

合成氨厂提氢尾气提纯液化天然气技术应用

杨兵^{1,2}, 崔长春², 韩云亭²

(1. 河北工程大学信息与电气工程学院, 河北邯郸 056038;

2. 山东晋煤明水化工集团有限公司, 山东章丘 250200)

摘要:针对目前合成氨厂生产过程中存在的问题,利用低温制冷液化提纯技术,从提氢后尾气中提纯天然气,给出了具体方案和工艺流程,并进行了投资及经济效益预算。该工艺大大提高了提氢尾气的综合利用,经济效益显著,同时减少了环境污染。

关键词:合成氨;液态天然气;压缩机;绝热

中图分类号:TQ440

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2012)01-0073-03

Application of purifying technology of LNG from tail gas of hydrogen extraction process in synthetic ammonia plant

YANG Bing^{1,2}, CUI Chang-chun², HAN Yun-ting²

(1. Information and Electrical Engineering College, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China;

2. Shandong Mingshui Group Co., Ltd., Zhangqiu 250200, China)

Abstract: Based on the problems during the production of ammonia at present, natural gas purification and liquefaction from tail gas of hydrogen extraction process can be finished by cryogenic refrigeration technology. Specific design and process is given. The budget of investment and economic benefit are carried out. The results show that the technology can greatly improve the comprehensive utilization of tail gas of hydrogen extraction process, have significant economic benefits and reduce environmental pollution.

Key words: synthetic ammonia; LNG; compressor; adiabatic

目前液化天然气(LNG)作为清洁能源在我国正在加速应用及推广。LNG作为可持续发展清洁能源,具有明显的环境效益及社会效益,以LNG取代燃油后可以减少90%的二氧化硫排放和80%的氮氧化物排放,环境效益十分明显,是汽车的优质代用燃料。近年来,在汽车燃料方面逐步用LNG或天然气代替燃油,已被世界许多国家重视和推广。使用LNG高效、经济,在发电中,天然气的热能利用率可达55%,高于燃油和煤,尤其是对调峰电厂而言,天然气取代燃油的优势非常明显。一些能源消耗很大的企业往往距城市或天然气管道很远,或者根本得不到管道输送的天然气,这种情况下LNG的优势更明显^[1-2]。最典型的是陶瓷厂,使用LNG可以使产品档次提高,成本下降。随着社会的发展、科技的进步以及人类对环境保护意识的增强,近年来,LNG作为清洁能源备受关注,天然气燃烧后产生的二氧化碳和氮氧化物仅为煤的50%和20%,污染为液化石油气的1/4,煤的1/800。随着居民生活水平的提高,中小城镇居民更希望能用洁净的能源,由于管道铺设投资费用大,LNG气化站具有比管道气更好的经济性,在中小城镇可采用LNG气化站作为气源供居民使用,此外还可用于商业、事业单位的生活以及用户的采暖等。总之,LNG对调剂国家天然气供应

起着巨大的作用,可以解决国家能源的短缺,使没有气源的地区和距离气源远的地区供气得到保证,对有气源的地区则可以起到调峰及补充的作用,不仅使天然气来源多元化,而且有很大的经济价值和社会价值。

1 问题提出

煤制合成氨的化肥企业里,在生产过程中产生一些甲烷,随合成塔放空空气放出,通过膜提氢装置后,作为尾气被送到锅炉燃掉,利用率较低。尾气中的甲烷能够通过低温分离技术从中提取出来作为LNG产品,通过LNG罐车或绝热低温罐供给市场,尾气中的氢气回收至气柜,经济效益会明显增加,同时也减少了环境污染。

2 状况分析

经对山东晋煤某化工集团有限公司实地考察,合成弛放气高压提氢尾气氢体积分数在33%左右,甲烷体积分数在33%左右,气量约2000 m³/h;低压提氢尾气氢体积分数在20%左右,甲烷体积分数在45%左右,其余大部分是氮气,气量约1500 m³/h。通过考察,合成提氢后弛放气成分完全满足提纯天然气项目的要求。如果利用低温分离技术把

提氢尾气中的甲烷提出来作为天然气产品,经济效益将会比较可观。

3 LNG 分离原理

甲烷的临界温度为 190.58 K (−82.57℃), 临界压力为 4.604 MPa。至少要在 −82.57℃ 以下, 并增加其压力到 4.604 MPa 才能液化。在常压下, 甲烷的液化温度是 −161.5℃, 因此甲烷的液化只有在低温环境下才能实现。而提氢尾气中的其他气体在常压下的液化温度分别是氢气 −252.6℃、氮气 −195.8℃、氩气 −185.87℃, 液化温度最高的氩气与甲烷的液化温度也存在 20℃ 多的温差, 因此提氢尾气在低温环境下甲烷最先液化^[3-7]。通过精馏的手段, 可以将其分离出来。

