

曲靖焦炉气制原料气甲醇装置和甲醇合成塔应用情况

李树全¹ 许华坤¹ 崔志杰² 赵金龙²

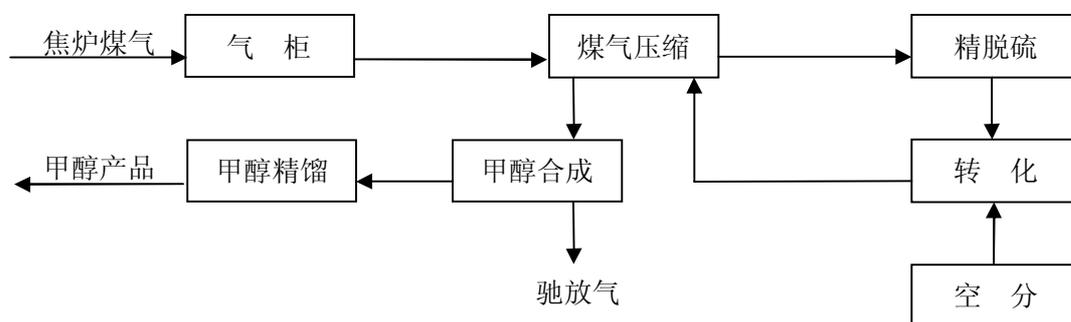
(1 曲靖大为焦化制供气有限公司) (2 杭州林达化工技术工程有限公司)

摘 要 本文简要介绍了以焦炉煤气为原料生产甲醇的工艺装置及甲醇合成使用情况。

1 焦炉气制甲醇装置情况

1.1 装置及其生产运行基本情况

1.1.1 本装置是由化学工业第二设计院设计的第一套焦炉煤气生产甲醇装置，主要由煤气压缩、精脱硫、转化、甲醇合成、甲醇精馏及空分等单元装置构成，其流程如下图所示：



焦炉煤气制甲醇方框流程图

两年多的生产实践表明，装置主体工艺流程顺畅，操作控制方便，产品质量稳定。

1.1.2 装置运行情况

甲醇系统投产后，由于操作管理水平相对较低，缺乏预防和处理事故的经验及设计缺陷，导致系统运行情况不理想，开停车次数及各类事故比较多，(最严重一次是 2005 年 12 月 25 日，因多次积累性超温导致转化炉壳体被烧穿)经过 2006 年初、2007 年初两次系统大修及技改，目前系统运行平稳，产能达到设计能力的 110%。

1.1.3 生产中暴露的主要问题是转化系统故障频繁，维修时间长，影响大。其表现形式是：点火控制不方便，容易造成开车点火时超温；温度计分布及安装方式不合理，多次造成温度计套管烧穿；触媒装填不合理，上层触媒易超温烧结；废热锅炉结构有问题，使用寿命短。

1.2 技改工作情况

利用 2006 年初及 2007 年初两次系统大修机会，共完成了 30 余项技改或整改，基本达到预期目的。将转化炉点火控制方式由调节阀改为配气盘控制，点火正常后再恢复调节阀控制；修改了转化炉炉体上温度计的安装位置及安装方式；对转化炉进行工艺计算，修改了触媒装填量及装填方式；将废热锅炉由柔性管板式更换为柔性薄板式。

2 云南曲靖焦化焦炉气制甲醇合成系统使用情况

2.1 装置概况

曲靖焦化制供气有限公司年产 80kt 焦炉气制甲醇项目是由华泰工程公司设计的国内第一套以焦炉气为原料，低压合成甲醇的生产装置。甲醇合成采用杭州林达化工技术工程公司的气冷型均温低压甲醇合成专利技术。该甲醇合成装置从 2004 年 12 月 24 日一次试车成功以来，已有两年多，简要情况如下。

(1) 甲醇合成塔

采用新改进低压均温型甲醇合成专利技术，更换催化剂不用打开大法兰。甲醇合成塔规格内径 $\Phi 2000\text{mm}$ ，催化剂装量 22m^3 ；

(2) 原料气条件

原料气量 $26700\text{ m}^3/\text{h}$ ，组成如下表 1

表 1 云南曲靖原料气组成

组分	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O	总硫	总气量
含量%	67.9	20.6	7.9	0.6	2.6	0.4	$<0.1 \times 10^{-4}$	$26700\text{Nm}^3/\text{h}$

(3) 设计产量

在上述原料气量和组成，进塔气量 $174888\text{ m}^3/\text{h}$ ，合成压力 5.1MPa 下，日产精甲醇 240t。

2.2 开车和使用情况

(1) 升温还原情况

JW $\Phi 2000\text{mm}$ 均温型低压甲醇合成塔首次共装南化催化剂厂 NC308 甲醇催化剂 36.5t，循环机为 1 台 DA60-11，于 2004 年 12 月 24 日 14:30 开始升温，至 12 月 27 日 24:00 还原结束换气投产，共耗时 81h。

