

合成氨回路中降低惰性气体含量的措施

鲁玉莹*, 李庆勋, 刘晓彤, 王林, 刘克峰, 孔繁华

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206)

摘要:分析了现有合成氨回路惰性气体浓度增加的可能原因,介绍了深冷分离、变压吸附、膜分离法3种合成氨弛放气回收氢降低惰性组分含量的技术,并进行了对比分析。对于大型合成氨厂,可以在氨合成之前采用深冷净化装置或变压吸附装置净化原料气,以降低原料气中惰性组分的含量;对于小型合成氨厂,可以考虑从弛放气提氢方面入手。

关键词:合成氨;惰性气体;氢回收

中图分类号:TQ072

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)08-0166-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.040

Countermeasures of reducing inert gas content in synthetic ammonia loop

LU Yu-ying*, LI Qing-xun, LIU Xiao-tong, WANG Lin, LIU Ke-feng, KONG Fan-hua

(Petrochemical Research Institute, CNPC, Beijing 102206, China)

Abstract: The possible reasons for the increased inert gas content in the existing ammonia synthesis loop are analyzed. Three kinds of methods for reduction of inert gas content and recovery of hydrogen, including cryogenic separation, pressure swing adsorption (PSA) and membrane separation technology, are introduced and compared. For a large-scale synthetic ammonia plant, feed gas could be purified before ammonia synthesis by using cryogenic separation or PSA to decrease the concentration of inert gas. For a small-scale synthetic ammonia plant, recovering hydrogen from purge gas might be a breakthrough point.

Key words: synthetic ammonia; inert gas; hydrogen recovery

我国煤炭资源丰富,煤是我国制氨的主要原料。在以煤为原料的中小型化肥厂的合成氨生产中, N_2 来自空气,将带入一定比例的稀有气体,而制氢工艺和合成气净化工艺过程会带入一定量的 CH_4 。因此氨合成工段,除新鲜原料气 N_2 、 H_2 外,还含有少量的 CH_4 、Ar等惰性气体。由于惰性气体不参与化学反应,因而在氨合成回路中逐渐积累,造成循环气中惰性气体含量增高。惰性气体的存在对化学反应是不利的。工业生产中,往往采取排放一部分循环气的方法,以维持合成氨回路中一定的惰性气体浓度。但是集中排放会损失高压有效氢气、氮气和产品氨,惰性气体循环积累则消耗循环压缩功,多消耗能量。因此需要采取一些措施降低合成氨回路中惰性组分的浓度。

本文中分析了现有合成氨装置运行过程中惰性气体浓度增加的原因,并综述了当前解决惰性气体浓度高的一些措施。

1 合成氨厂原料气除惰性组分

带有空分设备的大型合成氨厂,可实现 H_2 、 N_2 、 O_2 、Ar等气体的分离。空分制氧纯度(文中气体纯度、含量均指体积分数)达到95%,空气中所含Ar的80%~90%可随 O_2 一起出来。含Ar的氧气流送到气体发生器,经转化变换,除去 CO_2 ,最后进入

氨洗装置。在氨洗装置里,Ar随CO和 CH_4 被清洗下来,这样就成为尾气馏分送到分离设备。选用该技术时需要考虑液氮的来源,通常与设有空气分离装置的重油部分气化、烟煤加压气化制备合成气的工艺技术结合使用,以获得充足的液氮。

林德公司利用氮气膨胀,通过中压氮气循环工艺,进行氢气、氮气和氩气分馏。选择煤或渣油用作氮气生产的原料时,一般在低温甲醇洗工艺下游安排液氮洗。液氮洗的主要功能是脱除粗氢中的CO、Ar以及 CH_4 等残留杂质,将氢氮化学计量比例调整到1:3。

布朗合成氨生产技术^[1]以天然气为主要原料,采用甲烷化脱除CO和 CO_2 ,因此在甲烷化之后,合成气压缩机之前增设了冷箱装置,降低惰性气含量,原料气经分子筛脱水、膨胀机制冷并通过2个高效换热器冷冻至 $-173\sim-176^\circ\text{C}$,最后经过精馏塔,除去其中过量的CO、 CH_4 和Ar等杂质,使氢氮比达到3:1。深冷净化可除去气体中99%的甲烷和65%的Ar,出冷箱合成气只含0.25%~0.30%的Ar。高纯度的合成气可提高合成率,减少放空量。

