

焦炉气制甲醇工艺的改造

宁利民,袁守敬

(唐山中润煤化工有限公司,河北唐山 063611)

摘要:针对唐山中润煤化工有限公司20万t/a焦炉气制甲醇生产装置存在的压缩机打气量有限,合成塔负荷大,CO转化率偏低等问题,在对焦炉煤气制甲醇工艺进行系统研究的基础上,对其进行了扩能改造。在煤气进入压缩机前增加一台横管式煤气冷却器,增加了煤气实际通量;对原有压缩机进行扩缸改造,增大现有压缩机打气量,提高煤气有效利用率。改造后,夏季焦炉气压缩机打气量由142.29万m³/d增至152.23万m³/d,甲醇产量提高50.33t/d。新增合成塔一台,采用与老合成塔并联的方式进行连接。新增合成塔后出口气体(循环气)中的有效气体成分CO和CO₂体积分数均明显降低,分别由改造前的5.20%和3.79%降至改造后的0.78%和0.85%,CO单程转化率平均值由40%增至78%,平均每天增加甲醇产量29t,达到预期目的。

关键词:焦炉气制甲醇;压缩机;合成塔;打气量

中图分类号:TD849;TQ52 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2014)02-0069-04

Transformation of methanol synthesis from coke oven gas

NING Limin, YUAN Shoujing

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

Abstract: There were lots of problems in 2×10^5 t/a methanol production device in Tangshan Zhongrun Coal Chemical Co., Ltd., such as lower coke oven gas flow, higher synthetic tower load and lower CO conversion rate. Based on the systematic analysis of process, conduct the transformation. Cool the gas with a cross-tube gas cooler first to increase the gas content, then compress the gas. Increase the gas. After transformation, the coke oven gas capacity increase from 1.4229×10^6 m³/d to 1.5223×10^6 m³/d. The methanol yield increase by 50.33 t/d. The added synthesis reactor is connected in parallel with the old one. The CO and CO₂ content in synthetic gas reduce from 5.20 percent and 3.79 percent to 0.78 percent and 0.85 percent. The average conversion rate of CO increase from 40 percent to 78 percent. The average yield of methanol increase by 29 tons per day.

Key words: methanol synthesis from coke oven gas; compressor; synthetic tower; gas capacity

0 引言

甲醇是碳一化学工业的源头,是重要的有机化工原料。目前中国制取甲醇的原料路线主要以煤气化和煤焦化为主,均为较成熟工艺。煤焦化制甲醇的原料气是煤在隔绝空气的条件下加热干馏生成,以H₂和CH₄为主。根据合成催化剂的使用环境不同,可分为高压流程和低压流程,目前行业内普遍使用的是低压法合成甲醇工艺^[1-10]。

唐山中润煤化工有限公司(以下简称唐山中润)拥有20万t/a焦炉气制甲醇生产装置。该装置

采用低压合成催化剂,以炼焦副产的焦炉煤气为主要原料,依次经过湿脱硫、压缩、精脱硫、甲烷转化、合成、精馏等生产单元,最终得到产品甲醇。目前,该装置主要存在压缩机打气量有限,合成塔负荷大,有效成分转化率偏低等问题,限制了甲醇产能的提升。因此,笔者从整体工艺的角度系统研究各生产单元的扩能潜力,以期达到提高甲醇产量的目的。

1 存在问题

1.1 焦炉气压缩机打气量有限

温度是影响气体密度的主要因素,较高温度会

收稿日期:2014-01-06;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2014.02.018

作者简介:宁利民(1968—)男,河北迁安人,高级工程师,从事化工生产与研究工作。E-mail:jtgnlm@kailuan.com.cn

引用格式:宁利民,袁守敬.焦炉气制甲醇工艺的改造[J].洁净煤技术,2014,20(2):69-72.

NING Limin, YUAN Shoujing. Transformation of methanol synthesis from coke oven gas[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 69-72.

