

多级氨合成法—— 从循环气中高效分离惰气

浙江工学院 楼寿林 卢慕书

〔内容提要〕 针对使用含有 CH_4 、Ar的氢氮气作原料的合成氨厂，本文提出多级氨合成法——采用多个合成回路按生产能力由大到小分级串联，在逐级向后排放部分循环气的同时，将前面各级生产的液氨引到后一级，于 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 下，热液氨洗涤循环气中的惰气，氨洗涤液在合成操作压力下部分循环。应用本法可使原弛放气中的氢氮气用于增产氨的有效利用率达90%以上，在同样原料气消耗量下多制得6%以上的液氨。文中将本法与目前工业上具代表性的Monsanto公司的Prism薄膜分离器、深冷法、变压吸附法和Kellogg公司的PGCU作了具体的经济效益和节约能量计算比较，进行投资估算，结果表明，本法较之其它方法经济效益和节能幅度要高得多，投资回收期明显缩短

一、引言

合成氨作为产量最大的基本化学工业，目前世界总产量已超过一亿吨，我国也已超过二千万吨。除了少数情况，一般供氨合成的补充气含有1%以上由甲烷和氩气组成的惰性气，为避免惰气在合成回路积累而影响生产，一般有6~8%的原料氢氮气随着弛放惰性气而损失。国内外氨厂这部分损失是个十分巨大的经济数字。因此氨厂惰性气的分离技术对于增产节能有着重大经济价值。

半个世纪来，特别是近20年来各国加速开发各种氨厂尾气利用技术，国内外解决这一问题的基本方法是从放空气中回收氢再用作氨合成的原料，已在工业上实施的主要方法有深冷法、变压吸附法（即PSA）和薄膜分离法，其中尤以美国Monsanto公司的商名为“prism”的薄膜分离器使用较多，据使用工厂数据表明实际可增产氨量2~4%，但此法所得回收气为低压气，且回收气中带回1/3左右的惰气，故再用来合成氨时必将增加合成气压缩，氨合成和氨分离等设备负荷，需额外消耗动力，这不仅影响到实际经济效益，且引起原有生产装置能力之不平衡，变压吸附法和深冷法也在不同程度上存在上述问题。上述各法的技术特点、经济效益计算和比较可见参考文献〔1〕〔9〕。近年来各国开始重视在合成回路压力下，分离惰气技术的开发以有效利用高压氢氮气增产氨，主要方法是设置第二合成回路和用液氨或其它溶剂高压下吸收分离惰气。

我国合成氨工业不仅产量大，而且大中小并举，用氨厂尾气制氨的潜力高达百万多吨，因此进行适合国情的氨厂尾气制氨技术的研究具有重大现实意义。笔者在对国内外各种氨厂尾气利用技术作了比较、计算、研究的基础上，提出了一个使合成氨生产经济效益有明显提高的新方法——多级氨合成法〔2〕。

二、理论依据

一般情况下进入合成工段的原料气纯度小于99%，这时合成回路循环气中惰气积累通常是不可避免的，而循环气中惰气含量是随着原料气中氢氮气的消耗及氨的生成而逐步提高的。传统的合成装置将全部氨的合成保持在循环气和放空气中惰气浓度相同的条件下进行，基于降低惰气浓度有利于降低合成动力的消耗与提高设备能力，而提高放空气惰气浓度则可减少氢氮气的损失，因此在这二者之间权衡得失进行考虑，将惰气浓度维持在10~30%这样一个适当的水平上。在这种情况下，既有20%左右的合成工段动力和设备能力无谓地消耗于惰气循环，又有5~8%的原料氢氮气白白地随着惰气排除而损失。显然，这里研究的主题集中于一点，即是要解决由于惰气的存在而导致合成动力消耗增加和原料气量的损失问题。

