

原料气分级联合生产甲醇和氨-醇氨联产工艺

冯再南 姚泽龙 周传华 楼韧

(杭州林达化工技术工程有限公司 310013)

摘要: 以煤为原料、固定层间歇造气大规模发展甲醇，通过低压甲醇、中(高)压联醇、中(高)压甲烷化精制工艺，原料气分级联合生产甲醇和氨，从而大幅提高甲醇产量、降低能耗，并对甲醇合成几种工艺进行分析。

关键词: 联醇、甲醇、合成氨、合成、双甲

1、合成氨联醇工艺

传统联醇工艺是以合成氨生产中需要清除的CO、CO₂及原料气中H₂为原料，合成有较高经济价值的化工产品甲醇。增设联醇后，提高原料气中CO、CO₂含量可节省变换与脱碳的能耗，醇后气中

CO、CO₂含量下降又可降低原料气精制消耗，这样合成氨的成本有明显降低，所以联醇工艺是合成氨工艺发展中的一种优化的净化组合工艺。

联醇工艺流程^[1]:

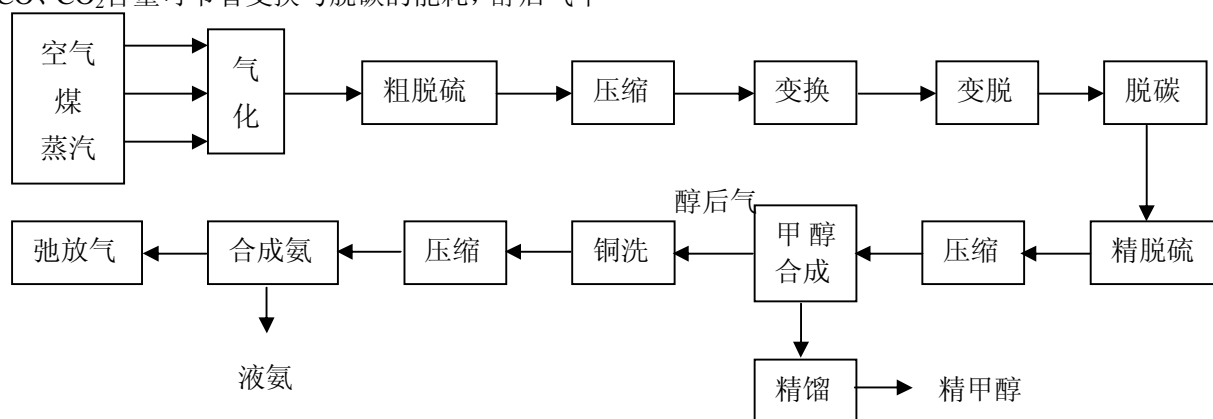


图1 联醇工艺流程图

当然，联醇工艺中甲醇合成从属于合成氨工艺流程，甲醇合成工艺条件是基于合成氨工艺流程考虑确定的，并非是甲醇合成过程的最佳工艺条件。例如，联醇工艺的甲醇合成压力要比目前低压甲醇工艺高，高操作压力意味着高能耗。甲醇和氨合成原料气全部通过甲醇合成装置，还将导致甲醇合成装置的低效率和高能耗等^[2]。在以固定层间歇煤气化的合成氨厂，传统联醇工艺醇氨比调节范围也小，甲醇产量一般都比较小。

设快、特别是醇氨联产也不缺乏优势。通过醇氨联产工艺，采用更为有效的技术完全可以逐步缩小与先进单醇工艺之间的差距。

固定层间歇煤气化技术发展甲醇，可以通过低-中-高压分级联合生产甲醇，甲醇弛放气再用于氨合成，达到大醇氨比生产、节能降耗目标，大大提高甲醇和氨在市场上的竞争力，这种工艺也可称为醇氨联产工艺。联氨工艺主要包括：低压甲醇、中(高)压联醇、中(高)压甲烷化、氨合成等工艺。