导致煤气密度降低,体积膨胀,从而使一定体积下煤气所含有效成分减少,影响甲醇产量^[11-15]。以6万m³/h煤气量为例,煤气从19℃升至32℃时,实际体积可膨胀4057m³/h。2011年单台焦炉气压缩机实际打气量与当地平均气温的关系如图1所示。

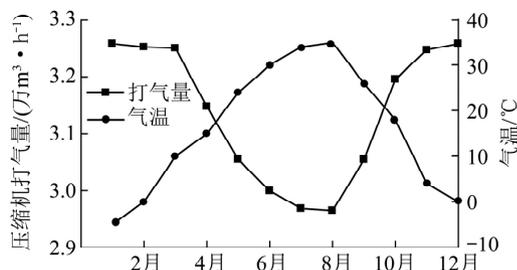


图1 改造前焦炉气压缩机打气量与气温的关系

由图1可知,压缩机实际打气量呈先下降后上升的趋势。在炎热的8月打气量达到最低值,仅为2.96m³/h,而寒冷的1月气量最大,达到3.26m³/h。8月平均气温最高为35℃,而1月份气温最低,为-5℃。说明焦炉气压缩机打气量与与环境气温密切相关。温度越高,焦炉气压缩机实际打气量越低。改造前焦炉煤气量及甲醇产量见表1。

表2 改造前合成塔进出口气体成分分析

样品	$\varphi(\text{N}_2)/\%$	$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	$\varphi(\text{CO})/\%$	$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	$\varphi(\text{H}_2)/\%$	CO单程转化率/%	CO ₂ 单程转化率/%	总碳转化率/%
进口气体	11.78	3.76	6.06	4.51	73.89			
出口气体	13.21	4.22	4.50	4.23	73.84	34	16	91

由表2可知,单塔满负荷运行时,出口气体中CO与CO₂体积分数较高,总含量达到8.73%,其单程转化率、总碳转化率均较低。按照弛放气排放量1.20万m³/h计算,若回收碳源1%,理论上可生产甲醇0.17t/h;若出口气体中碳含量降低5%,则多产甲醇20.40t/d。

2 改造措施

2.1 煤气压缩机的扩能改造

针对焦炉气压缩机打气量有限的问题,首先在煤气进入压缩机前增加一台横管式煤气冷却器,以增加煤气实际通量。唐山中润甲醇装置压缩单元共有5台往复式焦炉气压缩机,运行方式为四开一备,单台设计打气量为1.40万m³/h,总额定打气量为5.60万m³/h,目前已达到额定上限。因此若想通过降温提高煤气有效利用率,就必须增加压缩单元的处理能力,即打气量。增加压缩机打气量的方案

由表1可知,甲醇产量与焦炉煤气实际打气量密切相关,焦炉煤气量越高,甲醇产量也越高。2011年2月,焦炉煤气平均耗量为156.10万m³/d,甲醇产量为750.00t/d,8月焦炉煤气平均耗量为142.29万m³/d,甲醇产量为687.67t/d,冬夏两季甲醇产量相差62.33t/d。

表1 改造前焦炉煤气量及甲醇产量

日期	焦炉煤气量/(万m ³ ·d ⁻¹)	甲醇产量/(t·d ⁻¹)
2011年1月	156.00	750.00
2011年2月	156.10	750.00
2011年7月	142.45	688.43
2011年8月	142.29	687.67

1.2 合成塔负荷大、转化率低

唐山中润甲醇合成系统单塔设计能力年产甲醇10万t/a,目前已满负荷运行。由于CO、CO₂单程转化率较低,弛放气中CO、CO₂成分仍偏高,导致随弛放气回焦炉作为燃料的这部分碳白白浪费。若将这部分流失的碳源作为原料合成甲醇,将增加甲醇产量,降低生产成本。改造前合成塔进出口气体成分分析见表2。

