

合成氨生产技术

变压吸附在合成氨原料气净化中的应用

汪寿建

(中国化学工程股份有限公司, 北京 100007)

摘要: 介绍变压吸附技术的发展历程以及在合成氨生产中的应用。通过吹扫再生和抽真空再生的 PSA 脱碳对比, 表明吹扫再生流程是一种更节能的工艺技术, 节能降耗显著, 运行费用几乎为零, 在合成氨气体净化中具有极强的竞争力。

关键词: 原料气净化; 变压吸附; 吹扫再生流程; 抽真空再生流程; 节能工艺

中图分类号: TQ113.26⁺.4 文献标志码: B 文章编号: 1003-6490(2011)02-0034-04

PSA Application in Ammonia Feedgas Purification

WANG Shou-jian

(China National Chemical Engineering Co., Ltd., Beijing 100007, China)

Abstract: Introduce the PSA development and its application in ammonia production. Contrast the purge regeneration PSA decarburization with the vacuum regeneration PSA decarburization, conclude the purge regeneration process is a more efficient and significant in energy saving, and running cost is almost zero. So it is highly competitive in ammonia feedgas purification.

Key words: feedgas purification; PSA; purge regeneration; vacuum regeneration; energy saving

1 概述

自上世纪 60 年代初世界上第一套变压吸附(简称 PSA)制氢装置由 UCC 公司在美国实现工业化以来, 作为一种经济有效的气体分离净化手段, PSA 技术发展很快, 应用范围不断扩大。

70 年代, 变压吸附技术主要用在氧氮分离、空气干燥与净化以及氢气净化等。其中, 氧氮分离的技术进展是把新型吸附剂炭分子筛与变压吸附结合起来, 将空气中的 O_2 和 N_2 加以分离, 从而获得氮气。随着分子筛性能的改进和质量的提高, 以及变压吸附工艺的不断改进, 产品纯度和回收率不断提高, 这又促使变压吸附在经济上立足和实现工业化。

90 年代, 变压吸附工艺在合成氨厂的 CO_2 脱除方面得到广泛应用, PSA 脱碳技术与其他脱碳技术相比, 具有能耗低, 自动化程度高, 运

行安全、稳定的优点。PSA 干法脱碳技术主要有以下特点。(1) 操作方便, 流程简单, 无设备腐蚀问题, 能耗低, 操作中不消耗蒸汽, 装置运行费用低。(2) CH_4 在变换气中一般为 0.7%~0.9%, 经 PSA 脱碳后 CH_4 含量可降到 0.2%~0.4%, 使合成系统的弛放气减少。(3) 以煤为原料的合成氨厂变换气中 H_2S 一般为 50~200 mg/ m^3 , 有机硫为 $(20\sim 50) \times 10^{-6}$, 有机硫主要为 COS、 CS_2 、硫醇、硫醚等。在经 PSA 脱碳后净化气中 H_2S 含量可降至 0.5 mg/ m^3 , 有机硫除 COS 外可全部除去。(4) 由于 PSA 技术对变换气的净化度高(氢氮气中 CO_2 含量 $\leq 0.2\%$), 可采用甲烷化代替铜洗, 节省蒸汽和冷冻量, 免除铜洗液污染环境。由于气体净化度高, 硫化物、 NH_3 等杂质均为 10^{-6} 数量级, 使有联醇工序的合成氨厂甲醇质量大大提高, 且延长了甲醇催化剂的使用寿命。

收稿日期: 2011-02-15

作者简介: 汪寿建(1956-), 男, 江苏无锡人, 教授级高级工程师, 中国化学工程集团(股份)公司总工程师/中国五环工程股份有限公司副总经理, 长期从事化工工程的设计、开发及技术管理工作。

2 吸附分离在合成氨工业中的应用范围

PSA 技术已被广泛用于合成氨工业。PSA 制氧可用于煤化工和石油焦的富氧造气和天然气的转化工艺, 以达到节省原料的目的; 用于合成氨原料气的净化, 如脱除原料气中的各种硫化物、二氧化碳等; 此外还用于合成氨弛放气中氢的回收, 达到增产合成氨的目的。

2.1 PSA 技术制氮

用 PSA 法制取的氮气在合成氨工艺和石油化工等工艺中用于置换、检漏、清洗、密封、保护气、催化剂再生、石油分馏、干法熄焦等。

2.2 PSA 制氧技术

用 PSA 法制取的氧气, 为合成氨生产提供氧源, 也可富氧燃烧提供富氧。此外许多化学产品是通过催化氧化反应生产的, 而氧源是空气。一般来说, 用纯氧或富氧代替空气, 在经济上是可行的, 不仅能增产、节省投资, 还能减少放空尾气中的产品损失, 减少环境污染。