采用第二合成系统即二级串联合成，先在惰气含量较低的第1级即主合成系统中合成大部分氨，从而降低第1级氨合成的动力消耗和提高设备能力，然后经1级合成后的排放气进入惰气含量较高的第2级合成系统进一步合成氨，因而能减少最终弛放气中氢氮气的损失，增产了氨量。此二级串联合成与一个回路相比，取得了一定的经济效果。但由于仍从未级气相排放惰气，故上述矛盾依然存在，只是集中反映在末级回路上。当末级惰气浓度提高不多时，氢氮气损失减少也较少，若末级惰气浓度提得很高，虽能较多地减少氢氮气损失，但却引起该回路动力消耗增加，设备利用率低，合成反应变差，甚至难于自热进行。Keizo, Koniki提出的日本专利(3)，采用将主系统弛放气压力提高到450大气压，进入二级合成来弥补二级惰气含量升高对反应活性的影响。这里所需的额外压缩功虽用二级排放气减压膨胀回收能量

来补偿，但回收的能量又受排气量的限制。Mccarril提出的英国专利(4)(1983年)，在第二合成系统采用贵金属铂系高活性触媒来解决这一问题，但此法同时带来了触媒费用明显增加。

采用液氨洗涤惰气是根据四种气体在液氨中的溶解度的顺序为 $\text{CH}_4 > \text{Ar} > \text{N}_2 > \text{H}_2$ ，而且在100℃以下，溶解度随温度上升而增加，经由液氨洗后再分离出的弛放气中惰气浓度比合成回路循环气中惰气浓度高得多。Twist提出的英国专利(5)(1968年)，在310大气压和65~74℃下液氨吸收循环气中惰气，然后使液氨在42大气压和26℃下释放出弛放气，其惰气浓度提高到49%，此法只节约氢气1.75%。California大学的Lynn(6)提出的美国专利在25~100℃下氨洗循环气中惰气，然后进一步气提溶于液氨中的氢氮气，从而可有效地降低氢氮气损失。但是由于此法合成回路中惰气浓度的限制而需采用高压差的液氨泵，因而势必造成动力消耗明显增加，国内有关厂的实践也已证明了这一点。

笔者提出的多级氨合成法是一种高效率地从循环气中分离惰气的方法，它能更好地发挥前二法的优点而相对地弥补其不足。此法的基本特点是采用多个回路按生产能力由大到小逐级串联，进行气相和液氨同时逐级向后排放进行氨合成和液氨洗惰气。在这个方法中，原料气全部补入第1级，使大部分氨的合成在低惰气含量下进行以降低合成动力消耗。然后将第1级的部分循环气排放到下一级作进一步合成氨的原料，同时第1级所产的液氨不从这里减压放入氨贮槽，而是利用本身操作压力送到下一级回路，经加热后在氨洗塔中洗涤循环气中惰气。由于作为惰气的甲烷和氩气在液氨中溶解度比氮和氢的大，且随温度升高而增大，因此使第2级回路循环气中惰气含量比用简单多级串联进一步降低。当采用三级合成时，则将第2级部

分循环气排到第3级,在较高惰气浓度下进行合成,同时将前面所有产品液氨送到第3级,经加热在第3级回路的氨洗塔中洗涤循环气,由于惰气浓度在多级合成回路中一级比一级升高,所以虽经第2级吸收了惰性气的液氨仍可在这里进一步吸收第3级回路中的惰性气。这样与单级液氨洗相比,本法中氨的合成大部分是在比单级液氨洗循环气惰气浓度低得多的前面合成回路中进行,因而大大降低了氨合成的动力消耗。而液氨洗惰气主要放在较小生产能力的末级回路进行,故可在适当提高末级循环气惰气浓度下氨洗,这样增加了惰气在液氨中的溶解度,加上前几级所产液氨最后都集中到末级氨洗,就可通过减压排出的产品氨一次带出原料气带入的全部惰气,从而可不需要用美国专利US3,805,536中所提到的高压循环氨泵,或仅用进出口压差只有几个大气压的循环氨泵,这样氨泵功耗减小了几十倍。此外由于产品氨全部经末级吸收高浓惰气后减压排出,因而大大减