2、醇氨联产工艺

以固定层间歇煤气化技术大规模发展甲醇，虽不具备先进煤气化的技术水平，但是投资省、建

3、低压合成甲醇

合成气在 5~8MPa 低压下生成甲醇，根据甲醇和氨原料气是否来自同一造气系统，低压合成甲

醇与合成氨又可分为串联和并联两种工艺。

串联工艺流程：

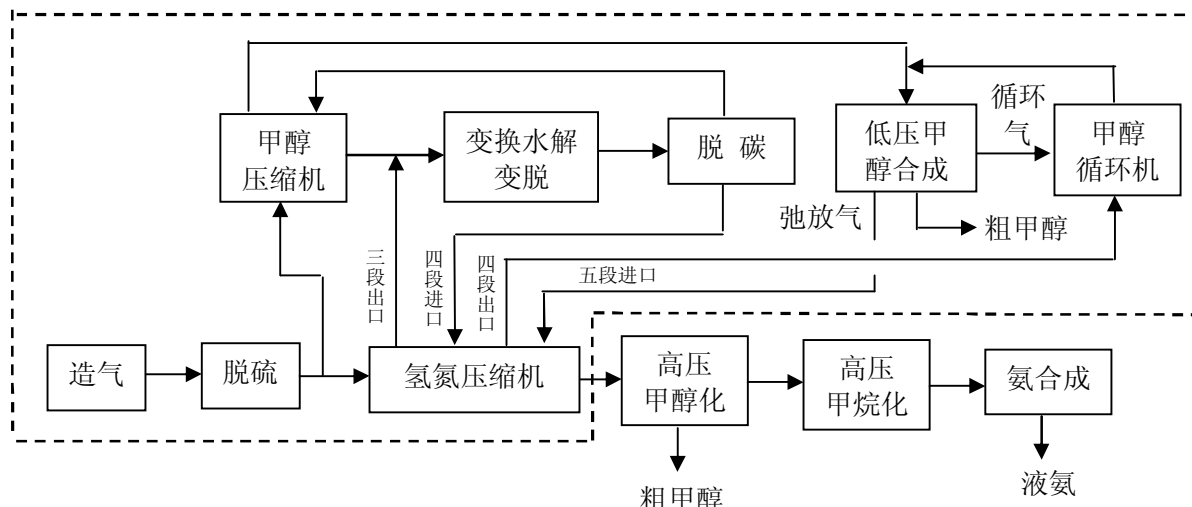


图2 低压串联甲醇合成工艺流程图

经半脱后的半水煤气分两股，分别进入氨合成压缩机和甲醇合成压缩机提压，提压后气体压力~2.0MPa，合流后依次进入变换、脱硫、脱碳和精脱硫。然后再经两部分压缩机压缩至甲醇合成压力，图中氨合成压缩机共六段，其四段出口原料气需与甲醇循环气混合，经循环机提压后再与甲醇压缩机出口气体混合，一并进入甲醇合成系统。甲醇合成弛放气进氨合成压缩机五段进口，经五、六段压缩后并精制后进入合成氨系统。

上图串联工艺流程，适用于醇氨比~70%的醇氨联合装置，合成原料气在低压下大部分生产甲醇，各工段主要设备可设为单套，设备投资省。现有合成氨上也可利用此工艺进行大醇氨比的甲醇改造，沈树荣等人曾对小氮肥企业以醇为主的醇氨联合改造技术进行过深入探讨，利用原3万吨/年的合成氨装置扩建7万吨/年甲醇^[3]。

