

煤气化甲醇—发电联产生产工艺的优化组合

程建光 孙西英

(兖矿国泰化工有限公司, 滕州 277527)

摘要 对兖矿国泰公司煤气化甲醇—发电联产生产装置工艺路线的选择进行了分析论证, 分别论述了煤气化、净化、燃气发电、甲醇联产等工艺特点, 将各工艺路线优化整合后, 实际工况的运行指标优于设计指标, 可实现煤炭联产系统高效、经济的运行模式。

关键词 煤气化 发电 甲醇 耐硫变换 净化

文章编号: 1005-9598(2007)-04-0012-04 中图分类号: TQ54 文献标识码: B

兖矿集团煤气化发电与甲醇联产系统是兖矿集团投资兴建的大型高科技煤化工企业的示范项目, 整个工程由醋酸项目和新型气化炉及配套工程项目组成, 项目总投资27亿元, 2003年5月1日正式开工建设, 醋酸项目于2005年6月23日建成投产, 新型气化炉及配套工程项目于2005年10月17日建成投产。建成投产后可形成20万t/a醋酸、24万t/a甲醇、联产76MW发电的生产能力。

1 主要工艺

煤气化采用4喷嘴对置式新型水煤浆气化技术, 空分装置采用液氧内压缩流程, 气体净化采用耐硫变换、NHD脱硫脱碳, 甲醇合成采用均温型合成塔技术, 精馏采用三塔精馏流程, 硫回收采用克劳斯+还原-吸收工艺, 冷冻站采用氨吸收制冷, 发电采用中热值燃气轮机联合循环发电。其工艺流程示于图1。

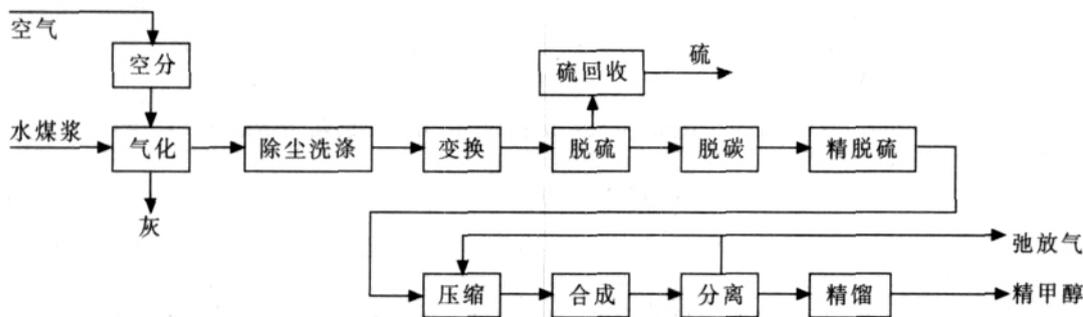
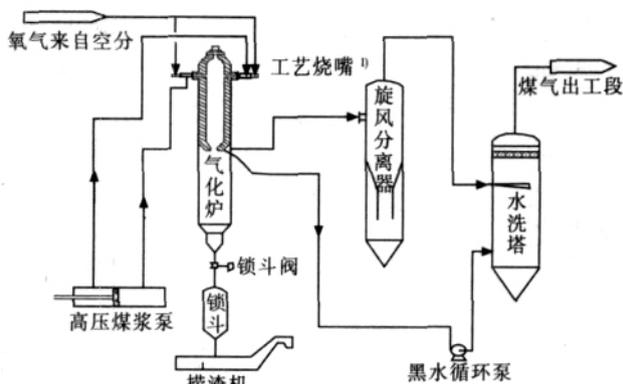


图1 煤气化生产甲醇工艺流程示意图

1.1 煤气化工艺

以兖矿高硫煤为原料, 采用华东理工大学和水煤浆及煤化工国家研究中心共同研制开发的、拥有我国自主知识产权的新型对置式4喷嘴气化炉, 生产出压力为4.0MPa、温度216℃、有效成分比较高的水煤气。煤气化工艺示于图2。



