

# 低压甲醇、中高压甲醇甲烷化技术在合成氨厂的组合应用

粟杨 周小波 周传华

(杭州林达化工技术工程有限公司, 杭州, 310012)

易国辉 饶守荣

(四川隆昌隆桥化工有限公司, 隆昌, 642153)

**【摘要】** 本文着重介绍低压甲醇合成技术在醇氨联产的特点及优势, 阐明低压水冷甲醇串等高压双甲的工艺流程能在生产合成氨的同时, 以较低的能耗达到较高的甲醇产能, 而不仅仅局限于气体净化作用。

**Abstract:** This article introduces the features and advantages of low-pressure methanol synthesis technology in the joint production of methanol and ammonia process, clarifies when the low-pressure water-cooled methanol synthesis loop connects high-pressure methanol and methanation synthesis loop in the ammonia plant, the process can not only limit to syngas purification, but also achieve a higher methanol production capacity with low energy consumption.

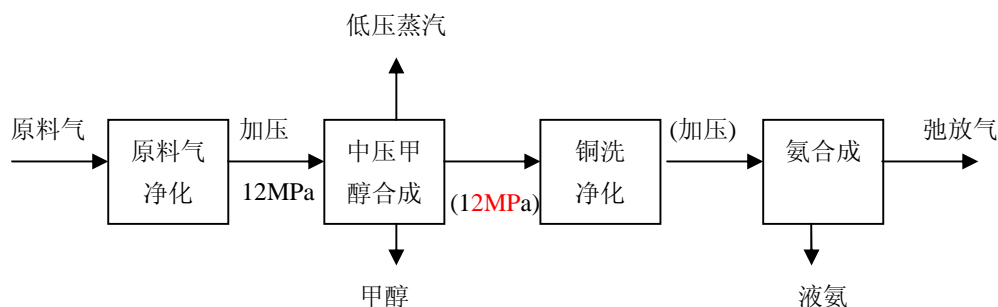
**【关键词】** 氨 联醇 甲醇 甲烷

## 1 前言

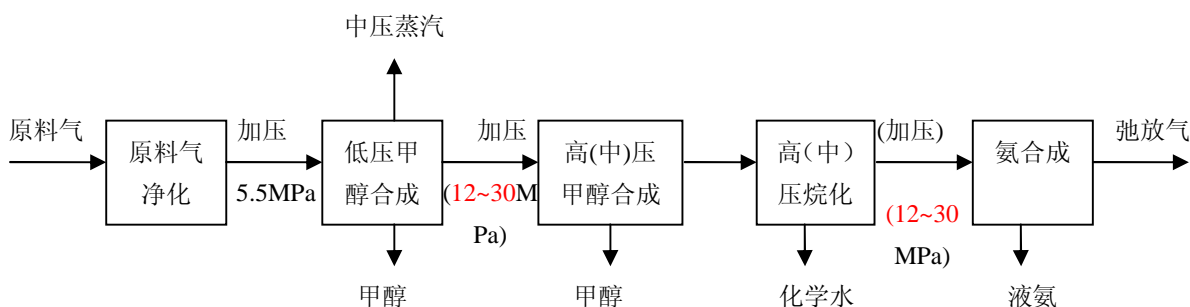
我国合成氨联产甲醇经过近半个世纪的发展, 从节能、环保、降耗等方面对联醇工艺进行了组合创新, 现已成为合成氨生产中的一项重要技术组成部分, 近年来随着甲醇合成反应器和催化剂技术飞速发展, 低压甲醇合成技术在中小氮肥厂也得到广泛应用, 特别是与后续的中高压甲醇甲烷化技术组合, 成为中小氮肥厂崭新的工艺, 本文就该工艺的技术特点及应用情况作详细的阐述。

## 2 工艺说明

### 2.1 传统的中压联醇+铜洗组合工艺



## 2.2 新型的低压甲醇+高(中)压甲醇甲烷化工艺



原料气粗脱后加压至 2.0MPa，根据醇氨比进行变换、脱碳，再经精脱硫使气体总硫<0.1ppm 以满足甲醇合成工艺要求，气体经合成压缩机低压段加压至 5.5MPa 进行低压甲醇合成，大部分甲醇在此工段生产。低压甲醇合成分离后气体经合成压缩机进一步加压，通过高压甲醇合成使气体中 CO+CO<sub>2</sub> 降至~0.1%，高压甲醇以净化为目的，不追求甲醇产量。高压甲醇合成分离后气体经甲烷化气体中 CO+CO<sub>2</sub> 降至<10ppm 以达到氨合成工艺要求。

