

工艺与设备

对置式四喷嘴气化炉生产甲醇工艺

朱敏¹, 孙西英¹, 孙永奎¹, 孙岩²

(1. 兖矿国泰化工有限公司, 山东滕州 277527, 2. 兖矿鲁南化肥厂, 山东滕州 277527)

摘要:对兖矿国泰化工有限公司煤处理能力1 000 t/d的对置式四喷嘴新型气化炉及配套工程进行了详细介绍,分析了甲醇合成工艺的经济效益。该工艺采用新型对置式四喷嘴气化炉加压气化、部分气量通过部分冷凝变换、聚乙二醇二甲醚脱硫、三塔精馏等,能显著提高生产能力,缩短流程,节省投资,简化操作,已成功用于甲醇的生产,取得很好的经济效益。

关键词:甲醇;对置式四喷嘴气化炉;合成;变换;脱硫;精馏

中图分类号:TQ223.121

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)08-0048-04

New synthetic system of methanol with opposed four-nozzles gasifier adopted

ZHU Min¹, SUN Xi-ying¹, SUN Yong-kui¹, SUN Yan²

(1. Yankuang Cathay Coal Chemicals Co., Ltd., Tengzhou 277527, China;

2. Yankuang Lunan Chemical Fertilizer Plant, Tengzhou 277527, China)

Abstract: The new opposed four-nozzles gasifier and correlative project are introduced in detail, whose coal disposal capacity is 1 000 t/d in Yankuang Cathay Coal Chemicals Company, Limited, and the economic benefits of the methanol synthetical system is analyzed. The adoptive processes are as follows: coal-water slurry gasification by increasing pressure in opposed four-nozzles gasifier, condensation and transformation by part of crude coal gas, desulfurization by dimethyl ether of polyethylene glycol. After modification the process is shorten, the investment saved, the operation predigested, It has been used to produce methanol successfully and has a good economic benefit.

Key words: methanol; opposed four-nozzles gasifier; synthesis; transformation; desulfurization; distillation

兖矿国泰化工有限公司投资19亿元新建的处理量为1 150 t/d的对置式四喷嘴煤气化炉及配套甲醇工程项目已于2005年10月投产,主要产品为甲醇,生产能力24万t/a。目前甲醇生产已满负荷运转,燃气发电系统也相继试车成功。本文详细介绍了该厂甲醇生产工艺过程。

1 合成工艺

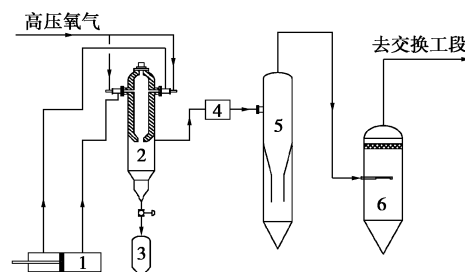
该公司甲醇合成工艺包括:粗水煤气的制备、变换及净化工艺,甲醇的合成及精馏工艺。将原料煤磨制成煤浆,经高压煤浆泵加压后通过4只喷嘴输送到气化炉,煤浆和氧气在气化炉内反应生成粗煤气;粗煤气洗涤后经CO部分变换(变换采用宽温耐硫变换工艺),然后送至酸性气脱除装置,酸性气脱除装置采用聚乙二醇二甲醚(NHD)脱硫、脱碳,脱除H₂S和CO₂;合成气经透平压缩机压缩后进入甲醇合成反应器,制成粗甲醇;合成的粗甲醇经精馏工序得到精甲醇。合成装置采用国际先进的低压甲醇合成技术,合成塔采用华东理工大学专利技术——“绝

热-管壳型”甲醇合成反应器,合成系统压力为5.0 MPa。

1.1 原料气制造工艺

1.1.1 工艺流程

粗煤气的制备工艺流程如图1所示,经过计量的、粒度小于10 mm的原料煤,与来自滤液槽澄清的滤液及部分原水、固体、液体添加剂进入磨煤机。煤和水在添加剂的作用下,被磨成具有一定浓度、黏度