有两种:①新增一台往复式压缩机;②在原有压缩机基础上进行扩缸改造,增大现有压缩机打气量。两种方案的对比见表3。

表3 两种方案对比

项目	新增打气量/(m ³ ·h ⁻¹)	增加占地/m ²	投资/万元	改造周期/月
方案1	4000	208	760	8
方案2	4000	0	410	2

由表3可知,方案2不增加占地,且投资仅为410万元,比方案1减少350万元;改造周期短,仅为2个月,是方案1的1/4。因此,最终选择方案2,其投资小,改造周期短,更适合生产中的企业。

2.2 新增合成塔

针对合成塔负荷大,有效成分转化率偏低等问题,新增管壳式合成塔一台,按照与老合成塔连接方式的不同可分为串联与并联。

1) 串联系统。所用合成催化剂适宜空速为 $6000 \sim 20000 \text{ h}^{-1}$, 空速过大时单位时间内催化剂处理的原料气较多, 即原料气在催化剂床层的停留时间较短, 反应程度较浅。因此, 适当降低空速有利于提高合成反应转化率。目前老合成塔进气量为 $30 \text{ 万 m}^3/\text{h}$, 空速为 11000 h^{-1} 左右。若要串联合成塔, 为维持原有空速不变甚至更小, 新增合成塔体积与催化剂装填量需与老合成塔相同甚至更大, 同时相应的汽包等附件设施也需与老系统相同甚至更大。

2) 并联系统。若采用并联方式连接, 则原料气可分为两部分分别进入新老合成塔。为获得较高的 CO 转化率, 设计老合成塔空速较低, 为 7500 h^{-1} , 经计算可知新合成塔催化剂装填量为 13.0 m^3 。

两种方案对比见表 4。

表 4 两种方案对比

项目	新增合成塔直径/m	新塔催化剂装填量/ m^3	新增设备投资/万元	空速/ h^{-1}
串联系统	3.6	26.5	900	11000
并联系统	2.6	13.0	500	7500

由表 4 可知, 新增合成塔与老塔并联的方式空速较低, 为 7500 h^{-1} , 更有利于提高 CO 转化率, 且新合成塔直径与催化剂用量均较小, 设备投资与日常

生产成本均较低, 新增设备投资仅为 500 万元。因此, 本次改造选择新老塔并联方式, 具体工艺流程如图 2 所示。

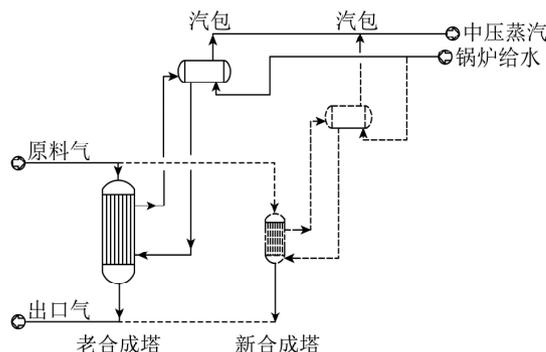


图 2 新老塔并联工艺流程

3 改造效果

改造后焦炉煤气量与甲醇产量见表 5, 横管式煤气冷却器投用后的运行参数见表 6。

表 5 改造后焦炉煤气量与甲醇产量

日期	焦炉煤气量/ $(\text{万 m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$	甲醇产量/ $(\text{t} \cdot \text{d}^{-1})$
2012 年 1 月	156.05	747
2012 年 2 月	166.00	753
2012 年 7 月	152.45	732
2012 年 8 月	152.23	738

表 6 横管式煤气冷却器投用后的运行参数

日期	横冷器进口煤气		横冷器出口煤气		新鲜水上水		新鲜水回水	
	压力/kPa	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/kPa	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/MPa	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/MPa	温度/ $^{\circ}\text{C}$
2012-08-03	10.5	25.1	9.4	17.9	0.57	18.0	0.51	25.1
2012-08-05	10.5	28.8	9.3	18.2	0.55	18.3	0.48	22.6
2012-09-12	9.7	27.4	8.6	17.6	0.47	17.6	0.37	20.6
2012-09-14	11.0	29.6	9.7	17.5	0.53	17.6	0.46	21.5