注: 1) 四只烧嘴在同一水平面

图2 煤气化工艺流程示意图

收稿日期: 2007-05-13

作者简介: 程建光(1966—), 男, 1988年毕业于哈尔滨理工大学, 高级经济师, 从事化工及热能动力工程方面的技术和管理工作的。

1.2 净化工艺

气体净化装置分为两套系统,一套采用宽温耐硫变换,将水煤气中45%的CO变换为10%的有效气体,采用NHD脱硫、脱碳和精脱硫工艺,生产出合格的合成气送往甲醇系统。另一套是我国自行设计的属于‘863’项目的发电系统,水煤气经中温有机硫水解,将

水煤气中含1.2%的(H_2S+CO_2)水解,经NHD脱硫生产出总硫为 80×10^{-6} 的合格燃气送往发电系统。硫回收采用Clous+scot硫磺回收技术,将净化脱除的 H_2S 转化成单质硫回收硫磺,排放尾气达到大气排放标准,以确保环保要求。工艺流程示于图3。

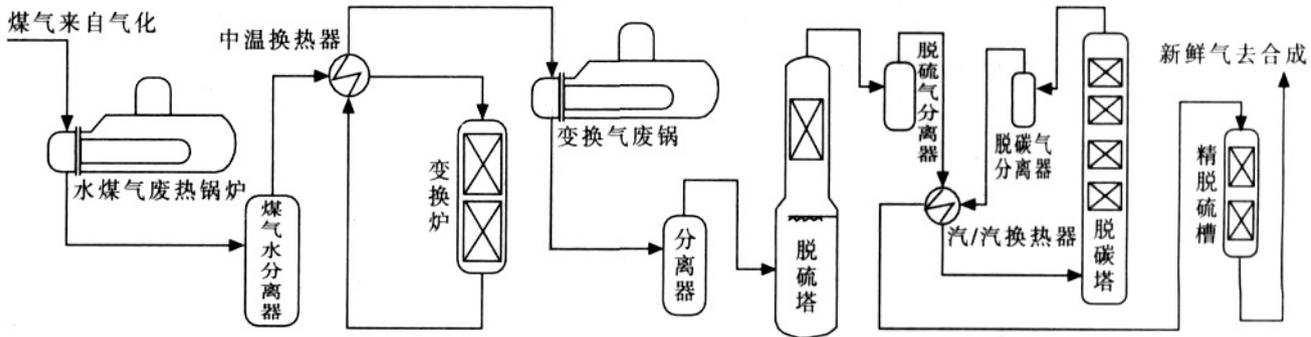


图3 甲醇原料气变换、净化工艺流程示意图

1.3 甲醇合成和精馏

甲醇合成采用低压法合成甲醇,甲醇合成塔为‘绝热-管壳型’反应器,采用华东理工大学专利技术。甲醇合成弛放气送燃气发电系统。工艺流程示于图4。

煤气,作为甲醇合成的合成气。对置式4喷嘴气化压力为4.0MPa,温度为1350,有效气成分高达86%以上,具有良好的工艺与工程效果。

2.2 变换工艺

变换工序的主要任务之一是调整气体的组成,使其达到甲醇合成所需要的C/H。目前,设计采用较多的流程是全气量耐硫变换和部分气量耐硫变换流程。

全气量通过流程:顾名思义,该流程就是将全部的气体都通过变换催化剂床层,通过调节气/汽比等手段,来控制出口的CO浓度,达到希望的气体组成。为了控制变换出口的CO含量,通常要在较低的水/汽下操作,我公司老系统年产10万t的甲醇厂,入口CO为45%,出口为20%~22%,一般所要求的水/汽为0.30~0.45。在这种低水/汽的情况下,一般认为Fe-Cr系变换催化剂会发生F-T合成副反应,即气体中的CO与催化剂中的 Fe_3O_4 反应生成铁的碳化物,铁的碳化物是烃类合成(F-T合成)反应的催化剂,使变换气体中生成少量的乙炔等化合物,产生的乙炔会与甲醇合成催化剂的铜生成红色的乙炔铜,影响甲醇合成催化剂的活性。此外,气体中的CO还会与催化剂中的 Fe_3O_4 发生还原反应,生成金属铁,破坏变换催化剂的晶体结构,使催化剂的强度和活性下降,因此,必须选用耐硫变换催化剂。

部分气量耐硫变换流程: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。该流程的关键是两路气体的调整和脱硫