少了原来各氨分离器排出液氨所溶解的氢氮气损失。与简单二级串联相比,由于本法通过液氨洗从合成回路分离的气体中,惰性气的相对含量要比直接从循环气中放空的高得多,故原料氢氮气总利用率提高到99%以上。

三、工艺流程及工艺参数

1. 工艺流程

图1是本法的一个二级氨合成流程图,图中包括二个合成回路,由标号1至10的主要设备连同管线组成不进行液氨洗的第一个回路,11至20组液氨不循环洗涤的第二个回路,1至20为传统的合成流程已有的各个设备。在中小型氨厂,15通常与冷交换器组成一体。数字前有字母M的表示实施本法所增加的设备。含惰性气大于1%的新鲜原料气全部补入第一合成回路,在这里消耗大部分氢氮气生成氨,从第一回路引出的含惰气4~15%的部分排放气,经管L₁补入第二合成回路作进一步合成氨的原料,从第一回路中氨

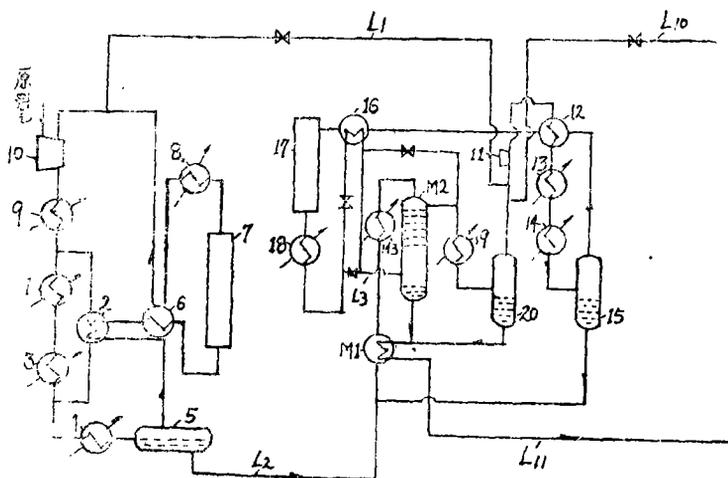


图 1

- | | | |
|-------------------|------------|-----------------|
| 1、3、4、13、14—氨冷凝器, | 2、12—冷交换器, | 5、15、20—高压氨分离器, |
| 6、16—入塔气预热器, | 7、17—氨合成塔, | 8、18—锅炉水加热器, |
| 9、10—水冷器, | 10、11—循环机, | |

及其它车间费用等组成。对已有多个合成系统的厂,在一定原料气量和组成下,则影响J值的主要因素为产品收入和动力消耗,对于简单的2级合成可用解析法求极值得最佳生产能力比。而当后一级采用氨洗时,由于降低了循环气中的惰气浓度,前后两级的最佳生产能力之比提高。

2) 操作压力。

氨洗压力提高有利于惰性气的吸收,但氨洗和气提压力取决于合成回路压力,在常用的140~320大气压下均可操作,前后两级合或回路间的压差一般不大于同一回路的压力降。

3) 操作温度。

一般取氨洗塔中吸收和气提为同一温度,氨洗温度高,惰气在液氨中的溶解度大,可以减少循环液氨量。但出氨洗塔气体带走的饱和蒸气氨量亦增加,从而增加合成回路换热器热负荷,故虽然如Дарсин提出的苏联专利^[7]采用140℃进行氨洗,但一般以50~100℃为宜。降低再沸温度,有利于提高出再沸器的惰气量和惰气浓度,但同时增加了换热器的冷却负荷,需补充额外冷冻量,一般再沸温度不必低于-20℃。