2.3 PSA 提纯一氧化碳

CO 是一种重要的化工原料, 用于羰基合成醋酸、醋酐、叔碳酸、DMF、甲酸、碳酸二甲酯、聚碳酸酯、光气和异氰酸酯等的生产。CO 的生产和提纯方法有多种。其中用 PSA 从含 CO 合成气中分离提纯生产 CO 是重要的方法之一。该法适用的气源有(半)水煤气、合成气、铜洗再生气、转炉气、高炉气、德士古炉气等。

2.4 PSA 脱碳和提纯二氧化碳

CO₂ 是一种用途十分广泛需求量很大的重要化工产品。约 40% 用作生产其他化工产品的原料(如尿素、碳铵、纯碱、溶液碳酸钙、甲醇、一氧化碳、水杨酸等), 约 35% 用于提高石油采收率(用富含 CO₂ 天然气井的气体), 约 10% 用于制冷, 5% 用于碳酸饮料碳酸化, 其他应用占 10%。如在焊接过程中, MAG 气体(CO₂ + Ar)性能优异; 用于电子工业、医药研究及临床诊断、CO₂ 激光器、检测仪器的校正气及配制其他特种混合气; 超临界 CO₂ 作为溶剂和反应原料正变得越来越重要, 已开始代替有污染的有机溶剂应用于干洗, 仪器仪表和硅片的清洗, 油漆喷涂; 配制灭火剂、废水处理以及作为加速温室植物生长的气肥; 烟草工业生产膨胀烟丝等。

3 变压吸附基本原理

原理 对于同一种被吸附气体(吸附质)来说, 任何一种吸附在吸附平衡的情况下, 温度越低, 压力越高, 吸附量越大。反之, 温度越高, 压力越低, 则吸附量越小。因此, 气体的吸附分离, 通常采用变温吸附或变压吸附。

如果温度不变, 在加压的情况下吸附, 用减压(抽真空)或常压的方法解吸, 称为变压吸附。可见变压吸附是通过改变压力来吸附和解吸的。变压吸附操作由于吸附剂的热导率较小, 吸附热和解吸热所引起的吸附剂床层温度变化不大, 故可将其看成等温过程, 它的工况近似地沿着常温吸附等温线进行, 在较高压力(p_2)下吸附, 在较低压力(p_1)下解吸。

如果压力不变, 在常温或低温情况下吸附, 高温解吸, 称为变温吸附(简称 TSA)。显然, 变温吸附是通过改变温度进行吸附和解吸的。变温吸附操作是在低温(常温)吸附等温线和高温吸附等温线之间的垂线进行, 由于吸附剂的比热容较大, 热导率(导热系数)较小, 升降温都需要较长的时间, 操作上比较麻烦, 因此变温吸附主要用于含吸附质较少的气体净化。

吸附常常是在压力条件下进行的。变压吸附采用加压和减压相结合的方法, 它通常是由加压吸附、减压再生组成吸附—解吸系统。在等温的情况下, 利用加压吸附和减压解吸组合成吸附操作循环过程。吸附剂对吸附质的吸附量随着压力的升高而增加, 并随压力的降低而减少, 同时在减压(降至常压或抽真空)过程中, 放出被吸附的气体, 使吸附剂再生, 不需外界供给热量便可进行吸附剂的再生。因此又称无热再生吸附。

4 变压吸附脱碳的三种应用类型

一种是脱除变换气中的二氧化碳, 生产液氨和联醇, 这种方法不回收二氧化碳; 第二种是用于尿素生产, 既要讲变换气中的二氧化碳脱至 0.2% 以下, 又要把二氧化碳提纯到 98.5% 以上送尿素生产; 第三种是用于甲醇生产, 既要讲变换气中的二氧化碳脱至 0.2% ~ 1%, 又要控制 CO 回收率在 93% ~ 96%, H₂ 回收率 99% ~ 99.5%, 但设计思路上是相同的。

一是用来替代碳化以增产液氨为目的的

PSA 脱碳工艺, 变换气经 PSA 脱碳后氢氮气中 CO_2 含量小于 0.2%, 直接进铜洗或甲烷化工序。就目前运行的工业装置来看, 氢气收率 > 99%, 净化气中氢氮比在 3.0 左右, 并且在脱除 CO_2 的同时, 还将大部分杂质如 CH_4 、 CO 、 H_2O 、 H_2S 等脱除, 减轻后续精炼工段的负荷, 降低合成气的惰性循环气量。

二是同时制取脱碳净化气和纯度为 98% 以上气体 CO_2 的工艺。该工艺主要用于中小合成氨厂转产尿素, 即在变换气脱除 CO_2 获得含 0.2% CO_2 净化气的同时, 获得纯度为 98% 的 CO_2 气体, 用于合成尿素。该工艺的开发成功, 使 PSA 技术成为合成氨厂碳铵改产尿素的经济、有效方法。另外, 变压吸附脱碳工艺还适用于沼气、垃圾填埋气、焦炭发生炉煤气等各种含二氧化碳并需脱除气源的处理。

