

# 合成氨驰放气氢气回收改造运行分析

丛利伟 李永伟 张志强

内蒙古鄂尔多斯化学工业有限公司 内蒙古鄂尔多斯 016064

**摘要:** 合成氨生产中的技术革新综合利用和节能降耗是当前小氮肥立足的关键所在, 尤其是安全环保的高压态势下, 要做到不碰红线守住底线的前提下把节能降耗、综合利用有效的落实, 提高产量、降低成本已成为一种共识。我公司合成氨氨贮槽驰放气处理现行是将高效低温等压氨回收装置吸氨后的尾气送到三废炉燃烧。吸收后的气体中氢约占55%, 送入三废炉燃烧既造成资源浪费又因为热值高影响三废炉的操作。因此, 对合成氨驰放气中的氢气进行有效回收, 具有重大的现实意义, 实现安全环保经济共赢。

**关键词:** 合成氨; 氢气; 驰放气回收

## Operation analysis of hydrogen recovery from ammonia discharge

Liwei Cong, Yongwei Li, Zhiqiang Zhang

Inner Mongolia Ordos Chemical Industry Co., Ltd. Inner Mongolia Ordos 016064

**Abstract:** Technical innovation and comprehensive utilization of synthetic ammonia production and energy saving and consumption reduction are the key points of small nitrogen fertilizers. Especially under the high-pressure situation of safety and environmental protection, we should achieve the effective implementation of energy saving, consumption reduction, and comprehensive utilization without touching the red line and holding the bottom line. Increasing production and reducing costs have become a consensus. The current discharge treatment of synthetic ammonia tank in our company is to send the exhaust gas of high-efficiency low-temperature isobaric ammonia recovery device after ammonia absorption to the three waste furnaces for combustion. Hydrogen accounts for about 55% of the absorbed gas, which is sent to the three-waste furnace for combustion, which not only causes a waste of resources but also affects the operation of the three-waste furnace because of its high calorific value. Therefore, it is of great practical significance to effectively recover the hydrogen in the exhaust gas of synthetic ammonia, and achieve a win-win situation of safety, environmental protection, and economy.

**Keywords:** synthetic ammonia; hydrogen; exhaust gas recovery

### 引言:

氢回收系统作为合成系统驰放气中有效气回收、合成压力控制的关键装置, 其设备机构流程简单, 占地面积小, 易维护维修, 无需增加操作人员; 投资小, 建设周期短, 回报大, 仅需消耗少量加热蒸汽和循环冷却水, 渗透富氢气即可回收利用, 也可以作还原氢气使用, 解决催化剂升温还原的关键, 提高了产量, 降低了甲醇成本消耗。

### 1 氢回收系统的技术背景

使用天然气生产化肥的大型化工企业使用德国uhude-amv技术生产合成氨装置, 意大利氨提升技术生

产尿素。合成氨的年产量为 $30 \times 10^4$ t, 尿素为 $52 \times 10^4$ t, 废气中的氢含量很高, 如果燃料输送是大量浪费, 那么出于经济原因, 回收氢和氮具有很大的经济价值。合成氨装置设有氢回收系统, 用于回收合成氨尾气中的氢和氮。该系统由两个吸附剂、一个再生分离罐、一个冷交换器、一个冰箱等组成。其中, 基础设备的冰箱由热交换器和外壳、铝管卷绕分离器组成<sup>[1]</sup>。

### 2 工艺优势

焦炉甲烷气化法联合生产氨首先采用变温和压力吸附法提取氢气, 去除二氧化碳、一氧化碳、甲烷和氮, 以及石炭、苯、Cai和其他重油中的有机杂质与此同时,

二次生产的扰动将甲烷的体积分数从26%压缩到46%，从而提高了气体在送往焦炉燃烧之前的热值，从而使废气在整个生产过程中得到回收利用。酒精氨共生产工艺可以最大限度地利用气体资源，汇集现有的废弃能源，实现废气的综合、合理利用，从而带来巨大的资源效益。该工艺比传统工艺成本低，废气利用率高，施工周期短，运营成本低，工艺控制自动化，安全性高，主要采用物理方法提取氢气，因此不需要特殊设备和材料。