4) 进氨洗塔气量和气液比。

增加进氨洗塔气量,可减少进出塔气体中惰气含量之差,但出塔气带出的饱和氨蒸气也增加,增加了水冷器的负荷,同时也提高了氨洗气液比。进氨洗塔液氨量要足以将原料气带入的惰气通过氨洗全部除去。

5) 循环气中的惰气浓度。

在有氨洗的回路中,循环气中惰气浓度提高,所需循环氨量可减少,氨泵电耗可降低,液氨中溶解的氢氮气相对浓度减小,故原料气损失少,但合成循环功和冷冻功增加。循环气中甲烷和氩气浓度都要满足在氨洗压力、温度、气液比等操作条件下,带入系统的情气全部溶于液氨的要求,由于CH₄在

液氨中的溶解度比Ar大,故循环气中Ar与CH₄的含量之比要比在液氨中大。

四、经济效益计算

1. 计算的原始数据及条件

1) 以日产千吨Kellogg型氨厂设计数据作为基础,采用本法的二级氨合成系统,作计算比较。三组计算数据的条件分别为:①按Kellogg型厂设计工况排出的弛放气量送到第2级合成系统。②按Kellogg型厂标准工况增加弛放气量一倍送到第2级合成系统。③进合成新鲜气中惰气含量提高到1.83%,主合成系统排放气中惰气浓度仍维持Kellogg厂标准工况。

2) 以上三种情况下,氨洗和气提温度均为70℃,再沸温度-18℃,吸收段理论塔板数为4块,气提段为3块,吸收段气液比分别为0.163, 0.205, 0.170。

3) 合成回路物料计算方法见文献^[8],同时对氨洗塔进行逐板计算。上述三种情况物料计算的主要结果见表1。

4) 经济效益计算方法、公式依据和符号意义详见文献^[9]。本文中按回收氢氮气全部用于增产氨进行计算。

① 经济效益S₁

$$S_1 = (Z_1 - FZ_2 - EZ_3)W \text{ 元/年}$$

式中Z₁、Z₂、Z₃分别为氨、燃料、电的单价,F为回收氢制一吨氨所需补加的燃料量,当天然气热值取9096千卡/标米³时,F值为489.27标米³/吨氨,E为回收氢制一吨氨所需电耗,W为年回收氢氮气制氨量。

② 节能ΔU₁

$$\Delta U_1 = (U_0 - U) \frac{G}{G_0 + G} \text{ 千卡/吨氨}$$

式中U₀为不利用弛放气的氢氮气时制氨的能耗,U₀取9.344×10⁶千卡/吨氨,U为回收弛放气的氢氮气制氨这部分的能耗,U=4.4504×10⁶+3000E千卡/吨氨,G₀为未

表 1

组号	物料种类		新鲜气	出一级液氮	进二级气体	出二级液氮
	项目					
1	流量, 公斤摩尔/小时		5355	2421.5	470.9	2737
	H ₂	%	73.79	0.318	53.17	0.95
	N ₂	%	24.81	0.132	19.90	0.70
	CH ₄	%	1.01	0.169	11.53	2.14
	Ar	%	0.31	0.025	3.40	0.61
	NH ₃	%	—	99.356	12.0	95.5
2	流量, 公斤摩尔/小时		5355	2161	941.8	2737
	H ₂	%	73.79	0.34	58.14	0.95
	N ₂	%	24.81	0.14	20.38	0.70
	CH ₄	%	1.09	0.08	6.01	2.14
	Ar	%	0.31	0.01	1.73	0.61
	NH ₃	%	—	99.43	13.74	95.6
3	流量, 公斤摩尔/小时		5395	2290	741.3	2769
	H ₂	%	73.26	0.32	53.88	0.60
	N ₂	%	24.6	0.13	19.19	0.52
	CH ₄	%	1.83	0.17	12.77	3.57
	Ar	%	0.31	0.03	2.16	0.60
	NH ₃	%	—	95.35	12	94.71