并联工艺流程为：

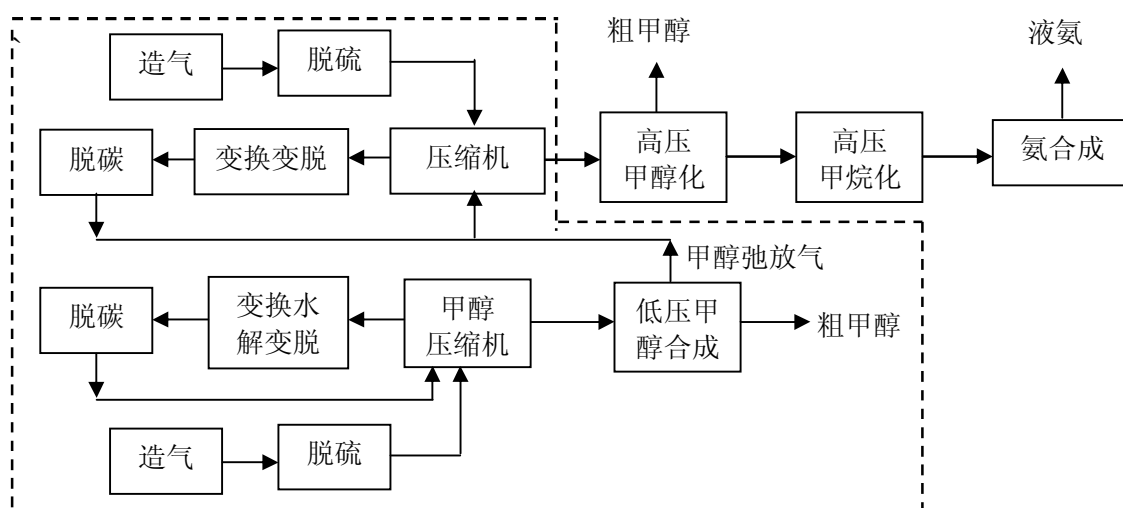


图3 低压并联甲醇合成工艺流程图

除造气外，甲醇、氨合成的脱硫、变换和脱碳、精脱硫均设为两套独立系统，甲醇造气系统生产的低氮水煤气用于甲醇合成^[4]，生产的富氮气和甲醇弛放气送入合成氨系统，为维持合成氨正常的氢氮比需减少合成氨造气系统的造气回收阶段的回收

时间^[5]。

并联流程，氨和甲醇合成两系统相对独立，生产操作方便。在现合成氨装置中新建低压甲醇装置，将不影响原装置正常生产。适用于对已有合成氨装置的醇氨联合改造提高甲醇产量，或用于新建

的醇氨联醇装置，醇氨比调节幅度比传统联醇要大，更重要的是可以降低甲醇生产能耗。

采用并联流程，固定层造气可生产低氮水煤气供甲醇合成，原料气 H/C 相对比较合理，甲醇合成效率高，合成塔规格及合成催化剂用量小，合成循环气量小。

新建或改建醇氨装置时，应根据实际的醇氨比选择不同的工艺，同时应注意以下几点：

(1)选择串联工艺，醇氨比不宜过低。醇氨比低，进甲醇合成系统 N₂ 含量高，合成气中有效气 H₂、CO、CO₂ 成分较低，甲醇合成效率低。同等

甲醇生产能力下，甲醇合成催化剂用量和循环量增加。因此，串联工艺中合成氨可视为甲醇弛放气的尾气处理工序，可称为联氨工艺。

(2)串联工艺两合成压缩机进出部分相互影响，氨合成压缩机进出配管复杂。

(3)并联工艺要求制气过程中得到的水煤气和半水煤气分别贮存在不同的气柜中，粗脱、变换变脱、脱碳均设 2 套系统，设备投资相比串联工艺要有所增加。

下面为两种工艺下 10 万吨/年合成氨联产 10 万吨低压甲醇工艺物料平衡比较：

表 1 串联和并联低压联醇工艺物料平衡比较表

组成 vol%	低压串联						低压并联					
	新鲜 气	入 塔 气	出 塔 气	循 环 气	弛 放 气	粗 甲 醇	新 鲜 气	入 塔 气	出 塔 气	循 环 气	弛 放 气	粗 甲 醇
H ₂	71.48	73.07	71.26	73.50	73.50		67.70	69.75	66.52	70.14	70.14	
N ₂	12.51	18.92	20.02	20.64	20.64		3.20	17.96	19.70	20.77	20.77	
CH ₄	0.50	0.75	0.80	0.82	0.82		0.50	2.67	2.93	3.08	3.08	
CO	13.51	5.08	2.73	2.81	2.81		26.60	7.27	3.41	3.59	3.59	
CO ₂	2.00	1.50	1.34	1.37	1.37		2.00	1.62	1.50	1.55	1.55	
H ₂ O		0.12	0.38	0.15	0.15	4.4wt%		0.13	0.43	0.15	0.15	3.2wt%
CH ₃ OH		0.56	3.48	0.71	0.71	95.6wt%		0.59	5.51	0.71	0.71	96.8wt%
流量 Nm ³ /h	63500	300000	283586	236500	38455	11860 Kg/h	32000	200000	182289	168000	4890	13015 Kg/h

