

探讨合成氨联醇生产工艺

赵 靓 (中国昆仑工程有限公司辽阳分公司, 辽宁 辽阳 111000)

摘要: 近十几年, 我国的联醇工艺生产得到快速发展, 成为甲醇工业的重要组成部分。联醇生产是将甲醇生产串联在合成氨工业中的, 大多是煤为原料生产所需的原料气。合成氨联产甲醇工艺是将脱碳后的合成气直接合成甲醇, 剩余的含 0.7% CO 的气体再送至铜洗工段, 进行脱碳, 来满足合成氨的工艺要求。以充分利用合成气中的碳资源。联醇生产中的甲醇分为两部分: 甲醇的合成, 合成甲醇是以变换气为原料, 其中含有约 28% 左右的 CO₂, 变换气经压缩机加压到 2MPa 进水洗塔, 用水吸收 CO₂, 然后回压缩机进一步加压到 13MPa 进水冷器和油分离器, 经水冷器和油分离器, 分离去油、水后, 进合成塔合成甲醇。粗甲醇的精馏, 分两个阶段, 先在轻馏分塔中脱除轻馏分。由于粗甲醇杂质中主要轻馏分是二甲醚, 所以也把轻馏分塔称作脱醚塔。经脱除轻馏分后的甲醇 (即预后甲醇) 再送入重馏分塔 (即加压塔和常压精馏塔), 进一步把高沸点的重馏分杂质分离, 就可以得到纯度在 99.8% 以上的精甲醇。

关键词: 煤; 甲醇; 合成; 精馏

Abstract: In the past ten years, my country's combined alcohol production has been rapidly developed and has become an important part of the methanol industry. Co-alcohol production is a series connection of methanol production in the synthetic ammonia industry, and most of the raw gas required for coal-based raw material production. The synthetic ammonia co-production methanol process is to directly synthesize methanol from the decarbonized synthesis gas, and the remaining gas containing 0.7% CO is sent to the copper washing section for decarbonization to meet the process requirements of synthetic ammonia. In order to make full use of the carbon resources in the synthesis gas. The methanol in the production of co-alcohol is divided into two parts: the synthesis of methanol. The synthesis of methanol uses shift gas as the raw material, which contains about 28% CO₂. The shift gas is pressurized by a compressor to a 2MPa inlet washing tower, and the CO₂ is absorbed by water. Then the compressor is further pressurized to the 13MPa inlet water cooler and oil separator. After the oil and water are separated by the water cooler and oil separator, it enters the synthesis tower to synthesize methanol. The rectification of crude methanol is divided into two stages. First, the light ends are removed in the light ends column. Since the main light end of the crude methanol impurities is dimethyl ether, the light end tower is also called the ether removal tower. After removing the light end methanol (prognostic methanol), it is then sent to the heavy end tower (ie pressurized tower and atmospheric distillation tower) to further separate the high boiling point heavy end impurities, and the purity of 99.8% or more can be obtained. Refined methanol.

Key words: coal; methanol; synthesis; distillation

1 绪论

甲醇在生活中越来越收到重视, 它即可用做有机化工原料, 又可用于有机合成、农药、医药、涂料、染料和国防工业等领域。甲醇生产发展很快, 技术不断提高, 生产规模逐年扩大, 生产工艺逐步成熟。20 世纪 70 年代中期以后, 世界上新建和扩建的甲醇工厂采用了低压办法。现有的高压法老工厂逐步转变为低压办法, 其他低压出产工艺和出产燃料甲醇的工艺现已呈现。目前, 随着中国甲醇需求的添加, 甲醇出产技术契合世界先进技术。

2 甲醇合成工段

2.1 甲醇合成

甲醇合成之反应式如下: 主反应: 提高压力降低温度有利于主反应的进行而产生甲醇, 早期的合成法为了防止设备之腐蚀, 于反应之前先将二氧化碳移除, 后来发现二氧化碳也可以作为原料, 因而不需将二氧化碳先

行去除。

高压法转化率较高, 不需像低压法还要另加二氧化碳且改良低压法设备庞大之缺点。合成塔为直立型管壳式, 管中填充触媒, 管外以沸水冷却; 也可以是填充塔式, 如此可以于塔测多处通入冷原料以控制反应温度^[1]。压缩后的原料气和循环之未反应气体混合, 经与反应生成气体进行热交换后, 进入合成塔通过触媒床进行反应, 反应生成气体经过热交换冷却后, 甲醇冷凝, 经分离器分离出甲醇, 气体再循环与原料气混合。

合成甲醇之关键在于压力

	压力 (atm)	温度 (°C)	触媒
高压法	300~600	320~380	铬锌触媒
中压法	105~300	225~270	含铜锌铬铝触媒
低压法	40~60	200~300 含	铜锌触媒

2.2 甲醇合成工段工艺条件概述

2.2.1 合成反应温度的选择

甲醇反应的合成是可逆的放热反应，因此，控制温度是非常重要的因素。下降温度有利于平衡，但不利于反应速率。假如将反应温度和平衡浓度绘制成一组曲线，然后将反应温度相对于反应速率，反应温度也是色谱柱总热平衡的首要目标。当合成塔中的温度稳守时，在该温度下合成甲醇的反应热与气流带走的热量平衡。为了坚持这种平衡，反应温度有必要与压力，空速，进料气体的组成等有关^[1]。随着催化剂老化，转化率逐步下降，反应开释的热量逐步削减。为了坚持热量平衡，不改变空速，削减热量的去除，即添加反应温度以进步转化率。

