

# 热解尾气制液化天然气联产液氨工艺技术经济性研究

陈 祥 焦成名 (伊吾氢能环保科技有限公司, 新疆 哈密 839300)

**摘 要:** 低阶煤占我国煤炭总量的一半以上, 作为低阶煤清洁分质利用的最好方式, 热解提质技术逐渐成为我国煤化工行业的研发重点和创新方向。通过中低温热解, 煤在隔绝空气或缺氧条件下加热到  $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ , 可分解为气体 (热解煤气)、液体 (煤焦油) 煤焦油和固体 (半焦)。热解煤气是在热解过程中产生的一种副产品, 它主要由一系列的可燃气体、氮气组成, 包括一氧化碳、氢气、甲烷等, 通过一系列工艺组合生产合格的 LNG 和液氨产品产生较好的经济效益。

**关键词:** 煤气净化; 变换; 甲烷化; 深冷; 合成; 经济性

## 0 引言

近几年石油制品价格不断上涨, 并且随着环保和资源利用的重要性日益凸显, 热解煤气综合资源化利用势在必行。目前前热解装置生产大多采用内燃式直立炉, 其尾气中氮气、甲烷、氢气含量高大部分热解生产企业用于发电或提氢, 多余部分多用于火炬放空燃烧。

开发利用高附加值的化工原材料是热解煤气未来的发展方向, 并结合国内行业先进的技术 & 经验制定本项目的生产工艺和流程, 本项目设计采用热解煤气中的一氧化碳、甲烷、氮气、氢气等可通过煤气净化、深冷分离、合成等工艺组合生产符合国家能源标准的 LNG 和化工原材料液氨, 较好的实现了资源的综合利用和就地转化、节能减排。

## 1 工艺特点

### 1.1 煤气净化

由于热解煤气中杂质多, 组分十分复杂利用该气体生产处合格的净化气制取 LNG 和合成氨非常关键; 气体中的饱和烃、焦油、苯、萘等组分很难再常温下脱出, 本工艺采用组合工艺进行净化处理; 热解来的煤气首先经过横管冷将煤气中的水分、焦油通过冷凝的方式进行脱除, 后经过电捕焦油器进行捕捉脱出大部分的焦油, 通过洗氨流程脱出煤气中大部分的氨, 最后经过 TSA 变温吸附工艺常温吸附煤气中焦油、萘、苯, 高温脱附杂质从而达到煤气净化的目的。

### 1.2 变换脱硫

煤气中  $\text{H}_2$  含量少  $\text{N}_2$  含量较大, 为了使合成装置形成合适的氢 / 氮比煤气要经过变换系统, 一氧化碳变换的目的是通过变换反应将荒煤气中的 CO 转变为  $\text{H}_2$ , 以尽可能多的获得所需的  $\text{H}_2$ 。变换系统为防止变换催化剂的中毒在气体进入变换炉前设置了预变换

炉, 选择合适的脱毒、防焦油结焦类催化剂很关键, 项目开车后可有效减少蒸汽用量和延长装置运行周期; 脱硫是在变换后采用湿法氧化法, 控制变化气出口  $\text{H}_2\text{S}$  含量在  $10\text{mg}/\text{Nm}^3$  以下同时副产硫膏。同时本项目选用 Co-Mo 耐硫宽温催化剂可适用于原料气中硫含量较高的变换气, 对原料气中硫只有最低要求, 无上限, 因此使后序的净化流程更为简单。Co-Mo 耐硫催化剂起活温度较低, 一般宽温变换催化剂起活温度为  $200^{\circ}\text{C}$ , 最高温度可耐  $480^{\circ}\text{C}$ , 合理使用耐硫变换催化剂可有效控制变换反应, 降低变换炉的床层热点温度。