从上表可看出：醇氨比在 50% 时，并联合成甲醇系统处理气量小，特别是循环气量小，循环机压缩功可比串联工艺降低 40%，节能非常明显。低压串联合成甲醇原料气 H/C 高达 4.48，甲醇合成效率相对较低，同等能力下合成催化剂用量大，系统处理气量也大，甲醇合成设备运行负荷高。串联工艺虽可节省部分设备投资，但运行成本高，操作复杂。

4、甲醇甲烷化精制工艺

传统的氨合成原料气中 CO、CO₂ 采用铜洗净化工艺，由于其技术较为落后，运行费用高、污染严重，故有逐被淘汰的趋势。甲醇甲烷化工艺基本无污染，且生产操作简单，新建合成氨装置采用此新工艺技术较多。

如大部分甲醇在低压下生成，甲醇甲烷化可

直接采用林达公司等高压双甲专利技术。甲醇甲烷化与氨合成处于同等压力下有如下几点优势：一则以原料净化为主副产少量甲醇，压缩功不比中压下增加多少；二则等高压甲醇合成可比中压下至少节省一台压缩机五段出口油分，同时避免了压缩机末段出口气体中未除尽的油污尘粒对氨合成触媒的污染。另外，高压下设备规格小，投资也省。高压甲醇出口 CO+CO₂<0.2%，甲烷化出口 CO+CO₂<10ppm。等高压甲醇甲烷化流程见图 2 或图 3。

原合成氨装置如有中压联醇，仍建议上一套高压甲醇甲烷化系统，适当放宽中压联醇后 CO+CO₂ 含量有利于提高中压下甲醇产量和生产中 CO+CO₂ 含量的控制，高压甲醇使 CO+CO₂ 净化更彻底，出口 CO+CO₂ 浓度可进一步降低。

值得指出的是，林达公司早在 2000 年就在浙

江山化工股份公司成功采用中压联醇串联高压甲醇甲烷化工艺,比后来所称的“非等压甲醇甲烷化”早4年,并达到甲烷化出口 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 微量达到 $<10\text{ppm}$,中国化工报等报刊作了醒目报导^{[6][7]}。

5、结束语

以煤为原料、固定层间歇造气大规模发展甲醇,通过低压甲醇、中(高)压联醇、中(高)压甲烷化精制工艺,原料气分级联合生产甲醇和氨,能大幅提高醇氨比,特别是低压合成甲醇,更符合降耗节能要求,吨甲醇生产成本低。高压甲醇甲烷化流程简单,设备投资省。

杭州林达公司一直致力于甲醇和氨合成技术的研究,特别是近年来在低压甲醇合成和等高压甲醇甲烷化取得重大进展,低压甲醇已成功投运9套,在建有7套,全部投产后甲醇总能力接近200万吨/年。已投产的最大能力为内蒙天野和陕西渭化公司的2套20万吨/年,在建最大的为大连大化30万吨/年低压甲醇。等高压甲醇甲烷化专利技术也已在山西丰喜临猗二分厂、浙江江山和绍兴化肥厂、宁波四明化肥厂得到成功应用。在甲醇和合成

氨项目新建和改造上,林达公司能为用户提供较为合理的建议,并提供经济、先进的甲醇合成技术、设备和优质的售后服务。

参考文献

- [1]杨挺,李生效,张文效. 联醇工艺的进展. 煤化工,2004,(6).
- [2]王金福. 从联醇到联氨工艺的发展趋势及相关技术基础. 中国能源化工发展趋势暨氮肥工业发展策略研讨会论文集, 2005.
- [3]沈树荣,楼寿林,楼韧. 7万吨/年甲醇3万吨/年合成氨新工艺技术探讨. 中国能源化工发展趋势暨氮肥工业发展策略研讨会论文集, 2005.
- [4]杜始南. 块煤焦固定层空气间歇气化生产低氮煤气的关键. 专家论谈,2005,(2).
- [5]刘志臣. 以煤为原料的甲醇装置设计方案与运行情况介绍. 氮肥与甲醇,2006,(5).
- [6]王日洪,周传华. 等高压甲醇甲烷化技术的应用. 化肥工业,2002,(5).
- [7]董万森. 等高压甲醇甲烷化专利技术获突破. 中国化工报,2002,(3363).