2.2.2 合成反应压力的选择

添加压力有利于组成甲醇的化学平衡，并且还有助于提高反应速率并添加每单位时间的甲醇产量。然而，组成压力不仅仅由一个因素决议。它与所挑选的催化剂，温度，空速和烃比有关。此外，甲醇的平衡浓度不会给设备制造，工艺管理和压力操作带来困难，这不仅添加了建造出资，而且添加了生产中的能源消耗。

3 甲醇精馏工段

3.1 甲醇精馏工段概述

由于联醇生产选用的以铜为主体的催化剂，又在低于 $32 \times 106 \text{ Pa}$ 的压力下进行反应，所以产品粗甲醇有如下特点：①还原性物质；②溶解性杂质；③无机杂质；④电解质及水

3.2 甲醇精馏工段工艺流程

粗甲醇由粗甲醇槽用泵抽出，经预塔入换热器与塔底加热蒸汽冷凝水换热，是粗甲醇温度提到 70°C 左右，约在高度为三分之二的位置进入预塔。由于塔内粗甲醇 pH 值保持在 8 左右，在碱性溶液中随粗甲醇带来的少量有机胺分解，与二甲醚、醛、酮及少量的烷烃都被排出塔外。

4 合成工段的主要设备

4.1 甲醇合成塔

4.1.1 工艺要求及结构特点

①甲醇组成是放热反应，需求接连除去反应过程中开释的热量以保持所需的反应温度；②甲醇组成可在催化剂存鄙人进行。组成塔的生产能力与催化剂装料量成比例，应充分利用组成塔的体积，并参加催化剂以提高生产能力。组成塔的内部结构使得一切催化剂都挨近抱负的温度分布曲线^[2]；③高空速能够完成高产量，而且需求使组成塔中的流体阻力最小化。气体将不可避免地经过催化床产生压降，催化床筐应该能够接受战胜阻力产生的压力差；④肼的组成压力使得组成塔壳有必要接受这种压力。高压气瓶有必要符合国家有关压力容量规定的要求；⑤甲醇催化剂常常更换，甲醇组成塔结构有必要易于拆开，催化剂易于操作，结构简单，紧凑，密封可靠；⑥为避免氢气，一氧化碳，甲醇，有机酸和碳

基化合物在高温下腐蚀设备，应选用耐氢腐蚀的优质钢材；⑦易于操作操控和调整。当催化剂被加热时，有必要有加热设备，催化剂床应具有温度测量设备和冷却气体以及热气体调理次级管线。

4.1.2 设备构造

甲醇合成塔具有许多结构类型。现在，最常见的冷壁并联三壳内部热交换合成塔用于生产氨气。

4.1.2.1 高压外筒

甲醇合成塔的高压外筒按其制作方法可分为单层卷焊、层板包扎、扁平钢带倾角错绕、槽型绕带、热套式与绕板式等多种，一般常用的是前三种：①单层卷焊式；②层板包扎式；③扁平钢带倾角错绕。这中高压外筒是在内筒外面以一定预应力与径向断面成 $26\sim 31^\circ$ 的倾角交错缠绕扁平钢带制成。

4.1.2.2 催化剂筐

催化剂筐是合成塔的中心组分。甲醇合成反应热量大约是氨合成的 2 倍，因此甲醇合成塔催化剂筐内冷管的比传热面要比氨合成塔大，通常采用的冷管比传热面为 $20\sim 25 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 催化剂。

4.1.2.3 电加热器

电加热器有两个作用：一是开工是作为催化剂升温还原的共热热源，二是当催化剂活性下降，反应热维持不了反应温度时，作为外供热源维持塔内热平衡。因此，电加热器必须满足如下要求：①电加热器功率应满足催化剂升温还原需要，能够在催化剂活性下降时维持反应温度；②有可靠密封，绝缘等电器性能；③气流通过电加热器时阻力减小；④适应寿命长，电热元件能耐所需的温度；⑤结构简单，制造，安装，使用，检修方便，耗用材料少。

4.1.2.4 热交换器

甲醇合成塔采用的内置式热交换器，是利用甲醇合成反应使进塔气体达到反应温度，以提高合成塔内催化剂的利用效率。

5 结论

在我国甲醇工业生产中，联醇生产能力和产量均占 2/3 以上，氨醇联产是我国甲醇工业的一大特色，其优势在于两种产品的合成过程及精制过程可以优势互补、简化过程并降低总体耗能，联醇生产状况和技术发展对我国甲醇工业举足轻重。该设计采用联醇生产方法生产 7 万 t 99.5% 精甲醇，设计选用制造原料气的原料为煤，通过燃料的气化，气体的脱硫，变换，脱碳及甲醇合成与精馏精制后制的精甲醇。

参考文献：

- [1] 张颖，郝东升. 化工设计 [M]. 呼和浩特：内蒙古大学出版社，2015(12).
- [2] 冯元琦. 甲醇生产操作问答 [M]. 北京：化学工业出版社，2017(5).
- [3] 刘光启. 化学化工物性数据手册 [M]. 北京：化学工业出版社，2012.