KBR公司的Purifier工艺在干燥器和合成气压缩机之间添加深冷净化器设备,该设备能够清除合成气中的所有甲烷和大部分惰性气体,并且能够精确地将氢氮比控制在3:1。同时合成回路的弛放气

直接通入深冷净化器上游,由净化器承担回收工作,因此该工艺流程不需要独立的弛放气回收装置,工艺流程简图如图1所示。

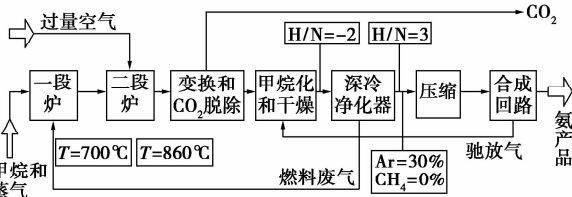


图1 KBR Purifier 工艺简图

上述对原料气进行净化以脱除 CH₄、Ar 等惰性组分的方法,其原理都是深冷分离。深冷分离是利用不同气体的露点差,选择在一定温度和压力下通过低温液化和精馏实现氨、氢气、甲烷及氩的分离。深冷分离法与重油部分氧化、煤的纯氧和富氧气化以及采用过量空气制气的工艺相匹配。

由于变压吸附分离 (PSA) 净化系统投资少、运营成本低,能耗优于传统的氮洗系统,美国堪萨斯州的科菲维尔资源氮肥公司 (Coffeyville Resources Nitrogen Fertilizers) 的合成氨装置成功使用了类似系统^[2]来净化氢气。经 PSA 净化后,氢气摩尔分数 >99.5%,其他杂质为 N₂、CH₄ 和 Ar,氢气回收率为 85%~90%。

殷文华等^[3]认为 1 套大型 PSA 制氢装置可以配套 30 万~100 万 t/a 的合成氨装置,1 套超大型的 PSA 制氢装置可以配套 100 万~200 万 t/a 的合成氨装置,通过 PSA 技术制得的氢纯度可达 99.99% 以上。与从空气中提取的高纯氮气配气后进入合成氨系统,整个循环系统中惰性气体的含量接近于零,可以节约大量惰性气体循环的压缩功。

2 合成氨弛放气回收氢降低惰性组分含量

合成氨回路中绝大部分惰性气体通过合成氨弛放气排出。在排放的高压循环混合气中,除惰性气体外,不可避免地排出占比高的有效 H₂、N₂ 和少量的 NH₃,表 1 为大庆石化化肥厂新鲜气和弛放气气体组成。为提高氨厂的经济效益,合成氨厂弛放气中的氢多被回收利用,增产氨产品。同时由表 1 中数据可知,弛放气中 Ar 和 CH₄ 含量已占相当高的比例,如果在 H₂ 回收技术方面有所改进,尽量降低从弛放气中提取的 H₂ 中惰性组分的含量,也可以降低合成氨系统中惰性组分的浓度。

表 1 大庆石化化肥厂新鲜气和弛放气组成与一般合成氨弛放气气体体积分数 %

组分	H ₂	N ₂	Ar	CH ₄	NH ₃
大庆化肥厂新鲜气	73.61	25.68	—	0.71	—
大庆化肥厂弛放气	69.20	18.78	3.73	6.94	1.35
一般弛放气	60~63	20~21	3~4	7~15	2~3

目前,国内外从弛放气中回收氢,并已经工业化的方法主要有以下 3 种,即深冷冷凝法、膜分离法、变压吸附法 (PSA 法)。这 3 种方法可回收合成氨弛放气中大部分氢,提高氢的利用率,是合成氨厂提高经济效益的有效方法。

2.1 深冷分离

利用氨厂弛放气中氢气和其他组分气体沸点相差甚大的特点,再利用合成氨弛放气的余压膨胀节流制取冷量,逐节冷凝,在分离器中分离出具有高沸点的氨、甲烷和大部分氩的冷凝液,从而在分离器顶部获得 85%~95% 纯度的氢。