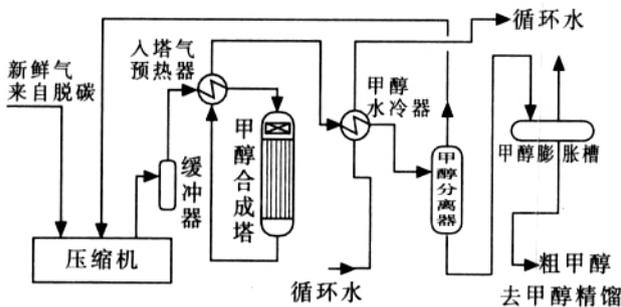


图4 甲醇合成工艺流程示意图

1.4 燃气发电-联产甲醇工艺

由气化装置生产的水煤气经过有机硫水解槽,将 CO_2 水解为 H_2S 后,进入净化系统脱除 H_2S ,直接送入燃机燃烧室燃烧,带动发电系统。燃机排气中的热量由余热回收,产生中压蒸汽输送给蒸汽管网。

2 主要工艺特点

2.1 气化工艺

对置式4喷嘴气化工艺,属加压单段气流床气化技术,湿法进料、液态排渣。气化过程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,进行部分氧化反应,生成以CO和 H_2 为有效成分的粗

工艺的选择,其优点是变换工段可在较高的水/汽下操作,如果采用德士古气化的激冷流程,该工序则正好与之相匹配,上海焦化公司年产20万t甲醇就是选用了这种流程。

部分变换工艺催化剂的用量较全变换工艺少,但是由于一部分气体不经耐硫变换工序,就加重了后续的脱硫工序的负担,特别是有机硫水解的负荷。我公司在设计中有1套发电系统,用于发电的气体先经中温有机硫水解,将水煤气中含1.2%的(H₂S+CO_S)水解,经NHD脱硫生产出总硫为80×10⁻⁶的合格燃气送往发电系统。考虑到发电用的气体已经经过了有机硫水解,因此,新建的24万t甲醇系统选用了部分耐硫变换工艺,用宽温耐硫变换,将水煤气中45%的CO变换为10%的有效气体,然后再与部分发电用(水解后)的气体进行混合,调整达到甲醇合成进口所需要的气体组成为: $\frac{H_2-CO_2}{CO+CO_2}=2.10\sim 2.15$ 。

2.3 脱硫脱碳工艺

目前,国内较常用的脱除酸性气体的两种方法是低温甲醇洗(Rectisol)和NHD(Selexol)。

低温甲醇洗工艺由德国鲁奇和林德公司联合开发,该方法属物理吸收法。低温甲醇具有吸收酸性气体能力强、气体净化度高的特点,在3.0MPa压力下,1m³的溶液能吸收CO₂为160m³~180m³,溶液的循环量小。它能同时脱除CO₂、H₂S和COS等杂质,对CO₂和H₂S选择吸收性强,净化度高,净化气中CO₂为10mg/m³~20mg/m³,总硫小于0.1mg/m³,CO₂产品纯度达到99%。另外,还有吸收剂甲醇,具有来源丰富、价格低廉、溶液的消耗量小、总能耗低等特点。尽管该方法有很多优势,但需要引进技术专利权及相关的设备,该技术的专利权掌握在国外少数几家公司手里,若采用该技术,需购买专利许可证及关键设备,这样投资比较大,据初步询价比较,若建设1套年产10万t的甲醇装置,采用低温甲醇洗工艺,比采用NHD工艺增加投资约2000万元人民币。

NHD工艺是由南京化工研究院开发的净化方法,是一项具有自主知识产权的气体净化新工艺。该方法属物理吸收法,以聚乙二醇二甲醚为主要溶剂,溶液无毒,溶剂损失小,再生热耗低,但溶液的吸收能力较低温甲醇洗工艺低,一般1m³的溶液能吸收CO₂为40m³~55m³,溶液的循环量大,它能同时脱除CO₂、H₂S等杂质,净化气中CO₂小于0.1%,H₂S 0.1mg/m³,但对COS吸收能力差,因此,脱硫前需要加COS的水解装置。由于我公司的气体经过了变换或水解之后,有机

硫都得到了较充分的水解,因此,采用NHD净化是比较合理的净化方案,并能做到投资省、操作费用低、效益好,在节省建设投资和操作费用等方面,与传统技术相比都有较明显的效益。