4 制冷回收工艺

4.1 方案一

提氢尾气提纯天然气工艺主要分为液化和分离 2 个部分。系统的冷量由一个氮气循环闭式制冷系统来提供。循环气经压缩机升压, 通过膨胀机膨胀对外做工制造冷量, 在换热器中与原料气(富含甲烷的提氢尾气)进行换热, 复温后的循环气经低压缓冲罐进入压缩机, 完成一次制冷循环。原料气在换热器中获得冷量温度逐步降低而液化, 形成混合液体, 之后进入精馏塔。在塔内, 其液体自上向下流, 气体自下向上流, 塔底的低沸点液体通过精馏塔内蒸发器变成气态, 塔顶的高沸点气体通过精馏塔内冷凝器变成液态形成精馏。最终塔底形成纯度 99% 以上的液态甲烷, 塔顶引出残余尾气, 其甲烷体积含量小于 1%, 经过换热器复热后送回气柜。根据用户对产品甲烷状态要求不同, 系统所消耗的能量也有较大差别。

如果所需为液态甲烷(LNG), 能耗相对较大; 如果所需为气态甲烷, 可将塔底产出的液态甲烷通过换热器复热, 为原料气提供部分冷量, 从而降低系统能耗。由于有外加循环制冷提供较多的冷量, 所以通过液化分离流程的回收率比较高, 一般情况下塔顶尾气中的甲烷体积含量低于 2%。

以 3 000 m³/h 膜提氢尾气为例, 具体数据见表 1~表 3。

表 1 原料气组分 %

组成	H ₂	N ₂	CH ₄	Ar
体积分数	28	36	35	1

表 2 各物料参数

项目	提氢尾气	LNG	精馏尾气
流量/m ³ ·h ⁻¹	3000	1000	2000
压力/MPa	5.0	0.4	0.03
温度/℃	35	140	32

表 3 物料平衡(体积分数) %

组成	提氢尾气	LNG	精馏尾气
CH ₄	35	98.6	2
H ₂	28	0	42
N ₂	36	0	54.6
Ar	1	0.2	1.4
CO	0	3 × 10 ⁻⁶	—
C ₂ H ₆	0	1.2	0

4.2 方案二

具有较高压力的提氢尾气体进入换热器, 温度逐步降低, 调压后进入精馏塔。低温的原料气在精馏塔中进行热、质交换, 低沸点物质以气态向塔顶运动, 高沸点液态物质向塔底运行, 最终从塔底抽出合格的 LNG(液体甲烷), 直接经过冷换热器过冷后 0.5 MPa 送出冷箱充入低温天然气液体储槽外销。从塔顶抽出含有甲烷的氩气、一氧化碳、氢气及氮气等气体混合物复热后膨胀制冷, 提供液化分离冷源。

以 3 000 m³/h 膜提氢尾气为例, 具体数据见表 1、表 4、表 5。

表 4 各物料参数

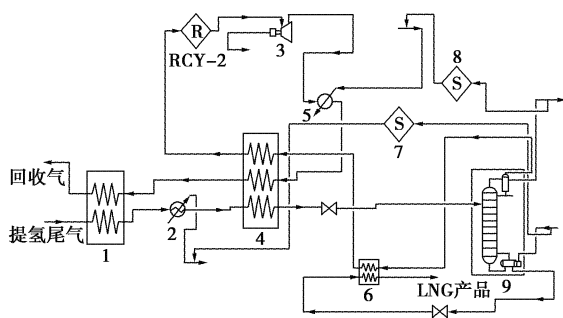
项目	提氢尾气	LNG	精馏尾气
流量/m ³ ·h ⁻¹	3000	340	2660
压力/MPa	5.0	0.4	0.03
温度/℃	35	−140	32

表 5 物料平衡(体积分数) %

组成	提氢尾气	LNG	精馏尾气
CH ₄	35	98.6	26.7
H ₂	28	0	31.6
N ₂	36	0	40.6
Ar	1	0.2	1.1
CO	0	3 × 10 ⁻⁶	—
C ₂ H ₆	0	1.2	0

5 工艺流程选择

根据公司的实际生产情况, 选择了方案二生产工艺, 工艺流程图见图 1。



1,4,6—换热器;2,5—自调节阀;3—过滤器;
7,8—电气中转器;9—精馏塔

图1 方案二工艺流程图

本方案优点在于:

(1)只注重塔底液化天然气的纯度及产量,不在乎塔顶混合其中的甲烷含量,这样虽然降低了甲烷回收率,但可以做到无附加动力回收甲烷,几乎不再需要动力就可实现。

(2)塔顶的气体中残存的甲烷及氢气可继续为吹风气锅炉提供热源,只是热值有所降低,但完全满足现有合成氨厂吹风气锅炉正常运行的生产工艺要求,确保了目前合成氨厂工艺不需大的改动,减少了投资,提高了提氢尾气综合利用的经济效益。

(3)采用液体 LNG 的流程,可代替冷箱外的天然气压缩机,大大降低了能耗(原来气体压缩机 100 kW)。

6 膜提氢尾气回收 LNG 投资及经济效益

6.1 投资情况

本项目总投资金额为 485 万元。具体情况如表 6。

表 6 主要设备及价格估算表

名称	数量/套	参考价格/万元	备注
冷箱	1	380	含膨胀机系统
干燥脱水装置	1	65	切换式干燥器等
液体储存系统	1	40	20 m ³ 储槽 2 台
仪电控系统	1		用户自备
公用工程	1		循环水、仪表气用户自备

6.2 经济效益

以下为以 LNG 产品形式出售。

设备折旧按 10 a 计,提纯 1 m³ 天然气成本在 0.17 元左右,弛放气成本 0.40 元/m³;提纯 1 m³ 天然气耗弛放气 3.5 m³,计 1.39 元;返氢 0.875 m³,计 -1.05 元。岗位定员 20 人,四班三倒,人均 3.6 万元/a,人工费成本 0.25 元/m³;制造及其他费用 0.48 元/m³;共计 1.24 元/m³。目前液态天然气价格在 4 元/m³,承税后为 3.41 元/m³,净利润为 2.17 元/m³。

每年按 300 d 运行计算,毛利润为 504.6 万元。

此种方案既满足了现有合成氨厂生产工艺的要求,又能提出部分天然气,对拓宽集团产品结构,增加集团竞争优势方面效益明显。

7 结语

目前,本工艺技术已在山东晋煤某化工集团有限公司得到成功应用,系统自投运以来运行稳定、可靠,产品质量稳定,完全满足天然气液化气站及用户的要求,大大提高了提氢尾气综合利用的经济效益,得到了用户的好评。

参考文献

- [1] Collee Taylor Sen, Global LNG Industry Expanding Meet Heightened Gas Demand Projections[J]. Oil & Gas Journal, 2002, 8(12): 56-64.
- [2] 姜承. 世界 LNG 市场贸易现状与发展趋势[J]. 当代石油石化, 2002, 10(7): 75-78
- [3] 焦琳, 王恒, 段常贵, 等. LNG 气化站冷能利用方式的探讨[J]. 煤气与热力, 2007, 27(1): 21-23.
- [4] 吴集迎, 马益民, 陈仕清. LNG 冷能用于冷库的系统设计及分析[J]. 集美大学学报: 自然科学版, 2010, 15(1): 45-47.
- [5] 高文学, 王启, 项友谦. LNG 冷能利用技术的研究现状及展望[J]. 煤气与热力, 2007, 27(9): 15-21.
- [6] 张树龙, 焦琳, 李秀娟, 等. 利用 LNG 气化站冷能的冷库系统研究[J]. 煤气与热力, 2007, 27(12): 15-17.
- [7] 李静, 李志红, 华贲. LNG 冷能利用现状及发展前景[J]. 天然气工业, 2005, 25(5): 103-105. ■

《现代化工》编委会副主任谭天伟教授当选中国工程院院士

中国工程院于 2011 年 12 月 8 日公布了 2011 年院士增选结果,中国工程院 9 个学部共选举产生 54 名新院士,院士总数达到 783 人。《现代化工》编委会副主任、北京化工大学谭天伟教授当选化工、冶金与材料工程学部院士。谭天伟院士长期致力于工业生物技术领域研究,包括生物基化学品、生物能源和生物材料。作为项目负责人先后承

担了国家“863”、国家“九五”、“十五”攻关项目 5 项,国家自然科学基金重点和面上项目 6 项。“发酵法生产维生素 D₂”、“光转化麦角固醇合成维生素 D₂”、“利用废菌丝体生产壳聚糖和氨基葡萄糖”、“利用微生物发酵生产透明质酸”、“生物法生产壳聚糖及聚天门冬氨酸”等生产技术先后实现产业化,并产生巨大的经济效益。