三是甲醇生产的 PSA 脱碳工艺。由于净化气用于生产甲醇, 考虑到甲醇合成催化剂的寿命和要尽可能提高 CO 的回收率问题, 一般将脱碳净化气中 CO_2 含量控制在 1% ~ 5% 的水平。据目前此类装置的运行情况, CO 回收率 93% ~ 96%, H_2 回收率 99% ~ 99.5%, 在脱除 CO_2 的同时, 还将变换气中的硫化物脱除到 1 mg/m^3 的水平, 原料气中所含微量氯、 NH_3 、 H_2O 、砷等杂质同时彻底脱除, 可省去预处理工序, 简化了流程, 节省了投资。

5 变压吸附脱碳工艺技术发展的三个阶段

第一阶段 一段法变压吸附工艺。PSA 装置的设计其实取决于净化气要求的 CO_2 含量, 要求越高则在均压设计上加的级数越多, 以多回收气体, 尽量做到放空压力低, 有效气体损失小。采用一段法工艺存在致命的问题。由于要求 PSA 装置出口 CO_2 须控制在 0.2% 以下, 均压次数过多将直接影响吸附器出口 CO_2 浓度, 导致 CO_2 浓度难以控制, 所以一段法均压数不宜设计过多, 这样, 一段法放空压力就高, 气体中 CO_2 浓度不高, 有效气体损失大。

第二阶段 二段法抽真空变压吸附工艺。在一段法工艺基础上, 结合大量的实地工作经验, 从理论研究到装置试验, 开发出了两段法工艺。两段各种独立的装置, 第一段中间气出口 CO_2 浓度控制在 7% ~ 8%, 可以多设均压次数以降

低逆放压力和提高放空气中 CO_2 浓度, 有效减少气体排放。第二段将出口 CO_2 控制在 0.2% 以下, 且将第二段放空气体返回到第一段吸附器回收。这样就达到了提高放空气中 CO_2 浓度的目的, 又相应减少了有效气体损失。该工艺推出后, 在化肥厂得到了广泛的应用。

第三阶段 二段法全吹扫变压吸附工艺。为了进一步提高有效气体收率以及降低运行成本, 研究人员从吸附剂选型, 工艺技术, 程控阀寿命等方面进行深入细致的开发研究和不断改进, 在示范工厂 PSA 装置上反复论证, 不断实验, 开发出成熟的去掉所有动力设备的变压吸附工艺。新工艺在原来的两段法变压吸附尿素脱碳工艺基础上, 减少了无用气体的排放量, 降低了排放气体中有效气体的含量, 利用气体自身压变的动能替代真空设备, 从而达到进一步提高有效气体收率, 吨氨能耗相当于原来十分之一的效果。二段法全吹扫变压吸附工艺已经成功运用于目前世界上最大气量的装置上。该工艺主要业绩如表 1 所示。

二段法变压吸附尿素脱碳工艺技术无论从工程设计, 催化剂研究应用, 设备制造, 装置建设和生产运行, 我国都有成熟的经验和成功的案例。抽真空再生流程是上世纪 90 年代开发的技术, 吹扫再生流程是 2004 年前开发并获得国家专利的工艺, 已有多年的生产运行经验。

6 二种变压吸附工艺的主要特点和比较

6.1 PSA 脱碳抽真空再生流程

采用抽真空降压将被吸附的杂质气体解吸, 使吸附剂获得再生, 其流程特点是, 通常配水环式真空泵, 第二段真空解吸气放空, 有效气体氢气回收率在 98% 以上, 氮气回收率 $\geq 92\%$ 。脱碳运行消耗为真空泵电耗, 折吨氨电耗 $55 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 、吨氨水耗 8 t。

6.2 PSA 脱碳吹扫再生流程

采用第二段的顺放气对第二段的吸附床层进行吹扫, 利用吸附塔内杂质气体分压比顺放气杂质气体分压高, 借助顺放气的吹扫流动, 将吸附剂吸附的杂质气体解吸, 随吹扫气流出吸附塔, 使吸附剂获得再生。其流程特点是, 利用分压不平衡原理, 当吹扫气进入吸附塔后, 吸附床层原有的平衡打破, 吸附剂颗粒中的杂质气体解吸, 伴随吹扫气的不断流动, 平衡不断打破, 杂质气

体不断被解吸，吸附剂达到再生的目的；第二段的解吸气 80% 返回第一段，一部分作为第一段的吹扫气源，另一部分作为升压气回收，第二段只有 20% 解吸气放空，有效气体回收率高，氢