1—高压煤浆泵;2—气化炉;3—锁斗;4—混合器;
5—旋风分离器;6—水洗塔

图1 粗煤气的制备工艺示意图

且有一定粒度分布的水煤浆。水煤浆经2台煤浆给料泵加压后送至气化炉的4个工艺喷嘴。由空分系统来的高压氧气也分4路送入气化炉燃烧室内进行部分氧化反应,生成的粗合成气、熔渣及未完全反应的碳通过燃烧室下部的渣口与洗涤冷却水沿洗涤冷却管进入气化炉洗涤冷却室,熔渣在洗涤冷却室冷却、固化,经锁斗排放。粗合成气被冷却后在洗涤冷却室的液位下以鼓泡的形式进行洗涤和进一步冷却,由洗涤冷却室上部空间出气化炉。出气化炉的粗合成气经过混合器润湿及旋风分离器分离出大部分润湿的细灰,然后送至水洗塔进一步洗涤除尘,将合成气含尘质量浓度降至低于 1 mg/m^3 后送至净化系统。

1.1.2 工艺特点

原料气合成工艺具有如下特点:①气化炉结构简单,无机械传动装置;②气化炉对原料适应性较强,适用煤种为烟煤、褐煤、劣质煤、焦炭;③气化生成气有效组分($\text{CO} + \text{H}_2$)体积分数 $\geq 80\%$,而且 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})$ 在较大范围内可调;④合成气纯度高,不含焦油、酚类等污染物,气体净化简便,几乎无废气排放,处理后可完全达到国家相关气体排放标准;⑤碳转化率高,一般可达 $94\% \sim 99\%$;⑥单炉产气能力大,装置便于大型化。

对置式四喷嘴气化工属加压单段气流床气化技术,湿法进料、液态排渣,是以纯氧和水煤浆为原料,采用气流床反应器在加压非催化条件下进行的部分氧化反应。对置式四喷嘴气化炉压力为 4.0 MPa ,温度为 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 。在此高温下,化学反应速率相对较快,传递过程控制了气化过程速率。为此,通过喷嘴对置、优化炉型结构及尺寸,可以在气化炉内形成撞击流,以强化混合和热质传递过程,并在炉内形成合理的流场结构,从而达到良好的工程效果。

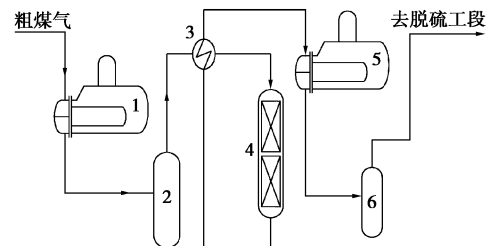
对置式四喷嘴气化炉运行结果表明:有效气成分比相同条件下 Chevron Texaco 工艺生产结果高 $1.5\% \sim 2.0\%$;碳转化率 $> 98\%$,比 Chevron Texaco 工艺碳转化率高 $2.0\% \sim 3.0\%$;煤耗、比氧耗均比 Chevron Texaco 工艺结果降低 7.0% ,因此采用对置式四喷嘴气化工降低了甲醇生产成本。

1.2 变换工艺

1.2.1 工艺流程

合成气变换工艺流程如图2所示,由气化来的粗煤气进入水煤气废热锅炉管内,蒸发废热锅炉内软水而使温度降至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 后进入煤气水分离器。变换气出煤气水分离器后进入中温换热器壳程,与变

换炉出口变换气换热,通过与冷气掺混后进入变换炉。变换后气体进入废热锅炉管程,经降温后进入水分离器,分离冷凝液后依次进入锅炉给水加热器和脱盐水加热器管程,再经水分离器分离冷凝水后与部分燃气混合,最终送入 NHD 脱硫系统。



1—水煤气废热锅炉;2—煤气水分离器;3—中温换热器;
4—变换炉;5—变换气废热锅炉;6—分离器

图2 合成气变换工艺示意图

1.2.2 工艺特点

该公司原变换流程设计采用全气量通过部分变换工艺,新工艺在原设计基础上进行了改造,改为部分气量通过耐硫变换工艺,将部分气体通过催化剂床层进行深度变换,然后再与未反应的气体混合,进入脱硫、脱碳工序。