### 3 工艺流程简述

氨贮槽弛放气经高效低温等压氨回收装置处理后除去弛放气中大量的氨，经等压氨回收后的弛放气作为系统原料气，以30℃左右和1.2MPa的压力经调节阀进入膜分离氢气回收装置。氢气回收的工艺流程分为两个基本过程：①弛放气的预处理过程，包括气液分离、预热及预放空。弛放气经吸收氨后先进入气液分离器将夹带的雾滴除去，再进入过滤器，将气体中夹带的微小雾滴及粉尘杂质除去，洁净的原料气送加热器加热到50℃左右，以保证进膜前的气体远离露点，否则冷凝下来的液滴会在膜分离器的纤维表面冷凝，导致回收率降低，甚至对膜造成损害。最后送入膜分离器组进行氢分离。②弛放气的膜分离过程，原料气进入膜分离器后，在恒定压差的作用下，氢气以较快的速率透过纤维膜，形成高浓度的氢从膜分离器侧面输出，称为渗透气，送入到合成氨系统一总管供生产利用，而含有大量甲烷和部分未被回收氢气的尾气由调节阀减压后作为燃料气送入三废炉，此套装置中设置相关连锁能保障安全运行<sup>[2]</sup>。

#### 3.1 氨合成

合成硝酸铵需要高温，传统压力为31.4百万帕斯卡和22.0百万帕斯卡。近年来，一些大中型合成氨系统配备了15兆帕坎。氨的合成反应是体积反应较低，增加压力促进了对氨生产方向的反应，并随着压力的增加提高了反应速度。总的来说，氢合成压力的选择应基于能源消耗（即氨的节约、回收气体的节约潜力和冷却系统的节约潜力）、投资和运营成本。合成压力更大，压缩程度更高，但反应速度更快，相对较小的设备。合成压力小，压缩程度相对较低，但设备较大。压力水平有优点也有缺点。该方案包括15.0MPa氨，具有高度可靠、技术成熟的GC轴对数标签，并在热回收系统内外有效分离组件。塔强度小，净氨含量高，寿命长，操作稳定简单，运行成本低。安装失热锅炉和淡水加热器以回收反应热，产生二次蒸汽。液氨采用低压合成氨技术生产，原料为甲醇尾气和甲醇装置真空系统产生的氮。所采用的技术

先进可靠，项目经济性好，风险承受力强。对于焦炉煤气甲烷生产企业继续发展循环经济，开辟新的道路<sup>[3]</sup>。

由于新鲜空气净化程度高，采用低压合成氨，合成压力控制在 $\geq 15\text{MPa}$  (g)。过去，国家自主设计的合成氨装置的设计压力为32MPa。氨合成压力水平是影响氨合成生产能耗的主要因素之一，其中还包括原油压缩、循环气体压缩和氨分离冷却。尽管15MPa合成工艺比32MPa合成工艺强，但新鲜空气的压缩功率显著降低，同时减少了系统泄漏，实现了显著的节能。由于运行压力低和温度低，设备和管道所需的材料减少，易于制造和管理。在一定的速度下，合成压力越大，出口氨水浓度越高，氨水净价越高。通过研制和改进低温高活性催化剂，克服了由于压力降低造成的氨水净价低的问题。

#### 3.2 工艺气体预处理

由合成甲醇分离器上部分离来的循环气部分由循环机打循环至合成循环利用，少部分弛放气压力在4~5MPa、温度为40~50℃进入氢回收装置，受限进入水洗塔由上部进入的流量控制在1m<sup>3</sup>/h的脱盐水进行洗涤，吸收气体残留的甲醇，吸收的甲醇废液进入甲醇膨胀槽回收利用，水洗塔设双液位报警，避免高压串低压现象发生。洗涤塔出口弛放气甲醇含量要求夏天小于200ppm，冬天小于100ppm。洗涤后的气体经FV5104送至氢回收装置分离器，进一步分离气体中夹带的液体，分离出的液体进入甲醇膨胀槽回收利用，上部的气体进入绕管式气体加热器加热至50℃，用1.27MPa蒸汽自调节阀进行控制，使分离的气体远离露点，避免因冷凝物富集液化形成液膜而影响分离性能，此温度点设有报警值和联锁值，对膜装置形成保护<sup>[4]</sup>。