高压甲醇、甲烷化压力可以设定在 12~ 30.0MPa，甲烷化系统取热可以来自氨合气反应气、过热蒸汽或电加热。

## 2.3 新工艺与传统比较

(1) 采用甲烷化工艺替代比铜洗净化，流程短，能耗低，铜洗、甲烷化工艺吨氨运行费用分别见表 1、表 2，采用甲烷化工艺比铜洗降低 62.20 元/吨。

表 1 吨氨铜洗消耗

	单位	单耗	单价 (元)	费用 (元)
铜	Kg	0.027	28.78	0.78
醋酸	Kg	0.036	7.80	0.28
氨	Kg	6	2.00	12.00
蒸汽	Kg	350	0.06	21.00
电	Kw·h	35	0.24	8.40
冷却水	吨	30	1.00	30.00
总计				72.46

表 2 吨氨甲烷化消耗

	单位	单耗	单价 (元)	费用 (元)
触媒	Kg	0.006	75.00	0.47
电	Kw·h	20	0.24	4.80
冷却水	吨	5	1.00	5.00
总计				10.27

(2) 两级甲醇合成，一级产醇、二级净化，进甲烷化 CO+CO<sub>2</sub> 仅~0.1%，CH<sub>4</sub>

生成量少，氨合成原料气消耗低。甲烷化反应仅生成化学水，三废排量低且易处理。

(3) 低压法合成甲醇，单位甲醇压缩功(含循环功)比中压降低 100kwh/吨醇，生产成本降低。

(4) 低压甲醇合成采用水冷式反应器技术，可副产 2.0MPa 以上中压蒸汽，蒸汽可作工艺气用于变换，无论蒸汽品位还是产量都比中压高。

(5) 水冷式甲醇合成塔可以在 4000~12000h<sup>-1</sup> 空速条件下运行，能广泛适应气体组成及负荷的变化。

(6) 通过汽包压力控制触媒层温度，生产操作容易，开停车方便。

(7) 低压合成系统原料气甚至可以设计为不循环一次通过甲醇合成塔，通过流程优化达到节能降耗。

(8) 国内低压合成技术成熟，合成塔材料完全国产化，装置投资与中压相当。

## 2.4 工艺计算

以年产 6 万吨氨、4 万吨甲醇项目为例，采用低压甲醇合成+等高压甲醇甲烷工艺物料平衡计算见表 3，各项消耗指标见表 4。

表 3 物料平衡表

	低压甲醇				高压甲醇甲烷化				产品甲醇	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
物料名称	脱碳气	原料气	混合气	醇后气	原料气	醇后气	原料气	分离气	低压甲醇	高压甲醇
相态	VAPOR	VAPOR	VAPOR	MIXED	VAPOR	VAPOR	VAPOR	VAPOR	LIQUID	LIQUID
摩尔分率										
H <sub>2</sub>	0.71860	0.71860	0.72709	0.73036	0.73396	0.73630	0.73742	0.73700	0.00023	0.00007
CO	0.09310	0.09310	0.03416	0.01146	0.01152	0.00024	0.00024	<10ppm	0.00001	0.00000
CO <sub>2</sub>	0.00900	0.00900	0.00520	0.00374	0.00373	0.00019	0.00019		0.00111	0.00004
N <sub>2</sub>	0.16350	0.16350	0.20790	0.22500	0.22610	0.23752	0.23789	0.23854	0.00021	0.00006
CH <sub>4</sub>	0.01360	0.01360	0.01726	0.01866	0.01875	0.01966	0.01969	0.02112	0.00025	0.00009
AR	0.00220	0.00220	0.00279	0.00302	0.00304	0.00319	0.00319	0.00320	0.00002	0.00001
H <sub>2</sub> O	0.00000	0.00000	0.00027	0.00037	0.00007	0.00006	0.00044	0.00014	0.06442	0.73270
CH <sub>4</sub> O	0.00000	0.00000	0.00533	0.00739	0.00284	0.00283	0.00094	0.00000	0.93374	0.26703
流量 kmol/hr	1799.11	1799.11	6470.11	1306.35	1299.81	1236.66	1234.77	1231.40	164.86	81.55
kg/hr	16801	16801	58487	11658	11457	10744	10677	10636	5134	1775
Nm <sup>3</sup> /hr	40300	40300	144930	29262	29116	27701	27659	27583	7	0
温度 C	30.00	40.00	39.50	40.22	40.00	40.00	41.51	15.01	41.42	47.47
压力 bar	20.00	55.00	55.00	50.00	300.00	295.00	295.00	290.00	6.00	6.00
密度 kg/m <sup>3</sup>	7.33	19.20	15.52	14.69	70.88	69.16	35.02	29.98	769.25	881.46
平均分子量	9.34	9.34	9.04	8.92	8.81	8.69	8.65	8.64	31.14	21.76