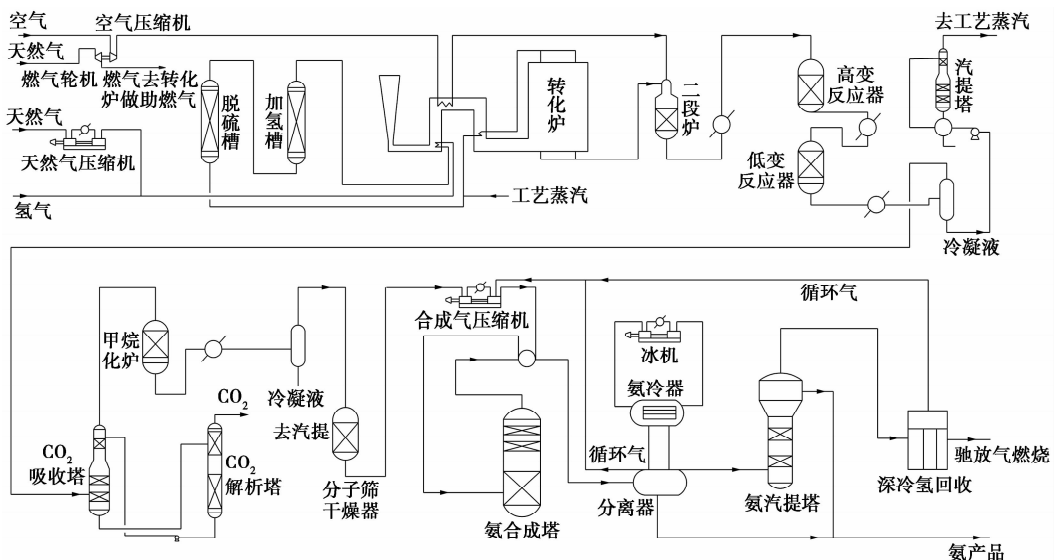


图2 ICI 的 MAV 节能工艺

英国 ICI 公司的 MAV 节能工艺中(图 2),氨合成采用低压法合成回路,合成压力降到 7~8 MPa,使用 ICI 新开发的高活性低压合成催化剂和低阻力的合成塔,大大降低了压缩机功率。合成氨弛放气采用与氨合成回路等压的深冷装置除去惰性气体,净化气返回循环机,废气送一段炉作燃料。

赵小红等^[4]利用低温冷冻法同时回收合成氨尾气中的氨和氢,利用该工艺能回收尾气中 99.9% 的氨和 99% 的氢气,还可根据情况调节氢气中氮的含量,使获得的氢气直接作为合成氨生产的原料使用。经过低温冷冻法处理后的尾气中氨含量小于 10^{-4} ;得到的氢气压力损失小;剩余的排放气体仍然具有较高的压力,能方便进一步对其中的 CH_4 和 Ar 进行回收。

杨巧玉^[5]通过混合冷剂和中压氮气双制冷,换热效率高,能耗低,以极小的能耗实现了甲烷与氩气的分离回收。通过设置 3 个精馏塔,富氢气的回收率高达 98.83%,富氮气的纯度高达 92.45%,LNG 的纯度达 99%,Ar 的纯度达 99.99%。

杨晓勤等^[6]认为,氢氮气和甲烷、氩气分离时,原则上是压力越高,液化温度越高,对分离越有利。但是,究竟选择在什么压力区间操作,取决于与合成氨主装置的综合配套,以能耗最低、投资最省为原则。通常选择压力在 1.0~5.0 MPa,液化温度在 $-175 \sim -130^\circ\text{C}$ 。在进行装置改造时,原有的 PSA 提氢、膜提氢装置因运行时间太长,提氢效果较差,因此采用深冷分离回收氢氮气,有效氢收率 $\geq 95\%$ 。

2.2 变压吸附

变压吸附的主要原理是利用吸附剂在不同压力作用下能够对氢气中的其他杂质成分进行剔除,因为每种气体的吸附容量值有差异,从而实现对氢气的回收利用,这种方法的氢气回收效率大概在 80% 以上,纯度高达 99%,且产品纯度对氢收率影响不大。常用的吸附剂有分子筛、活性炭、硅胶、活性氧化铝等。我国第一套 PSA 工业装置于 1982 年在上海吴淞化肥厂建成投产,用于从合成氨弛放气中回收氢气。20 世纪 70 年代初期,四川天一科技股份有限公司在国内率先进行 PSA 技术工业化应用的研究与探索,在 80 年代初期建成了第一套拥有自主知识产权的 PSA 装置,到目前为止已经在国内外推广了 1 600 多套 PSA 工业装置,其中制氢装置 1 000 多套,涵盖了绝大部分气源的净化、分离和提纯。