#### 3.3 气体的倒流、气速太大及膜前后压差

气体倒流可使膜表面的涂层脱落，回收氢气的浓度降低。气速太大，冲刷力大，使膜易断裂。因此控制膜前后压差非常重要，目前控制在1.2~3.0MPa，在膜入口DV5150自控切换阀进膜阀A增加DN25旁路阀，用于控制膜入口升压速率，有效缓解入口升压过快；由于非渗透气去燃料气管网，受硫回收燃料气使用压力影响，在实际生产过程中，膜压差控制稍高。

#### 3.4 甲醇松弛剂的生产和回收

当净化焦炉煤气用于甲醇生产时，焦炉煤气的一部分留给合成循环使用，大多数企业用弛豫直接排出气体来解决这个问题。其中一种办法是循环利用合成松弛剂残留物，直到炉内继续燃烧，以实现燃料气体的完全燃烧，从而减少空气污染，但chi排放的热量不足，仅占炉

内气体的一半,产生的热量很低,无法使用另一种解决办法是利用chi废气中高氢含量的特性回收合成液氨的焦炉煤气。合成液氨首先是将空气中的氮分离,利用空气子系统液化和分馏空气,制备纯氧和纯氮,压缩纯氮和液氮尾气合成液氨。合成氨工艺增加了一个成本效益高、节能环保的氢回收系统。国产高压铝翅式换热器化学制冷机首次用于更换进口铝热制冷机和管式卷筒式换热器制冷机,并对合成氨装置尾气回收系统进行了改造<sup>[5]</sup>。

### 3.5 膜分离回收制氢装置的工艺

膜分离回收氢装置分为氨回收和膜分离两部分。Chi首先释放到脱盐塔中,与进入氨洗塔的循环水反向接触,chi释放中的氨被洗涤水吸收,成为氨,然后被疏散到氨洗塔底部。脱盐后气体进入氨洗塔顶部的气液分离器,消除水汽分离。但是,由于水处理过程是一个液-气平衡过程,氨洗涤塔顶部排放的气体中所含的水已饱和,在处理过程后冷的情况下,会凝结成液态水,但是影响膜分离效果的最重要的是原油不能带来水,取水会严重影响分离效果。因此,气液分离器分离的气体必须提前加热。氨回收处理的原油进入膜分离装置分离氢。影片分离器是由数个内建影片分离器所组成的装置,可分开裁切以方便维护与更换。通过控制原料气体的空气量和输入膜中分离器的数量,调节氢回收的纯度和效率。原料气体进入膜分离器后,特殊膜是选择性的,只允许氢通过,形成氢气浓度区氢被压缩进入塔反应,废气被用于燃烧<sup>[6]</sup>。

## 4 结束语

综上所述,氢气回收技术当前可能存在的弊端,当环境温度高时,氨储槽挥发量增大,增加了高效低温等压氨回收负荷,造成吸收后的氨水浓度高,或者受氨水销售等影响迫使除盐水泵的加水量减小,这些都可能造成弛放气经高效低温等压氨回收装置后的尾气中氨含量超标,影响膜的使用寿命。针对这种情况,日常加强对进膜气的氨含量检测,同时正在谋划相关技术改造,增加氨洗,确保进膜气的气质达标,从而保证低压膜提氢装置高效长周期的运行。

### 参考文献:

- [1]安雪峰.弛放气中氢气在膜法回收天然气制合成油装置的流程[J].化工设计通讯,2017,43(09):166+171.
- [2]张德美.膜分离回收甲醇合成弛放气的模型研究及其应用[D].北京化工大学,2016.
- [3]贾晓文.膜分离技术在甲醇弛放气氢回收中的应用[J].化工设计通讯,2016,42(03):6+10.
- [4]范瑛琦,阮雪华,贺高红,苏学锋,刘红晶,戴宝华,胡江青,屠伟龙,周岗.膜法回收GTL弛放气中氢气的模拟[C]//新膜过程研究与应用研讨会论文集.[出版者不详],2008:253-255+259.
- [5]韦慧军,从弛放气中回收氢气生产过氧化氢.广西壮族自治区,柳州盛强化工有限公司,2008-06-20.
- [6]曹锐.中空纤维膜分离技术应用探讨[J].云南化工,2004(06):48-50.

