

合成氨某些工艺技术的近期发展

伍 宏 业

(中国寰球化学工程公司 北京)

本文扼要介绍了英国卜内门公司I.C.A工艺采用气体加热转化器、变压吸附、低压合成等新工艺用于合成氨工业,取得节能及降低投资的情况。

我国人口已达11亿,而可耕地面积较少,人均耕地面积仅为1.5亩,与世界第二人口大国印度7.6亿比较,它的人均耕地面积为3.25亩,为我国的两倍多。这一严峻的客观现实,迫使我们必须兢兢业业地加强支农工业的发展,才能在国民经济稳步发展的基础上,逐步改善人民的生活水平。

合成氨工业是化肥生产的重要组成部分,对我国农业的增产起着举足轻重的作用,但它又是能源消耗大、投资十分可观的工业。以1987年全国大、中、小型合成氨厂共生产1939.2万t合成氨计算,每吨合成氨如按表1的数字计算其能耗,则每年共消耗 101.7×10^{14} kJ能量,折合为3465.16万t标准煤。1987年我国全年能耗总量为85943万t标准煤^[1],即合成氨生产占全国能耗总量的4.03%。某些生产厂的实际吨氨能耗还达不到表1的数字,故合成氨生产能耗按约占我国总能耗的4~4.5%估计,应是比较接近实际的。1987年我国化工生产总能耗为8168万t标准煤,占全国总能耗的9.5%^[1],而合成氨生产总能耗占化工总能耗42%以上。这些数字提醒人们注意,合成氨工业是一个高能耗的工业,占全国能耗一定的比例,占化工总能耗近一半。我国人口增长的绝对数字较大,必然会迫使合成氨产量从目前仅次于苏联的第二位,跃居到世界第一,因此,

在建厂时必须紧紧把住吨氨能耗这个关口,并对老厂进行节能改造,以避免工厂建成后受到我国能源供应的制约而不能充分发挥生产潜力。

表1 1987年我国合成氨产量及总能耗值

合成氨产量, 万 t		能耗 $\times 10^6 \text{ kJ/t} \cdot \text{NH}_3$	总能耗 $\times 10^{14} \text{ kJ/a}$
大型厂	439.32	40.20	1.77
中型厂	419.46	54.43	2.28
小型厂	1080.42	56.52	6.11
合计	1939.2		10.16

二

以天然气为原料,日产600~1000t以上合成氨的大中型合成氨厂,近年来所采用的主要节能措施为:

1. 采用燃气透平驱动空压机,所排出的500℃尾气供一段转化炉作助燃空气,以提高天然气的热能利用效率。

2. 采用不同方法,将一段转化炉的部分生产负荷转移到热效率较高的绝热反应的二段转化炉。

3. 加强一段炉烟道气余热的回收,使排气温度降至128℃,将副产12MPa的高压蒸汽预热到500~520℃以驱动高压蒸汽背压透平,提高蒸汽利用效率。

4. 采用改良苯菲尔法或能耗更低的聚乙二醇二甲醚法等脱除变换气中的二氧化碳。

5. 采用径向塔或卧式塔, 以降低氨合成塔阻力, 将冷激改为内部换热式并增加催化剂床层为3层, 以提高单程转化率。

6. 采用深冷法、变压吸附或真空纤维管法(Prism), 以分离出系统中多余的 N_2 及 CH_4 回收氨气。

7. 采用三元理论设计空气压缩机叶轮, 改进蒸汽透平设计, 提高其排出蒸汽的湿含量等措施以降低各主要压缩机的轴功率。

采用这些节能措施后, 80年代的以天然气为原料的合成氨厂, 吨氨能耗可降至 $29.31 \times 10^6 kJ$ 左右, 能耗虽有较大幅度的降低, 但投资略有增加, 且单系列大型氨厂年运转率不高, 不尽如人意。

三

英国卜内门公司(ICI)在英国国内各厂拥有200万t合成氨的产量, 在世界拥有400万t NH_3/a 的产量, 作为世界最大的合成氨制造厂商之一, 以其拥有的生产经验及催化剂研制力量, 近年来在节省合成氨吨氨能耗及建厂投资方面, 作出了不少努力。1985年8月开发成功日产1120t氨、以8.5MPa低压合成为特征的“低能耗AMV合成氨新工艺”, 投产已近4年, 生产一直很稳定, 并增产出1250t/d。继而又在1988年5月及10月, 在英国Severnside地方, 将一个日产900t的老厂改造为2套450t NH_3/d 的装置, 先后投入生产。卜内门称这2套装置采用了“技术概念上领先的合成氨工艺”(Leading Concept in Ammonia Process, 简称LCA), 它具有简化流程、缩小规模、设备简易、能耗先进等优点。兹将LCA工艺的优点详细介绍如下。