### 1.3 脱碳

本项目采用 MDEA (N-甲基二乙醇胺  $\text{CH}_3\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ) 进行原料气中  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  脱硫脱碳工艺, 采用一段吸收两段再生, 低压饱和蒸汽供热工艺节省设备投资, 且反应热小解析温度低, 开车后脱碳的  $\text{CO}_2$  含量小于 50ppm,  $\text{H}_2\text{S}$  含量小于 5ppm 满足甲烷化脱硫要求。

### 1.4 氨合成工艺

本项目采用国内先进的合成塔工艺, 具有投资费用低、反应热利用率高, 氨净值高等特点; 氨合成塔三段绝热型结构, 外筒采用热壁塔, 简化了工艺流程, 同时采取一部分工艺气从合成塔的底部进入, 沿合成塔外筒与内件的环隙上升, 以此冷却塔壁, 使塔壁温度低于  $260^{\circ}\text{C}$ , 减少合成塔外筒的投资费用。这种合成工艺具有阻力低、净值高、副产蒸汽量大、操控维修方便的优点。

## 2 工艺流程简述

### 2.1 煤气净化

进入界区的焦炉煤气 (温度约  $65^{\circ}\text{C}$ , 压力约  $0.004\text{MPaG}$ ; ), 首先进入横管冷却器, 采用循环冷

却水（非低温水）先将气体温度降至约 40℃，大量饱和和水被同时冷凝下来，一部分焦油重组分也凝析出来。

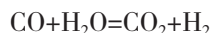
经过横管冷却后的焦炉煤气进入湿式气柜，在气柜中煤气经过短暂停留，液滴、灰尘得以沉降，煤气组分也混合均匀，同时以稳定的压力和流量进入压缩设备。

经过气柜稳定的原料气含有较多的焦油，需进入电捕焦油器除去焦油，电捕焦之后原料气的温度 40℃，压力为 0.002MPaG，经过电捕焦的原料气进入螺杆压缩机增压到 0.6MPaG，温度升至 90℃后进入水洗氨进行洗氨冷却。

进入水洗氨的原料气从洗氨塔底部进入，利用水洗去大部分氨杂质并冷却。生产过程中场所的含煤焦油污水通过管道输送至界区外污水处理站处理。

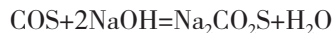
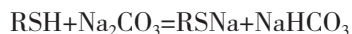
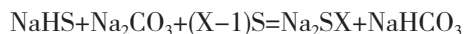
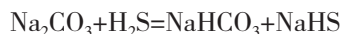
洗氨后的原料气进入 TSA 工序，该工段除油脱萘吸附塔、再生气加热器、再生气冷却器、再生气分离器和蒸汽凝液分离器组成，除去其中的焦油、萘、粉尘等杂质。脱除了大部分焦油和少量萘的焦炉煤气进入下游变换单元，吸附饱和完成后即转入如下再生过程。

自 TSA 净化的净化气压力为 0.5MPaG，经净化气压缩机一级增压至 1.2MPaG，进行脱氧、脱氯。脱氧、脱氯之后的变换气进入增湿器再利用中压蒸汽和除氧水增湿后进入变换炉进行变换反应，使变换气中的 CO 转化为 H<sub>2</sub>。然后分为两股进入两个系列进行耐硫变换。耐硫变换的反应方程式如下：



耐硫变换主要将原料气中的 CO 通过反应转化成 H<sub>2</sub>，提高煤气中的 H<sub>2</sub> 含量。

出口的变换气进入二级脱硫塔（210100-T-201）进行 PDS 脱硫。PDS 脱硫的反应方程式如下：

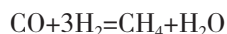
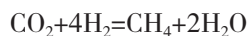


变换气先进入脱硫塔进行脱硫，脱硫后的变脱气进入二级脱硫气液分离器分液。二级脱硫气液分离器（210100-V-204）分出的液体进入再生槽进行富液再生。再生后的脱硫贫液进入二级贫液槽后，分别通过贫液泵送入二级脱硫塔顶部进行循环脱硫。再生槽再生出的硫进入硫泡沫槽通过硫泡沫泵送至板框压滤机。脱硫后的变脱气进入洗氨塔脱氨。洗氨塔依然采用下进上出的方式进行洗氨，洗氨塔顶设置持续的除