表 7 新增合成塔前系统运行效果

日期	原料气(合成塔进口)				循环气(合成塔出口)				CO 转化率	产量/ $(\text{t} \cdot \text{d}^{-1})$
	$\varphi(\text{CO})$	$\varphi(\text{N}_2)$	$\varphi(\text{CH}_4)$	$\varphi(\text{CO}_2)$	$\varphi(\text{CO})$	$\varphi(\text{N}_2)$	$\varphi(\text{CH}_4)$	$\varphi(\text{CO}_2)$		
2011-09-01	7.06	11.78	3.76	4.51	6.07	8.41	3.08	4.37	34	740
2011-09-11	7.48	12.01	4.97	4.18	4.84	6.94	3.22	3.46	44	730
2011-09-12	7.35	12.05	4.44	4.13	4.91	6.74	2.68	3.62	40	742
2011-09-13	7.40	12.03	4.51	4.16	4.99	6.79	2.69	3.71	41	748
平均	7.32	11.97	4.42	4.25	5.20	7.22	2.92	3.79	40	740

由表 5 可知, 夏季焦炉气压缩机打气量由 2011 年的 $142.29 \text{ 万 m}^3/\text{d}$ 增至 $152.23 \text{ 万 m}^3/\text{d}$, 平均每天增加打气量约 10 万 m^3 , 夏季甲醇产量较 2011 年同期提高 50.33 t/d 。由表 6 可知, 横管式煤气冷却

器投用后效果明显, 2012 年 9 月, 焦炉煤气进气温度达到 29.6°C , 而横管式煤气冷却器出口温度只有 17.5°C 。新增合成塔前后系统运行效果见表 7、表 8。新增合成塔后出口气体(循环气)中有效气体成

分 CO 和 CO₂ 平均体积分数均明显降低,分别由改造前的 5.20% 和 3.79% 降至改造后的 0.78% 和

0.85% ,CO 单程转化率平均值由 40% 增至 78% ,平均每天增加甲醇产量 29 t ,达到预期目的。

表8 新增合成塔后系统运行效果

%

日期	原料气(合成塔进口)				循环气(合成塔出口)				CO 转化率	产量/ (t·d ⁻¹)
	φ(CO)	φ(N ₂)	φ(CH ₄)	φ(CO ₂)	φ(CO)	φ(N ₂)	φ(CH ₄)	φ(CO ₂)		
2012-09-01	3.21	7.90	5.55	1.53	0.83	9.25	6.44	0.92	78	775
2012-09-11	3.18	9.00	5.62	1.50	0.84	10.32	6.40	0.90	77	764
2012-09-12	3.02	9.35	5.33	1.45	0.75	10.72	6.09	0.87	78	770
2012-09-13	2.92	8.89	5.71	1.34	0.70	10.30	6.47	0.72	79	768
平均	3.08	8.79	5.55	1.46	0.78	10.15	6.35	0.85	78	769

4 结 语

焦炉煤气制甲醇工艺改造后,甲醇产量明显提高。增加横管式煤气冷却器后,夏季高温时焦炉煤气温度得到有效控制,有效降低了温度对煤气体积的影响。对焦炉气压缩机进行扩缸改造,夏季焦炉气压缩机打气量由 142.29 万 m³/d 增至 152.23 万 m³/d,平均每天增加打气量约 10 万 m³,夏季甲醇产量提高 50.33 t/d。新增合成塔一台,采用与老合成塔并联的方式进行连接,改造后出口气体中有效成分 CO、CO₂ 单程转化率明显提高,驰放气中碳含量明显降低,平均每天增加甲醇产量 29 t。

参考文献:

- [1] 陈贵锋,俞珠峰,成玉琪.中国煤炭加工技术发展的思考[J]. 洁净煤技术 2001 7(1):9-13.
- [2] 谭 静,王乃继,肖翠微,等.煤制天然气镍基催化剂的研究进展[J]. 洁净煤技术 2011 17(2):43-53.
- [3] 谷红伟,邢秀云.煤制天然气展望[J]. 煤质技术 2011(3):50-53.
- [4] 杨 明.煤制天然气现状及发展建议[J]. 洁净煤技术 2011,

17(3):3-5 97.