1. 简化了合成氨生产流程。LCA工艺

针对当前传统合成氨大型化以来形成的单系列、副产高压蒸汽驱动各主机蒸汽透平的传统流程(这种流程的操作概念是, 大型氨厂首先是一个生产高压蒸汽的动力工厂, 高压蒸汽产量稳定、足够后才能开好合成氨工艺装置), 将合成氨厂分成两大部分:

- 合成氨生产工艺部分, 也称为核心部分(Core unit), 主要为合成氨生产的各工艺单元, 并作了大力简化, 主机均为电动;

- 配套的公用工程部分(Utilities), 它可根据建厂地区电力供应情况、电价格及天然气价格的高低来设计所需的动力供应及循环冷却水、脱盐水、冷冻、液氨贮存和 CO_2 回收系统等。

这样分成两部分的设计, 可使工艺核心部分的设计及设备制造及布置比较定型。核心部分的流程如图1⁽²⁾所示, 从图中可看出无高压蒸汽系统并且流程已经简化。

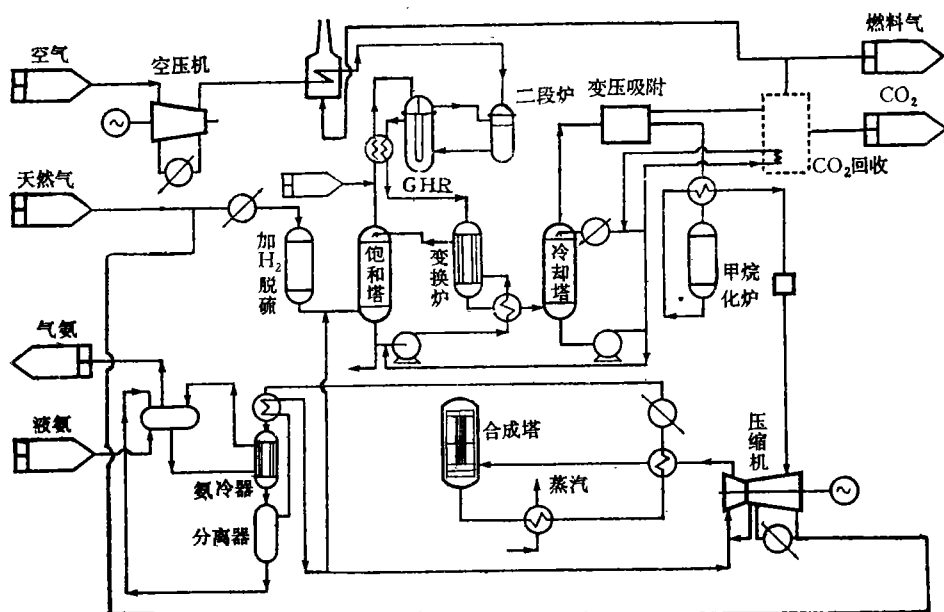
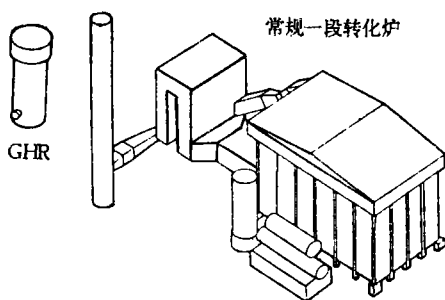
2. 用气体加热转化器(Gas Heated Reformer, 简称GHR)代替了体积庞大的常规的一段转化炉。从两者的对比(见图2)可以看出此项改进的节约是巨大的, 此项改进的内容为:

- i. 在气体加热转化器GHR的管内放置一段转化反应催化剂, 利用二段炉加入过量空气后反应生成的高温气体进入GHR的管外, 以对流换热供给GHR管内一段转化所需的热量, 使一段转化原来所需的耐高温、耐压4MPa左右的高镍铬合金钢管大量节省, 设备大大缩小, 可在制造厂制造, 不必在现场组装、砌筑。