表 2

组号	项目	制氮效率 γ	增产氮量 G	节能量 ΔW_1	经济效益	
		%	吨/日	万千卡/吨氮	国内价, 万元/年	国外价, 万美元/年
1	多级氮合成法	91.3	67.56	25.86	767.3	216.4
2	多级氮合成法	97.3	67.56	35.01	830.9	242.8
3	多级氮合成法	97	70.00	41.26	1263	353.1
4	Prigm	58.9	45.05	11.03	467	125.7
5	深冷法	69	52.15	13.16	453.9	146.9
6	PSA	65	49.62	12.55	517.5	139.8
7	POCU	75	56.37	21.20	636.2	178.9

采用回收装置时氮产量(吨/日)G为采用回收装置后增产的氮量(吨/日)

③ 理论制氮效率 γ

在多级氮合成法中, 因惰气返回率为零, 故

$$\gamma = \eta_H (0.8483 + 0.4551 \frac{y_N}{Y_N})$$

式中氢回收率 η_H 由进出第2系统之氢气体量算得, y_N 、 Y_N 分别为第二级合成系统之

氮气和氢气含量。

5) 增产氮量W均以主系统弛放气中的惰气浓度, 保持在Kellogg型厂设计工况时的产氮量与出第二合成系统总氮量之差算得。

6) 经济效益分国内外二种价格计算, 国内价格: 氮 450元/吨; 天然气 0.11元/°标米; 电 0.065元/度。国外价格: 氮 140美元/吨; 天然气 0.053美元/°标米³; 电 0.027美元/度^[注]。

2. 计算结果

表2中1、2、3组数据是表1所列3组原始数据的计算结果,同时为了进行比较,表中还各列出Prism、深冷法、PSA、PGCU的一组数据,这些数据取自文献〔9〕的表3。

五、讨论

1. 本法用于氨厂尾气制氨时,制氨效率高,增产氨量大,经济效益高。由表2数据可见,对于1000吨/日的Kellogg型标准氨厂,可增产氨6.7~7.0%,尾气制氨效率 γ 大于90%,原料气中氢氮气损失小于1%,而其它各法的 γ 为59~75%。其中第1组的经济效益和节能由主系统中弛放气产氨所得,第2组还增加了因主系统惰气含量降低而节约电耗所产生的效益,第3组数据表明,当原料气中惰气浓度增加时,本法的增产节能及经济效益增加幅度更大。由于液氨闪蒸气中含氮高达14%,故用于提氮还可进一步提高经济效益。

2. 对于Prism深冷法、PSA,因为只回收得低压气,故当原生产装置已满负荷的情况下,只能按节省原料气计算,这时的经济效益仅为表2之值的1/3(国内价)或1/2(国外价)〔9〕。本法不仅不会增加原有装置的负荷,且由于主合成系统惰气浓度的降低而提高了生产能力。

3. 本法节能幅度大,同按增加氨产量计算,本法节能为目前使用的进口“Prism”深冷法、PSA的2~3倍。

4. 本法投资省,设备无需进口。如用于年产30万吨的标准氨厂,只需新配一套带有液氨洗设备的第2合成系统,估算总投资为280万元,这比国外文献报导的相同能力的Prism、深冷法、PSA等回收装置需130~150万美元的投资额要低得多。

5. 我国原有多个合成系统的中小型氨

厂,若采用本法,则基本上仅需增加氨洗部分的费用。比如对15万吨型氨厂,估算总投资70万元,而年经济效益达230万元。对合成系统套数较多的厂,还可采用不循环氨洗,这样投资更省。对2~3万吨型的氨厂投资约20万元,半年内即可回收。

6. 对于以降低气耗增加氨产量为目的的不用氨洗的第2合成系统,其惰气含量很高,如Kellogg的PGCU系统惰气含量高达45%,往往造成操作困难,甚至合成塔难于自热平衡。而本法的末级合成循环气中惰气浓度则要低得多,因此容易操作。