汤霞槐^[7]采用变压吸附装置提取氢气,装置选用的吸附剂是活性氧化铝和 5Å 分子筛,产品氢气纯度可高达 99%,回收率大于 80%,可直接返回压缩机三

段入口,不仅增加合成氨有效气量,还可适当增加弛放气量,使合成氨生产系统压力降低 1.5~2.0 MPa。

周胜明^[8]认为可以利用变压吸附技术从合成氨弛放气中回收氩:第一步,用分子筛变压吸附回收纯氢,再从解吸气中除去氢、氮、甲烷等组分,经进一步纯化可以得到纯氩。

2.3 膜分离法

膜分离法又称普里森法,主要是利用普里森分离器来分离氢气。普里森膜分离器外形与管壳式换热器相似,但里面是中空纤维管。膜分离的推动力是膜两侧的压力差,原料气体进入壳层,原料中各组分渗透率不同,较高渗透率的组分比如氢气渗透进管内,在膜的渗透侧富集。气体流经的中空纤维管越长,渗透进去的氢气越多,其他气体留在管外。但随着较多的气体渗透过膜,较低渗透性的组分相对增多,分离越难进行。因此,要求的氢气纯度越高则氢气收率越低。

KAAP 氨合成新工艺的核心是高效的合成氨钨基催化剂,可使反应在较低合成压力(7~9 MPa)下获得高的氨转化率(18%~22%),采用膜分离技术回收氢气。

李建广^[9]采用天邦膜技术国家工程研究有限责任公司膜分离技术回收合成氨弛放气中的氢气,回收的渗透气氢气含量在 88% 以上,弛放气氢气回收率达到了 94%,使合成氨系统的气体放空由间断式改为连续式,氨合成系统循环气中的惰性气体(CH_4 和 Ar)含量由 18% 降低到 13%,合成系统压力降低约 1.5 MPa。

韦卉^[10]采用中国科学院大连化学物理研究所研究和开发的膜分离系统,从合成氨弛放气中回收氢气,工艺流程如图 3 所示。原料气体经脱氨、水洗、加热后送入膜分离器,分离器组采用串联形式连接,每根分离器均可用阀门切断或接通,根据不同的处理量改变回收氢气的纯度和回收率。原料气经过膜分离后,其中 90% 以上氢气被分离出来,氢气纯度 $\geq 90\%$ 。

钟正宽等^[11]利用膜分离技术分离合成氨弛放气中的氢,所用的膜是由高分子材料聚砜制成的超滤膜,是一种多孔性半透膜,可选择性地透过某些分子。氢分离部分由高压氢分离器和低压氢分离器组成。所用普里森装置处理量为 $150 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,回收率可达 91.2%,氢的纯度可达 89.7%。

膜提氢装置大多在投产之初会取得良好的经济效益和环境效益,但随着膜分离氢回收装置运行时间增长,氢回收能力逐渐衰弱。

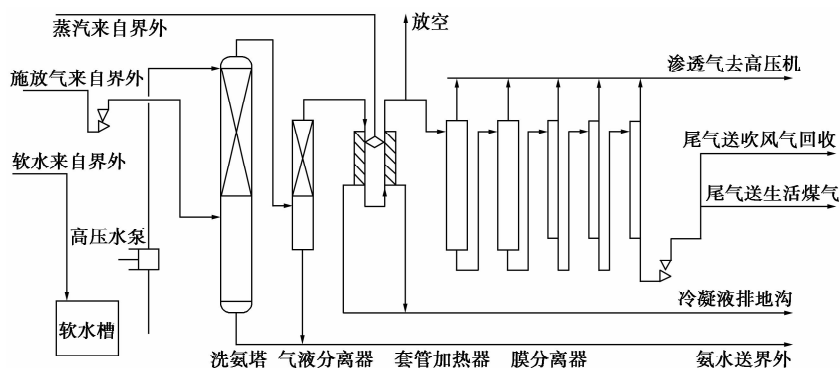


图3 膜分离氢回收工艺流程图

史保峰等^[12]在膜提氢装置运行4年,提氢效率降至74.3%时,分析了膜提氢装置提氢效率降低的原因,并对装置进行了改造。他们认为膜提氢装置效率降低的首要原因是分离膜老化,其次是弛放气中 CH_4 含量高,对膜中微孔有阻碍作用,最后是操作压力低于设计值,降低了分离效果,同时原料气流量波动大,对膜分离器产生较大冲击作用,造成分离器破坏。