- ii. GHR一般转化的水碳比降低为2.5:
- 1. 节省蒸汽消耗。

- iii. 由于不采用燃烧天然气的辐射传热供热, 也取消了庞大的烟道气热能回收及副产高压蒸汽等系统。

- iv. 无烟道气大量排放造成 CO_2 及 NO_x 对环境的污染。

图1 LCA工艺核心部分概略流程图^[2]图2 GHR与常规一段转化炉对比^[3]

3. 将传统流程的高低温变换简化为进口温度265℃、直接用列管式水冷器冷却的铜锌催化剂恒温变换炉。转化及变换反应所需的蒸汽，大部分来自以变换炉反应热提温后热水为热源的天然气饱和塔。

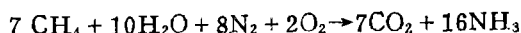
4. 采用分子筛变压吸附脱除CO₂以代替常规的溶液法脱碳，同时也可脱除多余的

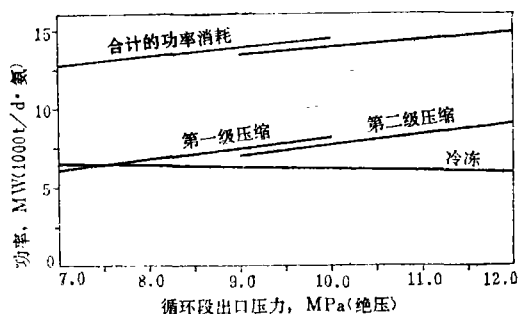
N₂，部分CO、CH₄及Ar。

5. 采用8.0~8.5MPa的低压合成。该公司开发成功的含钴铁系合成催化剂74-1，已在所属的8个大型厂中长期使用，低压低温活性良好，在8.5MPa压力下，单程氨合成率可达10%以上。根据实践，该公司认为8.0~8.5MPa低压合成的H₂、N₂压缩机与冰机合计的能耗，比稍高压力时还稍低一些，如图3^[4]所示。采用低压合成，使得氨生产规模小到350t/d时，仍可采用离心式压缩机将H₂、N₂气升压到合成压力，保持了转动设备运转可靠、维修工作量少的特点。

6. 可提供足够的CO₂以供配套生产尿素。现代化的尿素装置，每生产一吨尿素需要NH₃ 0.575 t，CO₂ 0.74 t，其所需NH₃与CO₂的分子比为1:0.497。

传统的以天然气为原料的合成氨厂，按下述反应式转化：



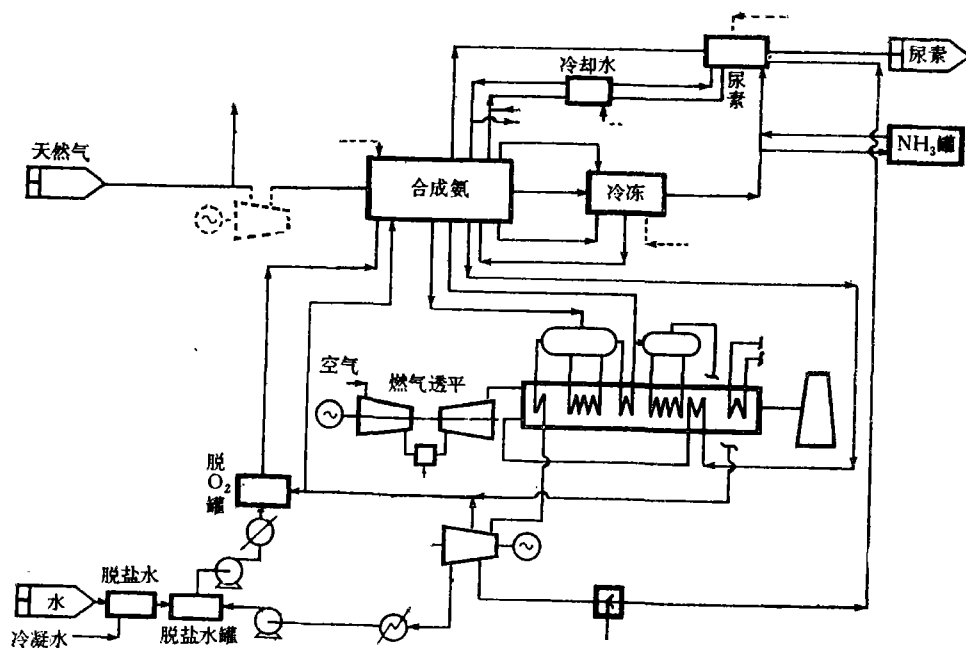
图3 循环段出口压力与能耗的关系^[4]