- [5] 蔡东方,王 黎,徐 静,等.煤制天然气煤气化技术的研究现状及分析[J]. 洁净煤技术 2011 17(5):44-47.
- [6] 刘思明.关于我国煤气化技术进展和升级发展方向的思考[J]. 化学工业 2013 31(8):7-19.
- [7] 王育红.利用焦炉煤气作合成气生产甲醇的探析[J]. 河南冶金 2005 13(5):19-20.
- [8] 汪家铭.利用焦炉煤气制取氮肥和甲醇概况[J]. 小氮肥设计技术 2006 27(1):18-19.
- [9] 李昆瑜.CO₂ 的应用及产品开发[J]. 天然气化工 1996 21(3):40-43.
- [10] 吴 昊.应对二氧化碳浓度上升问题的研究:CO₂ 的捕获、储存与利用[J]. 中国安全科学学报 2008 18(8):5-11.
- [11] 薛祖源.甲醇生产发展机遇和潜在市场风险探讨[J]. 现代化工 2008 28(8):1-9.
- [12] 苏凤林,陈艳春,刘丽涵.综合开发利用二氧化碳变废为宝减少污染[J]. 黑龙江环境通报 2007 31(4):93-95.
- [13] 张 晶,孙显锋,乔 婧,等.合成气制芳烃研究进展[J]. 洁净煤技术 2013 19(5):60-62 67.
- [14] 陈艳丽,陈慧勇.甲醇化工技术概述[J]. 山东化工 2007 36(3):28-30.
- [15] 鲁东霞.以煤制甲醇的清洁生产技术[J]. 中国资源综合利用 2005(11):8-11.

(上接第 68 页)

- [2] 苗真勇,韩甲业.美国煤气化工艺现状及对中国气化技术的启示[J]. 煤炭工程 2007(10):97-99.
- [3] 王辅臣,于广锁,龚 欣,等.大型煤气化技术的研究与发展[J]. 化工进展 2009 28(2):173-180.
- [4] 许世森,张东亮,任永强.大规模煤气化技术[M]. 北京:化学工业出版社 2006.
- [5] 武利军,周 静,刘 路,等.煤气化技术进展[J]. 洁净煤技术 2002 8(1):30-34.
- [6] 汪家铭.Shell 煤气化技术及其在我国的应用[J]. 煤炭加工与综合利用 2007(2):37-39.
- [7] 唐宏青.煤化工工艺技术评述及展望[J]. 燃料化学学报, 2001 29(1):1-5.
- [8] 陈 鹏.中国煤炭性质、分类和利用[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社 2006.

- [9] 刘 钧,李建伟,赵 晓,等.煤化工多联产系统中的煤气化过程模拟[J]. 化学工程师 2009 160(1):21-23.
- [10] 张宗飞,汤连英,吕庆元,等.基于 Aspen Plus 的粉煤气化模拟[J]. 化肥设计 16(3):14-18.
- [11] 王辅臣,龚 欣,刘海峰,等.Shell 粉煤气化炉的分析与模拟[J]. 大氮肥 2000 25(6):381-384.
- [12] 吴学成,王勤辉,骆仲决,等.气化参数影响气流床的模拟研究(I)——模型建立及验证[J]. 浙江大学学报:工学版, 2004 38(10):1361-1366.
- [13] 代正华,龚 欣,王辅臣,等.气流床粉煤气化的 Gibbs 自由能最小化模拟[J]. 燃料化学学报 2005 32(2):129-133.
- [14] 焦树建.干法供煤和水煤浆供煤的气化炉性能之比较[J]. 燃气轮机技术 2000 13(2):2-7.
- [15] 韩 梅.德士古与壳牌两种煤气化技术的比较[J]. 煤炭加工与综合利用 1999(1):15-17.