text{液体CO}_2)}{M_r(\text{CO}_2)} \cdot M_r(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot \alpha(\text{CO}_2)$$

CO₂转化率 $\alpha(\text{CO}_2)$ 按75%计算,可多产甲醇1.12 t/h,多消耗焦炉煤气1659.11 m³/h,精馏工段需要多消耗低压蒸汽532.17 kg/h,合成汽包多副产中压蒸汽463 kg/h,二合一中压蒸汽消耗增加1 t/h左右,气化器需要消耗低压蒸汽1 t/h左右。

生产效益 = 多产甲醇创造的效益 - 消耗的氢气当量焦炉煤气的量 - 精馏需要多消耗的低压蒸汽 + 合成多副产的中压蒸汽 - 压缩机多消耗的中压蒸汽量 - 气化器消耗低压蒸汽 - CO₂成本,焦炉煤气按0.5元/m³,精馏消耗低压蒸汽按80元/t,合成工段副产中压蒸汽按100元/t,液态CO₂按600元/t计算,则每小时可创造效益: 1.12 t × 2500元/t - 1659.11 m³ × 0.5元/m³ - 0.53217 t × 80元/m³ + 0.463 t × 100元/t - 1 t × 100元/t - 1 t × 80元/t - 2.12 t × 600元/t = 522.17元。

李国忠等: 焦炉煤气制甲醇合成系统补碳的研究

若年生产时间按4000 h计算(计划补碳装置投入使用时间为5—11月),年可创造效益522.17元/h × 4000 h = 208.868万元。

4 结论

通过对甲醇系统的补碳,有效解决了合成气中碳含量不足的问题,改善了合成气中的碳氢比,优化了甲醇合成反应,合成气和循环气中CO₂体积分数分别提高了1%~2%,每小时可多产甲醇1.12 t。甲醇合成系统补碳是提高合成气碳含量,促进甲醇增产的有效措施。补碳位置的选择及补碳量将是下一步研究的重点。

参考文献:

- [1] 刘吉平. 甲醇合成技术的发展[J]. 石油化工应用, 2008, 27(6): 13-18.
- [2] 谷小虎, 曹敏, 王兰甫, 等. 中国煤制甲醇产业现状[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(6): 5-7.
- [3] 李明. 中国煤制甲醇的发展研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(4): 41-43.
- [4] 刘志光. 国内外甲醇生产成本及中国甲醇产业竞争力分析[J]. 中国石油和化工, 2011, 20(3): 8-11.
- [5] 杨斌, 淡立君. 大型甲醇合成工艺技术方案选择[J]. 科技信息, 2012, 27(6): 493-495.
- [6] 张顺利, 贾一懿, 王鹏, 等. 合成气催化合成甲醇Cu基催化剂的研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(5): 56-58.
- [7] 陈鹏, 唐黎华, 张琪, 等. C306催化剂上甲醇合成宏观动力学研究[J]. 高效化学工程学报, 2010, 24(4): 602-607.
- [8] 马洪涛, 邓国才, 包信和. Cu-ZnO-Al₂O₃甲醇合成催化剂活性组分的高温动态变化[J]. 催化学报, 2001, 42(3): 304-308.
- [9] 吴创明. 焦炉煤气制甲醇的工艺技术研究[J]. 煤气与热力, 2008, 33(1): 168-173.
- [10] 武振林. 30万吨/年焦炉煤气制甲醇工艺在工业中的应用[J]. 天然气化工, 2012, 67(4): 61-65.
- [11] 岳辉, 雷玲英, 胥月兵, 等. 甲醇合成气生产工艺的研究进展[J]. 新疆石油天然气, 2007, 45(3): 44-46.
- [12] 柳详伟, 唐黎华, 张琪, 等. 8MPa条件下甲醇合成的宏观动力学[J]. 高校化学工程学报, 2011, 11(4): 78-82.
- [13] 范泽育, 田永淑, 李爱军. 焦炉煤气“补碳”制甲醇可行性论证[J]. 现代化工, 2010, 13(6): 14-16.
- [14] 张志华, 王欢. 浅谈焦炉煤气制甲醇中的补碳操作[J]. 商情, 2012, 68(50): 111-113.
- [15] 张桂林, 姜薇, 周岐雄, 等. 天然气混合制氢弛放气生产甲醇的补碳方法探讨[J]. 天然气化工, 2009, 34(4): 53-55.