它所生成的 NH_3 与 CO_2 的分子比为1:0.4375，即所生产的 CO_2 比制造尿素所需要的少12%。设计中通常采用的办法是将脱碳后的含 H_2 气体，送回一部分到一段炉作燃料，这导致了能量消耗的增加。在LCA工艺中，由于二段转化炉要加入过量空气，因此变压吸附脱出的 CO_2 气体量大于尿素的生产所需，只需

增加一套低压回收 CO_2 的装置，以提供生产尿素所需要的 CO_2 ，其能量消耗是较低的。

与两套450t NH_3 /d配套的合成氨装置的公用工程及790t/d尿素装置的组合流程如图4^[2]所示，图4中列出了燃气透平尾气副产6.0MPa蒸汽带动发电机、冷却水及冷冻系统等公用工程单元，可根据建厂条件因地制宜解决。

总之，LCA工艺在设计思想上较传统合成氨工艺有较大的突破，使350~450t/d中型氨厂可做到与当代大型氨厂相当的节能水平，在进口区天然气为0.15MPa时，据我们估算每吨氨能耗为 $30.15 \times 10^6 \text{kJ}$ 。除燃气透平制作较难以外，其他设备用材不苛刻，较易制造，约可较传统流程降低投资10%左右。其工艺核心部分的设计易做成复用设计推广，且可与45~60万t磷铵装置配套，所需天然气资源及投资也较少，易于为发展中国家所接受。

图4 LCA公用工程尿素组合流程图^[2]

(下转第46页)

- (3) 工农业和医用简易面具;
- (4) 工业废水的除臭、脱色;
- (5) 家庭日用除臭剂;
- (6) 医用除臭剂;
- (7) 包装材料;
- (8) 生鲜食品保鲜;
- (9) 其它。

六、规整体成型活性炭

这是目前正在开发、尚未形成商品的一类新型活性炭,它与传统成型炭不同,具有较复杂的构型,更便于使用。例如,做成外径50~100mm、内径25~50mm、高为100~300mm的圆筒形活性炭,可以直接用作吸附过滤器。又如做成厚0.4~1.0mm、直径为6~10mm的圆片状活性炭,可用作电极。其成型技术,正借鉴精密陶瓷工业近年取得的进展,以便将活性炭加工成各种要求的形状。

七、结 语

新型活性炭具有合理的孔隙结构和外形特征,而且可以方便地调节孔径,制成各种需要的形状。这必将大大拓宽活性炭的应用领域,推动吸附技术的进一步发展。

目前新型活性炭的价格还比较昂贵,如何降低制造成本,选择恰当的应用场合是需要着重研究的课题。

我国商品活性炭虽然当前仍处于传统活性炭阶段,但纤维状活性炭已开始研制和试用,可以相信,新型活性炭也无疑是我们今后要发展的方向。

参 考 文 献

- [1] 高扬,化学通报,19,28(1963).
- [2] Dubinin, M. M., "Chemistry and Physics of Carbon", 2, 51, Marcel Dekker, 1966.
- [3] 别册化学工业(日), 31, 7, 45(1987).
- [4] 田中荣治,フラインケミカル 16, 22, 5(1987).
- [5] 池上繁等,化学装置(日), 29, 2, 72(1987).
- [6] 进户规文等,别册化学工业(日), 31, 10, 274(1987).

(上接第32页)

附带应当指出的80年代节能型氨厂的能耗已接近合成氨生产理论能耗,近期内要进一步大幅度降低能耗,相对较为困难。但各大公司仍在作进一步降低投资的努力,某公司在1987年举行的技术年会上,已宣布完成了将一段转化炉管直接插入二段转化炉催化剂床层的中间试验,估计在今后1~2年内,也可能会推出降低投资的合成氨新工艺的示范装置。

参 考 文 献

- [1] 世界化学工业年鉴, 589, 1989年版.
- [2] Halstead, J. M., Haslett, A. M., Pinto, A., Hicks, J. C., Design and Operating Experience of the ICI ICA Ammonia Process.
- [3] Booklet of the ICA Ammonia Process.
- [4] Roberts, M. P., Hopper, C. W., Application of ICI Low Pressure Ammonia Synthesis Technology.