采用宽温耐硫变换催化剂,大部分羰基硫(COS)和其他硫化物如硫醇(RSH)、硫醚(RSR')、 CS_2 等可转化为 H_2S ,气体中约 80% 的有机硫在变换过程中可转化为无机硫,因此,不需二次脱硫,即变换前无需脱硫,同时也节省了1台有机硫水解槽,全部硫化物可在变换后一次脱除。

由于变换反应放出大量的反应热,造成变换炉气体出口温度在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,高温对后续系统吸收不利,为此,该工艺中设计了脱盐水加热器和锅炉给水加热器,这样不但为废热锅炉提供了所需要的高温脱盐水、锅炉水,还降低了变换气的温度,每吨甲醇可副产 3.9 t 蒸汽,整个变换工艺系统副产的蒸汽可以供给甲醇净化系统使用,且有部分剩余。

该工艺的优点是:对变换系统水汽比操作要求不是很严格,不完全靠调节水汽比的方法来调节变换炉出口的 CO 指标,宽温耐硫催化剂装填量少,利于整个系统稳定操作。与传统变换工艺相比,该工艺选用的催化剂比较经济,具有较宽的活性温度,寿命长,催化剂可以用 5 年左右,能显著提高生产能力、缩短流程、节省投资等。

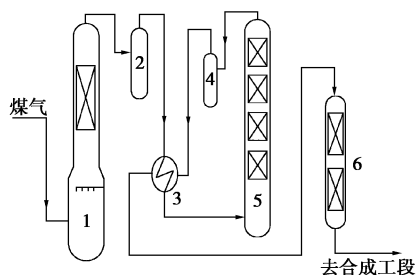
1.3 原料气净化工艺

1.3.1 工艺流程

甲醇原料气的脱硫是甲醇生产中的必经步骤。

该公司采用 NHD 湿法脱硫和 NHD 脱碳净化方式。由变换系统来的变换气进入变换脱硫塔下部,与塔顶喷淋下的 24℃ 的 NHD 贫液逆流接触,吸收气体中绝大部分的 H_2S 、部分 COS 、 CO_2 和少量的 H_2 、 CO 。出脱硫塔气体经塔顶不锈钢除沫器及脱硫气分离器分离掉 NHD 溶液,经换热后送入 NHD 脱碳系统。

自脱硫系统来的脱硫气与脱碳气换热,温度降至 9℃ 后进入脱碳塔,从塔顶出来的脱碳气经净化气分离器至气体换热器回收冷量,进入水解槽预热器管间与变换冷凝液换热,温度升至 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ 后进入有机硫水解槽;然后经水解气冷却器冷却至 40℃ 以下,进入精脱硫槽。气体中 H_2S 基本被完全吸收后,出口气总硫体积分数 $\leq 0.1 \times 10^{-6}$,然后送往甲醇合成工序。见图 3。



1—脱硫塔;2—脱硫气分离器;3—气/气换热器;
4—脱碳气分离器;5—脱碳塔;6—精脱硫槽

图 3 原料气净化工艺流程示意图

1.3.2 工艺特点

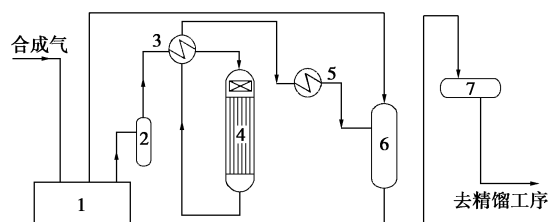
NHD 净化工艺是我国具有自主知识产权的气体净化新工艺,NHD 脱硫、脱碳工艺是利用变换气在 NHD 溶液中溶解度的不同来分离 H_2S 、 CO_2 及部分 COS 。NHD 溶剂脱除酸性气体技术已成功应用于甲醇的生产工艺。对于中小型甲醇生产装置,采用 NHD 净化技术投资省、操作费用低、效益好。