盐水补水，洗氨后的洗氨水从塔底分出后，进行内循环，洗氨后的变脱气氨含量，硫化氢含量，经净化气压缩机二级压缩至 3.10MPaG 后送入 MEDA 脱硫脱碳单元。

通过原料气分离器分离除去游离水后从吸收塔下部进入，自下而上通过吸收塔；完全再生后的胺溶液（贫液）从吸收塔上部进入，自上而下通过吸收塔；逆向流动的胺溶液和变换气在吸收塔内充分接触，变换气中的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 被吸收进入液相，未被吸收的其他组份从吸收塔顶部引出，进入净化气分离器与净化气过滤器后，净化气离开脱碳单元进入甲烷化单元。

脱碳原料气依次经过换热到约 350℃左右后进入有机硫加氢转化器，使脱碳原料气中大部分有机硫转化为无机硫、有机氯转为无机氯，经过加氢转化后的原料气进入氧化锌精脱硫槽，使用中温氧化锌和脱氯剂将大部分硫氯脱除。脱除硫及氯后的原料气中含硫量小于 0.1ppm、含氯量小于 1.0mg/Nm<sup>3</sup> 可满足甲烷化单元需求。经过精脱硫的原料气中含有的碳可通过甲烷化反应去除，其化学反应式如下：



甲烷化后的原料气经过脱水脱苯塔吸附后使其中水含量降为 1ppm 以下，粗苯含量小于 5mg/Nm<sup>3</sup>，以满足下游深冷分离工序的需求。操作过程 2 塔吸附 2 塔再生。吸附饱和的脱水脱苯塔经再生气再生后重新用于吸附工况，吸附工况与再生工况交替使用。

## 2.2 深冷分离

原料气中可能含有微量的汞，金属汞会使铝材质加快腐蚀进度，造成金属脆化。为保护铝设备避免腐蚀，必须进行脱除。原料气之下而上通过脱汞塔脱除原料气中的微量汞后进入粉尘过滤器防止固体杂质进入液化分离冷箱。

脱汞后的原料气进入冷箱通过主换热器降温至 -155℃后进入提氢分离器、进入甲烷精馏塔、液氮洗涤塔分离出合格的合成气，合成气通过主换热器复温至 34.8℃后送出界区，甲烷化精馏塔经冷剂冷却后产出 -162℃甲烷送往 LNG 储罐。

冷箱采用混合工质制冷系统中的制冷剂主要由氮气、甲烷、乙烯、丙烷、异戊烷等物质按照一定比例混合而成。混合工质压力约 0.23MPa(G)，经过离心压缩机压缩 2.52MPa(G) 左右，为装置提供冷量。

循环氮气制冷循环工序，由于甲烷精馏塔塔顶冷凝器和液氮洗涤塔需要低温液氮，需要采用氮气循环

制冷系统为其提供必要的冷量。

### 2.3 液氨合成

本装置流程按功能可划分为预热、反应、余热回收、冷却分离四个连续循环的单元。

来自合成气压缩机出口的合成气经总管分为二路,分别是: a. 入塔气总线——合成气压缩机出口至热交换器冷气入口,经换热至 175℃,进入氨合成塔; b. 热交换器冷气旁路——合成气压缩机出口至热交换器冷气出口,用以调节入塔气总线进氨合成塔温度。

经热交换器加热后的入塔气约 175℃,分为三股,分别是:

①氨合成塔零米副线——用以调节进氨合成塔 1# 催化床入口温度至 350℃ ~ 370℃,以适应氨合成塔不同的操作工况。

②氨合成塔上层间换热器冷却气——用以调节进氨合成塔 2# 催化床入口温度至 380℃ ~ 400℃,以适应氨合成塔不同的操作工况。

③氨合成塔下层间换热器冷却气——用以调节进氨合成塔 3# 催化床入口温度至 380℃ ~ 400℃,以适应氨合成塔不同的操作工况。

反应后的气体经氨合成塔下部进入废热锅炉副产 1.18MPaG 饱和蒸汽并送入蒸汽管网,再进入热交换器管程,用以加热壳程的入塔气体

合成器经热交和冷交换热器,降温至 27℃ ~ 30℃,再依次进入一级氨冷器冷至、二级氨冷器冷至 -8℃,进入氨分离器分离液氨,分氨后的气体进入冷交换器壳程回收冷量后,进入合成气压缩机循环段进行下一轮循环。氨分离器分离出的液氨,减压至 2.55MPaG,送入液氨闪蒸槽,闪蒸气返回至合成气压缩机回用(或去火炬),闪蒸槽出口 2.55MPaG 的液氨,与冷冻液氨换热至 20℃,同时减压至 1.8MPaG 后做为产品液氨送出界区。

### 3 主要产品指标

本项目产品主要为液氨及 LNG,主要产品的指标如下。

①本项目液氨产品达到《液体无水氨》GB/T536-2017 一级品液氨标准。

②本项目生产的 LNG 产品规格满足液化天然气(GB/T38753-2020)常规类要求

### 4 经济效益及社会效益

改项目利用热解尾气生产 LNG 和液氨属于废气利用项目。结合项目特点设计中采用国内氮肥行业先进的工艺技术及有关节能措施,变换工艺采用全低温耐

硫变换,简化了脱硫脱碳工艺减低装置能耗节约用地。该项目的设计使热解尾气达到最大限度的利用,气体中的有效成分利用率高。与现有的热解生产装置气体利用价值相比,本项目利用了热值较低的氢气、CO 气及无热值利用价值的氮气从而生产高附加值的 LNG 和液氨产品。

与以煤为原料的天然气装置和液氨装置相比,无论是投资、占地、消耗均有较大幅度的减低。首先原料为利用热解尾气属于废气利用,节省了大量的原料煤。该项目省去了造气、废水、煤气脱硫(低温甲醇洗)装置、变压吸附装置等采用制冷精馏塔在生产 LNG 的同时将调节合适的氨合成气,氢气、氮气利用率高。

2024 年,国际环境复杂严峻,国内经济有新情况新问题,国家加强逆周期调节,经济稳中有进。能源行业作为国民经济基础产业与国家安全命脉,天然气市场供需形势宽松且两旺,多项指标创历史新高,该项目的实施将为本地区的经济发展及公司创造更大的效益。

氨(NH<sub>3</sub>)是一种天然存在的化合物,是一种重要的化工原料,可用于制造氨水、硝酸、胺类、铵盐、纯碱、氮肥、制冷剂,应用广泛。氨在常温常压下是气体,具有强烈的刺激味、有毒,和空气按一定比例混合时易燃、易爆。因此,液氨为工业上氨气的主要储存形式。液氨产业链上游主要为原材料及储运设备的制造,其中原材料包括煤炭、天然气、焦炉气等,储运设备包括液氨储罐、液氨管道等;中游是液氨生产商;下游是液氨的应用领域,包括农业领域、工业领域和新能源领域。由于近年来化肥效能的进一步提升,未来农业用氨需求将逐步下降;而随着氨能在新能源领域的应用逐步扩展,未来新能源用氨需求持续上升。据此,前瞻预计 2024-2029 年液氨市场需求将以 3.5% 的年均增长率增长,2029 年需求量达到 7518 万吨。此外,长期来看,随着绿氨技术的突破和氨能在新能源领域的应用逐步扩展、实现商业化,液氨的长期趋势是需求大幅上升。

综上所述,本项目的建设符合国家能源发展战略和国家产业政策,符合当地相关产业规划和区域规划,具有显著的经济效益和社会效益。同时本项目采用先进、成熟、可靠的 LNG、液氨生产工艺,提高了煤炭资源的综合利用率;安全、卫生、环保等各项措施完善,符合国家标准和节能减排的要求,是一个循环经济、环境友好型项目。