注：1、高压甲醇分离气通过 1000kg/h 水洗。

2、甲醇总产量 5.62t/h。

表 4 各项消耗及能耗计算  
(平均吨精甲醇计算为基础)

序号	项目	规格	单位	数量	备注
1	原料气		Nm <sup>3</sup>	2242	
2	蒸汽	>2.0MPa,饱和	T	0.86	
3	软水	0.3MPa, 20℃	M <sup>3</sup>	1.0	
4	锅炉给水	4.0MPa, 104℃	M <sup>3</sup>	0.88	
5	循环冷却水	△t=10℃	M <sup>3</sup>	65	
6	电	6Kv, 50Hz	Kwh	239	压缩+循环机电耗

注：1、原料气初始压力按脱碳后 2.0MPa。

2、压缩机、循环机的绝热效率取 72%。

### 3 工程应用

#### 3.1 生产情况

四川隆昌隆桥化工有限公司原有合成氨能力 6 万吨/年，2007 年新建 2 万吨/年低压联醇以解决产品单一的局面，同时通过中压甲醇甲烷化技术对原料气进行净化，装置于 2008 年 4 月建成投产。装置以天然气转化、耐硫中低变及洗氨脱氯工艺制备合格的甲醇合成气，低压联醇塔选用了林达最近开发的水冷甲醇合成塔技术，中压甲醇及甲烷化塔采用了林达均温型技术。低压甲醇合成塔装填 XNC-98 触媒 7.5M<sup>3</sup>，共 10.06t，操作压力 6.0 Mpa；中压甲醇合成塔装填 XNC-98 触媒 1.82t，甲烷化塔装填 J106-Q 触媒 1.26t，操作压力 12Mpa。装置还包括空分、压缩、变换、脱碳、净化、甲醇精馏、甲醇罐区和氨合成等。

表 5 合成塔触媒层温度分布表 (2010-4-18)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
低压甲醇	203	201	207	207	221	223	245	248	249	246		
中压甲醇	-	211	207	204	206	204	220	218	234	231	235	217
甲烷化	198	242	242	255	255	251	248	247	246	244	244	242

表 6 合成塔运行温度、压力、流量数据表

	流量	温度	压力	备注
新鲜气	11402 Nm <sup>3</sup> /h			低压甲醇副产蒸汽压力 2.0MPa
入塔气	39907 Nm <sup>3</sup> /h	195 ℃	4.7 MPa	
中压甲醇进塔气	7255 Nm <sup>3</sup> /h		8.5 MPa	
粗甲醇	15 t/h	23 ℃		

表 7 岗位分析数据表

	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
转化气	12.7	0.6	79.5	6.2	1.03

低压甲醇入塔气	4.6	0.4	83.0	11.9	1.14
中压醇化进口	1.5	0.3	85.3	11.7	1.17
中压烷化进口	0.2	0.1	83.4	15.1	1.19

### 3.2 生产总结

该装置自建成投产到现在已有 2 年时间，总体运行情况良好。由于该装置采用国内先进的常温干法精脱硫和脱氯技术，确保了净化气中 S 总<0.1PPM, CL-<0.05PPM, 特别是采用了林达公司最新开发的水冷甲醇合成塔技术、中压醇化及甲烷化均温型技术，触媒床层温差小，操作温度易于调控，大大延长了甲醇合成催化剂的使用寿命，甲醇合成催化剂虽然已使用 2 年时间，热点温度仍控制在 250℃ 以下，且副产物少，生产出的粗甲醇甲醇含量达 95% 以上。生产工艺上考虑了将部分转化气经中变、碳化后再用于联醇生产，可确保进碳化气体中 CO<sub>2</sub> 分压较高，不会影响碳铵质量，再以部分转化气经旁路去新增转化气废锅回收热量后经 MDEA 脱碳工段脱碳后汇合碳化气用于联醇生产，这样一来甲醇合成气组分易于调节，从而获得较高的醇氨比，甲醇产能可在 10~50% 范围内灵活调节，甲醇生产能力完全可达 2 万吨/年。解决了产品单一的局面。

### 4 结束语

醇氨联产工艺使合成氨中多余 CO、CO<sub>2</sub> 成为有效气，生产出具有经济价值的甲醇，低压法合成甲醇所需压缩功明显下降，可副产中压蒸汽，使联醇工艺提升到一个新的高度。低压甲醇合成工艺与中高压双甲工艺相结合，节能又环保，对中小氮肥厂节能改造具有借鉴意义。

#### 参考文献

- 1 耿宪岗，姚泽龙等《中压联醇串高压甲烷化技术应用总结》