1.4 粗甲醇合成工艺

1.4.1 工艺流程

粗甲醇合成工艺流程如图 4 所示,经上述工艺制得 $V(\text{H}_2 + \text{CO}_2)/V(\text{CO} + \text{CO}_2) = 2.05 \sim 2.15$ 的合格合成气,经过透平压缩机加压至 5.2 MPa 后送至缓冲槽中,入塔气至入塔预热器的壳程,与出塔热气体换热后进入合成塔顶部。 CO 、 CO_2 与 H_2 在合成塔内反应生成甲醇和水,同时还有其他微量的有机杂质生成。从合成塔出来的热反应气至入塔预热器的管程与入塔合成气逆流换热,被冷却到 90℃ 左右,此时有部分甲醇被冷凝成液体,再经水冷器进一步冷凝至温度 $\leq 40^\circ\text{C}$,然后进入甲醇分离器分离出粗

甲醇,送往精馏工序。



1—压缩机;2—缓冲器;3—入塔气预热器;4—甲醇合成塔;
5—甲醇水冷器;6—甲醇分离器;7—甲醇膨胀槽

图 4 粗甲醇合成工艺示意图

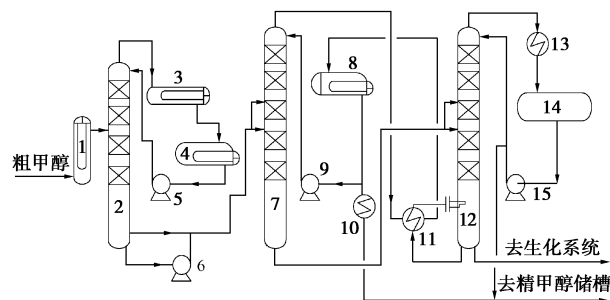
1.4.2 工艺特点

采用低压法合成甲醇,甲醇合成塔为“绝热-管壳型”反应器,合成反应压力 5 MPa,温度 250℃,这种合成塔既是反应器又是废热锅炉,列管内装有催化剂,管外为沸腾水,甲醇合成的反应热很快被沸腾水移走,合成塔壳程的锅炉水自然循环,这样通过控制沸腾水的蒸汽压力,可以保持恒定的反应温度。恒定的温度一方面有效地抑制了副反应,同时延长了催化剂寿命。催化剂选用铜基催化剂,该催化剂具有较好的低温活性(230~290℃)。

1.5 甲醇精馏工艺

1.5.1 工艺流程

甲醇精馏工艺如图 5 所示。



1—粗甲醇预热器;2—预精馏塔;3—膨胀气冷却塔;4—预塔回流槽;5—预塔回流泵;6—加压塔进料泵;7—加压塔;8—加压塔回流槽;9—加压塔回流泵;10—精甲醇冷却器;11—常压塔再沸器;12—常压塔;13—常压冷凝冷却器;14—常压回流槽;15—常压塔回流泵

图 5 甲醇精馏工艺示意图

由粗甲醇槽来的粗甲醇经预塔给料泵加压后送入粗甲醇预热器,由蒸汽冷凝液加热后送入预精馏塔,塔顶气经冷却器将大部分蒸汽冷凝下来送往预塔回流槽。预塔塔底预精馏后的甲醇,经加压塔进料泵加压预热后送至加压精馏塔。塔顶甲醇蒸气进入常压塔冷凝器/再沸器作为常压精馏塔的塔底热源,甲醇蒸气本身被冷凝成液体后进入加压塔回流

槽,然后一部分由回流泵升压后回流至加压塔塔顶,其余部分经加压塔精甲醇冷却器冷却至温度 $\leq 40^\circ\text{C}$,作为产品送入精甲醇储槽。

由加压塔塔底排出的甲醇溶液换热后经减压阀送至常压精馏塔。从塔顶排出的甲醇蒸气经甲醇冷却器冷至 $\leq 40^\circ\text{C}$,气液混合物进入常压塔回流槽,甲醇液体经加压后一部分作为回流送入常压精馏塔顶部,其余部分作为产品送往精甲醇储槽。常压塔底排出的废水在甲醇质量分数小于0.1%时,经废水冷却器冷却送往废水地下槽,经废水泵送至污水处理工序。