3 总结

降低合成氨系统惰性气体组成主要有2个途径,一个是对进合成氨塔之前的原料气进行处理,另一个是提高弛放气提氢的水平。

带空分装置的氨厂和布朗深冷净化工艺都是对合成氨原料气进行处理,降低氮的含量后,进入合成气压缩机。深冷分离法是分离甲烷和氩等惰性组分最彻底的方法,但是空分装置建造费用高昂,且会增加整个合成氨厂的能耗,不适用于一般的中小合成氨厂。布朗深冷净化工艺等对原料气而非循环气进行深冷处理,主要是它可以利用原料气自身过量的氮,对原料气进行洗涤,除去几乎全部的甲烷、60%的氩气及过量的氮气,可降低装置的生产能耗,但需要考虑液氮的来源。变压吸附技术的发展及其自身的经济性,使得变压吸附装置在气体处理量、氢回收率、氢纯度等达到工业合成氨对氢气的要求,但是需要与整个合成氨的工艺相配套。

目前对弛放气各组分分离回收利用的研究中,弛放气提氢返回合成氨系统有3种方法。深冷冷凝法分离氢,装置操作灵活性差,对原料的脱 NH_3 和干燥要求高,生产要求稳定,但 H_2 的提取率高,其纯度适合于回收制合成氨。变压吸附法提氢,操作灵活性最高,氢的纯度高,但氢的提取率低,如果用生产高纯氢就更经济。普里森膜分离装置提氢,其装置和流程简单,氢的提取率也高。但惰性气体分离率不高,有一部分惰性气体仍随氢返回合成氨

系统,特别是当膜分离装置运行时间过长时,其分离效率大大下降。从分离过程的复杂性、回收率、建造的经济性还有操作压力方面考虑,膜分离是最佳的提氢方法,因此我国进行合成氨弛放气回收氢气的合成氨厂大多采用膜分离装置。

综上,要想进一步降低合成氨循环系统惰性组分的含量,对于大型合成氨厂,在生产工艺和经济性允许的条件下,可以在氨合成之前采用深冷净化装置或变压吸附装置净化原料气,以降低原料气中惰性组分的含量,对于小型合成氨厂,可以考虑从弛放气提氢方面入手,增大现有弛放气的处理量,建造小规模深冷分离装置或者提高变压吸附装置和膜分离装置对惰性组分的分离性能。

参考文献

- [1] 李贵贤,崔锦峰,张建强,等.天然气制氨工艺技术比较与进展[J].化肥工业,2004,31(1):44-49.
- [2] Gursahani K, Ariyapadi S, Shah M, 等. KBR 的煤制合成氨新工艺[J]. 吴建昱,译.化肥工业,2010,37(2):5-10.
- [3] 殷文华,罗英奇,吴巍,等.变压吸附技术在合成氨行业的应用和发展[J].低温与特气,2015,33(1):45-49.
- [4] 赵小红,穆云飞.低温冷冻法处理合成氨弛放气与放空气[J].广东化工,2013,40(23):117-118.
- [5] 杨巧玉.合成氨弛放气中甲烷和氩气的分离回收装置及回收方法:CN,102419071A[P].2012-04-18.
- [6] 杨晓勤,肖聪,杨晓华,等.合成氨尾气综合回收副产LNG的研究与实践[J].中氮肥,2015,(1):11-13.
- [7] 汤霞槐.变压吸附提氢技术在合成氨弛放气回收装置的应用[J].化肥设计,2009,47(2):37-39.
- [8] 周胜明.合成氨弛放气中氩气的回收和应用[J].石油化工技术经济,1992,8(3):37-41.
- [9] 李建广.采用膜分离技术回收合成氨弛放气[J].新技术新工艺,2003,(8):45-46.
- [10] 韦卉.膜分离技术在合成氨尾气处理中的应用[J].化工技术与开发,2008,37(10):54-56.
- [11] 钟正宽,郑筱梅,李自林.合成氨废气氢回收技术探讨[J].重庆师范学院学报:自然科学版,2001,18(1):16-18.
- [12] 史保峰,唐毅.合成氨弛放气膜分离氢回收系统运行问题及改造[J].中氮肥,2014,(3):32-34. ■