硫回收系统采用克劳斯和加氢反应尾气吸收硫磺回收技术,将净化脱除的H₂S转化成单质硫回收硫磺,排放尾气达到大气排放标准,以确保环保要求。

2.4 燃机发电工艺

燃气轮机以中低热值合成气及甲醇合成的弛放气为燃料,余热锅炉系统主要用于从燃机排气中回收热量,产生中压蒸汽输送给蒸汽管网,或供空分系统推动压缩机,或进入汽轮机做功。同时,余热锅炉还产生低压蒸汽供给管网。

燃气发电机组型号为PG6581B-M型。该机组是将美国GE公司生产的以天然气为燃料的PG6581B燃气轮机改造为燃烧中低热值10056kJ的合成煤气为燃料的新型机组,特点为单轴、重型、户外快装式机组,集成化、技术含量高,自动化程度强,起停迅速、冷启动从零转速到满负荷时间约16min,热启动约10min,作为电厂的调峰机组独具优势。原理是大气通过机组的过滤系统进入17级压气机,将气体压缩至1.3MPa,同经过脱硫净化后的合成煤气一起进入改造的燃烧室混合燃烧,约1104的高温气体进入三级透平膨胀做功,推动叶轮旋转,转速为5163r/min,经负荷齿轮箱减速为3000r/min,带动发电机发电,发电功率为42500kW·h/h;同时排出的550高温废气进入余热锅炉,换热产出74t/h的3.82MPa、450的中压蒸汽和9t/h的0.5MPa的低压蒸汽,约130的废气排入大气。排入大气的二氧化硫小于45mg/m³,氮氧化物小于90mg/m³,燃烧效率可达到98%,机组热效率达32%以上,联合循环热效率达45%以上。该装置无污染、环保,是煤气化联合循环发电(IGCC)的典型示范装置,是能源领域洁净煤技术的发展方向。燃料(煤气)消耗量为47000m³/h,煤气主要成分CO+H₂约83%,进气温度为100以上。

3 主要技术指标

根据煤气化、净化、燃气发电、甲醇联产等工艺特点,将各工艺路线优化组合,使公司的工艺系统的各项指标均优于设计指标(表1)。

从表1可以看出,煤气化发电-联产甲醇装置运行成本低,甲醇耗煤比原设计要低4.2m³/h(相当于吨甲醇成本比同类型厂低60元)。根据最新数据测

表 1 主要技术指标

工况	生产负荷 /%	煤浆流量 /m ³ ·h ⁻¹	氧气流量 /m ³ ·h ⁻¹	系统压力 /MPa
设计工况	100	16.7	6 800	3.85
实际工况	100	12.5	5 500	3.75

算, 2006 年均销售收入 13.2 亿元, 年均销售利润 2.6 亿元, 这都充分体现了煤炭联产系统高效、经济的特点。

4 结束语

兖矿煤炭联产系统从 2005 年 10 月开始运行调

试, 其间进行了燃气轮机外围辅助系统的多项改造, 完成燃气轮机联合调试, 通过点火调试、切换、负荷调试考核。2006 年 4 月, 山东电力研究院对联产系统进行了性能考核, 考核结论认为, 该煤炭联产系统各项指标均达到了“863”合同书规定的内容。国家科技部组织专家完成了对煤气化发电 - 联产甲醇装置“863”计划课题 168h 的现场考核工作, 并且顺利通过了国家科技部在北京组织的联产“863”计划攻关课题的验收, 各项指标都达到了课题任务书的要求。通过采用煤气化甲醇 - 发电联产工艺生产系统, 使国泰公司实现了高效、经济运行模式, 实现了真正意义上的效益最大化。

The Process of Co- production of Methanol and Power Based on Coal Gasification

Cheng Jianguang and Sun Xiyong

(Yankuang Guotai Chemicals Co., Ltd., Tengzhou 277527)

Abstract The selection of the process for co- production of methanol and power based on coal gasification in Yankuang Company was analyzed. The technological features of coal gasification, purification, gas turbine power generation and co- producing methanol were discussed. Best economic benefit is gained after optimizing the co- production technological process.

Key words coal gasification, gas turbine power generation, methanol, sulfur- tolerant shift conversion, purification