1.5.2 工艺特点

为了提高甲醇收率和降低蒸汽消耗,该公司采用三塔精馏。三塔精馏的特点在于塔顶产品蒸气的冷凝潜热得到了回收利用,降低了精馏相同的水蒸气、冷却水和电的用量,具有显著的节能效果,该生产控制的关键在于加压塔和主塔的能量分配得更合理,三塔精馏比双塔精馏生产每吨甲醇消耗水蒸气量减少0.5 t,冷却水量减少5 t,电耗减少3 kWh,理论上比双塔精馏节能20%,运行更经济。第1塔为预塔操作,主要为脱除轻组分;第2塔为加压操作,回收纯甲醇;第3塔为常压操作,分离高沸物与水。

2 经济分析

采用水煤浆加压气化能降低7.0%的煤耗,煤按400元/t计,日耗1000 t煤的新型气化炉可节约成本840万元/a。采用全气量通过部分冷凝法变换工艺技术,简化了流程,减少了部分设备,节省投资费用100多万元。由于在变换之前从合成气中集中回收低位热能,变换之后剩余的水蒸汽潜热已经很少,多回收低压蒸汽8 t/h,低压蒸汽以50元/t计算,全年回收蒸汽费用320万元。

采用部分冷凝变换工艺,由于入变换炉的合成水蒸气含量很低,加快了开车速度,避免开停车时变换带水,减轻了变换催化剂的粉化,延长了催化剂寿命,预计节约变换催化剂费用40万元/a。采用三塔精馏降低甲醇合成成本是节能的主要方向,预计全年可节约水蒸气成本120万元。

综上所述,该公司采用新型对置四喷嘴加压气化、部分气量通过部分冷凝变换、NHD脱硫、三塔精馏等工艺生产甲醇可节省投资1420万元,每年节省操作费用420万元,甲醇生产成本每吨节约15元,全年可获得经济效益360万元,具有可观的应用前景。■

(上接第47页)

到62.5%,环氧苯乙烯的选择性达到57.1%。催化剂经6次循环使用后,仍可保持较好的活性和稳定性。

参考文献

- [1] 《化工百科全书》编辑委员会. 化工百科全书:第7卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [2] 徐成华, 吕绍洁, 邱发礼. 苯乙烯环氧化制环氧苯乙烯的研究[J]. 石油与天然气化工, 1998, 27(2): 72-77.
- [3] 张术栋, 徐成华, 冯良荣, 等. 烯烃环氧化及其催化剂的研究进展[J]. 合成化学, 2003, 11(4): 294-306.
- [4] Rao S N, Munshi K N, Rao N N, *et al.* Synthesis, spectral and X-ray structural characterization of [cis-MoO₂(L)(solv)] (L = salicylidene salicyloyl hydrazine) and its use as catalytic oxidant[J]. Polyhedron, 1999, 18(19): 2491-2497.
- [5] Rao S N, Munshi K N, Rao N N. Catalytic oxidation of styrene using cis-MoO₂(L)(solv) [L = salicylidene salicyloyl hydrazine] and its zeolite composite as catalysts in the presence of molecular oxygen[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 156(1/2): 205-211.
- [6] Tang Qinghua, Wang Ye, Liang Jun, *et al.* Co²⁺-exchanged faujasite zeolites as efficient heterogeneous catalysts for epoxidation of styrene with molecular oxygen[J]. Chemical Communications, 2004(4): 440-441.
- [7] Tang Qinghua, Zhang Qinghong, Wu Hongli, *et al.* Epoxidation of styrene with molecular oxygen catalyzed by cobalt(II)-containing molecular sieves[J]. Journal of Catalysis, 2005, 230(2): 384-397.
- [8] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [9] Diaz E, Ordonez S, Vega A, *et al.* Characterization of Co, Fe and Mn-exchanged zeolites by inverse gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1049(1/2): 161-169.
- [10] Sarbak Z, Lewandowski M. Catalytic elimination of nitrogen organic compounds from the coal-liquid and structural properties of NiMo catalysts supported on NaX and NaY zeolites modified with transition metal cations[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 208(1/2): 317-321.
- [11] Mohamed M M, Eissa N A. Characterization of intrazeolitic Fe³⁺ prepared by chemical vapor deposition of [(C₅H₅)Fe(CO)₂]₂ inside NaY and FSM-16 zeolites and their catalytic activities towards phenol hydroxylation[J]. Materials Research Bulletin, 2003, 38(15): 1993-2007. ■