7. 目前中小型氨厂除泄漏外,还在放氨过程中同时放走部分循环气,因此实际上合成放空气量比理论计算值要低得多,这使各种尾气回收装置的经济效益打了不少折扣。而本法不能与循环气直接接触的氨分离器放产品氨,这不仅降低了液氨中氢氮气的溶解度,而且避免了高压循环气窜入氨槽,保证了氢氮气的制氨效率。

(注) 计算中所用的各物品的价格目前均有明显变化,若按新价格算,经济效益比本文计算值要高,但为了便于文献〔9〕中的其它方法比较,故本文仍取文献〔9〕中所标的价格。

参 考 文 献

- 〔1〕 Lsalski, W. H, Nitrogrtn NO 152 P100~105, 1984.
- 〔2〕 楼寿林, CN 85102389—A.
- 〔3〕 Keizo Konoki, Jap 73 6030, 1973.
- 〔4〕 Mccarroll, J. J, GB 2, 109, 361A, 1983.
- 〔5〕 Twist, D. R, GB 1, 137, 065, 1968.
- 〔6〕 Lynn, S, US 3, 805, 536—A, 1974.
- 〔7〕 Даргосин, А. π, SU 1, 066,

空气总管多起爆炸事故的原因分析及防范措施

湖北红安县化肥厂 刘绪舜

我厂生产配备 $\phi 2260$ 毫米煤气发生炉3台,近年来空气总管曾发生过多起恶性爆炸事故。仅1984年到1987年的四年间就发生过5起,而且都是在全厂紧急断电后不久发生的。

过去,我们没有查明原因就匆忙恢复生产,结果类似事故仍不断发生。1986年4月15日下午3时40分全厂供电突然中断,4时许 $\phi 530$ 毫米空气总管发生爆炸,5块防爆片和焊接在总管两端厚8毫米的钢板(盲板)同时飞出,其中一块盲板将对面约2米远的一堵砖墙击穿,另一块盲板将距一米远的砖墙推倒,同时急转 90° 方向,从当班调度员面前飞过撞落在距20米远的墙下。我厂屡次类似事故虽未造成人员伤亡,但经济损失不小,其后果难以预测。可见,研究空气总管爆炸的原因和采取积极的预防措施确已成为刻不容缓的事实。

原因分析

全厂紧急断电容易引起空气总管爆炸事故。据有关文件资料记载,我国中小型化肥厂近年来共发生多起空气总管恶性爆炸事故,

其中多数也是由于紧急断电原因造成。这里仅以我厂具体情况作几点粗浅分析。

一、紧急断电前,我厂一般由两台煤气发生炉投入生产,一台炉备用。处于生产中的两台炉的各运行阶段且又不会一致,例如其中一台若正进行上吹制气,而另一台则可能处在下吹制气或空气吹风阶段。此时若突然断电,各水压自动阀门(闸阀)同时将因无水压而全部关闭,煤气炉则完全处于闷炉状态。显然各炉内因充满煤气而造成不同程度的憋压。因为入炉蒸汽不可能因断电而立即中断,又可能由于蒸汽阀门关闭不严,一定压力的蒸汽仍会泄漏入炉,使煤气继续产生。

二、阀门关闭不严,特别是空气吹风阀关闭不严,在闷炉状态下炉内炽热的煤气容易通过各空气吹风阀的关闭不严部位进入空气总管与管内空气混合,当这些混合气体达到爆炸范围时,爆炸随即产生。阀门关闭不严一般存在两种情况:

1. 由于断电,高压水系统已无压力,自动阀门的水压缸内因活塞未受压而仅靠阀板的自重速度较慢地下落,阀板又往往被一

941-A, 1984.

〔8〕陈五平,无机物工艺学 合成氨, 1980.

〔9〕楼寿林,《氮肥设计》第2期, P2~11, 1987.

(许编)