甲醇催化剂的还原采用低氢还原方案，还原压力为 $0.9\sim 1.4\text{MPa}$ ，还原气为纯 N₂ 和精炼气（氢源）。用 N₂ 置换，系统合格后，升温到 170°C ，出完物理水。之后开始缓慢补入精炼气，根据催化剂还原出水速率来调整催化剂升温速率和补氢量。由于 JW $\Phi 2000\text{mm}$ 甲醇合成塔内气体流向设置合理，冷管布置均匀，升温还原操作控制简便安全，使得整个还原过程非常平稳，催化剂还原效果好，特别是提高了底部催化剂温度，使整个催化剂层能够彻底还原。还原过程催化床层温差小，同平面温差 $<3^\circ\text{C}$ ，轴向温差 $<10^\circ\text{C}$ 。还原出物理水 955kg，总共出水 6909kg，出水量约占催化剂的 19%。

(2) 生产情况

2004 年 12 月 28 日换气投产以来，初期由两台焦炉供气，转化气量为 $15\sim 16\text{km}^3/\text{h}$ ，其中 CO 15%~17%，CO₂ 7%~9%，CH₄ 1.5%~2%，N₂ 5%，H₂ 67%~69%。合成压力 $3.4\sim 4.9\text{MPa}$ ，进塔温度为 130°C ，出塔 235°C ，催化剂床层平面平均温差 5°C ，轴向平均温差 11°C ，合成塔压差 0.12MPa ，甲醇产量达到 $170\sim 180\text{t}/\text{d}$ 。表 2 为 2005 年 2 月 21 日至 25 日的生产情况。

表 2 2005 年 2 月生产情况(低负荷)

日期	原料气量 /km ³ /h	原料气成分/%					入塔压力 /MPa	塔压差 /MPa	温度/℃		进塔气成分/%		产量 /t/d
		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂			进塔	出塔	CO	CO ₂	
2.21	15.1~17.3	16.8	7.6	70.4	2.2	3.0	3.9~4.7	0.12	133	235	4.2	3.0	182.7
2.22	15.2~17	16.8	8.2	70.4	1.2	4.0	3.4~4.6	0.12	138	237	4.0	3.0	173.3
2.23	12~17	16.0	8.6	67.5	2.2	5.7	3.8~4.7	0.12	136	238	4.0	3.6	165.5
2.24	12.6~17	16.6	9.0	61.8	1.7	4.9	3.5~4.8	0.12	134	237	4.4	4.6	175.2
2.25	13~16.8	15.4	8.8	68.4	2.2	5	3.9~4.9	0.12	135	236	4.2	3.4	174.0

目前由三台焦炉供气,转化气量为~24km³/h,其中CO~20%,CO₂~10.5%,CH₄~2%,N₂5%,H₂~66%。合成压力5.1MPa,进塔温度为113℃,出塔240℃,3月份平均粗甲醇产量达到310t/d,精甲醇257t/d,月产精甲醇7967吨,超过年产8万吨设计能力。表3为2007年3月的生产情况。

表 3 2007 年 3 月生产情况

日期	原料气量 /km ³ /h	原料气成分/%					入塔压力 /MPa	塔压差 /MPa	温度/℃		进塔气成分/%		产量 /t/d	
		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂			进塔	出塔	CO	CO ₂		
设计值	26.7	20.6	7.9	67.9	0.6	2.6	5.1			245	8.93	5.34	240	
实际运行值	3.11	23.47	19.2	11	66.1	2.2	3.0	5.1	0.12	113	240	6.7	11	312.8
	3.12	23.3	21.9	11	64.3	1.2	4.0	5.1	0.12	115	242	7.9	14	316.8
	3.13	24.2	19.4	10.2	67.1	2.2	5.7	5.1	0.12	117	245	8.7	11	313.1
	1~15 平均值	23.64	19.9	10.9	66.1		3.1	5.1				6.9	12	313.8
	16~31 平均值	23.46	19.5	10.4	66.9		3.1	5.1				7.3	12	305.4

3 总结

本装置为全国首家焦炉气制甲醇装置,因此在开车过程中碰到较多需解决的问题。因设备原因有过多停车。造成停车的原因分别有空分、转化、压缩等故障。甲醇合成系统除一次循环机故障短期停车外,没有因为合成塔原因而停车。通过多次技改,目前已解决空分、转化等装置存在的问题,开工率得到提高,整套装置已进入全系统长周期运行。

目前该合成装置已经生产了两年多,甲醇合成塔的生产能力已超过设计能力。由于焦炉气制甲醇成本据报导比国内煤制甲醇平均成本低得多,企业得到了较好的经济效益。