气回收率 ≥99.5%，氮气回收率 ≥96%。整套 PSA 脱碳装置无真空泵、无真空泵电耗和水耗，操作简便，运行费用低，氢气、氮气回收率分别比抽真空流程高 1.5% 和 5%。

表 1 二段法全吹扫变压吸附工艺主要业绩表

序号	使用场合	用户名称	装置规模/ m ³ /h	投产时间	备注
1	PSA 合成氨脱碳	贵州开磷集团	220 000	2010.11	配套 1 Mt/a 磷铵
2	PSA 尿素脱碳	唐山邦力晋银公司	170 000	在建	配套 560 kt/a 尿素
3	PSA 尿素脱碳	山西天柱山集团	170 000	在建	配套 560 kt/a 尿素
4	PSA 变换气脱碳	山西金象	138 000	在建	配套 400 kt/a 尿素
5	PSA 合成氨脱碳	贵州开磷集团	150 000	2008.11	配套 1 Mt/a 磷铵
6	PSA 尿素脱碳	江苏恒盛集团	150 000	2009.4	配套 500 kt/a 尿素
7	PSA 尿素脱碳	山东瑞星公司	146 000	2005.1	配套 400 kt/a 尿素
8	PSA 变换气脱碳	湖北宣化重庆索特	120 000	2007.11	配套 600 kt/a 纯碱
9	PSA 变换气脱碳	湖北宣化贵州兴义	120 000	2007.11	配套 400 kt/a 尿素
10	PSA 尿素脱碳	贵州化肥有限公司	120 000	2007.11	配套 400 kt/a 尿素
11	PSA 尿素脱碳	西兰花科创	104 600	2007.11	配套 300 kt/a 尿素
12	PSA 变换气脱碳	内蒙古乌拉山公司	96 000	2006.3	配套 180 kt/a 合成氨

6.3 二种工艺经济效益对比分析

二种工艺技术主要投资估算见表 2。PSA 吹扫再生流程投资比 PSA 抽真空再生流程投资约高 710 万元。二种工艺主要性能指标见表 3。

表 2 二种变压吸附再生技术装置投资估算表

序号	项目	PSA 吹扫再生流程		PSA 抽真空再生流程	
		数量	价格/万元	数量	价格/万元
1	静设备	46	1360	34	1100
2	动设备			11	460
3	吸附剂	2040	1230	1560	960
4	程控阀等	670	1860	400	1100
5	液压系统		280		170
6	仪表电气		300		210
7	土建材料安装		1400		1100
8	动设备配套				750
9	软件费		420		350
10	运输费		330		270
	合计		7180		6470

由表 3 所示，PSA 脱碳装置按处理变换气量 140000m³/h 计，装置运行时间 8000h，每 kW·h 电价计 0.55 元，每吨水计价 0.15 元，每吨合成氨计价 2200 元。通过吹扫再生流程与抽真空再生流程回收有效气体比较，吹扫再生流程可回收氢气吨氨为 34.19m³，该部分氢气折生产合成氨 0.015t，按吨氨 2200 元计，多回收氢气产生的效益为吨氨 33 元；吹扫再生流程回收氮气相对减少了吹风气补氮，节省的压缩机电耗产生的效益折吨氨为 1.75 元。由此可知，多回收的氢气

和氮气折合经济效益为吨氨 34.75 元。通过吹扫再生流程与抽真空再生流程运行费用比较，吹扫再生流程节省真空泵电耗、水耗和运行维护费用吨氨合计 31.64 元。二项综合经济效益总计为 66.39 元。因此，尽管吹扫再生流程总投资比抽真空再生流程多 710 万元，但年增加综合经济效益为 2162 万元。

表 3 二种变压吸附再生技术装置主要性能比较表

项 目	PSA 吹扫再生流程	PSA 抽真空再生流程
工艺参数		
处理气量/ m ³ /h	140 000	140 000
操作温度/℃	≤40	≤40
操作压力/MPa	2.8	2.8
净化气 CO ₂ 含量(体积分数)/%	≤0.1	≤0.1
产品 CO ₂ 含量(体积分数)/%	≥98.5	≥98.5
H ₂ 回收率/%	≥99.5	≥98
N ₂ 回收率/%	≥96	≥92
运行参数		
真空泵电耗/kW·h/t	0	55
真空泵水耗/t/t	0	8
多损失氮气/ m ³ /t	0	13.76
多损失氢气/ m ³ /t	0	34.19
折损失合成氨/t/t	0	0.015
运行费用		
真空泵电费/元/t	0	30.25
真空泵水费/元/t	0	1.20
折补氮增加加压费用/元/t	0	1.75
折损失合成氨费用/元/t	0	33.00
动力维护费用/元/t	0	0.19
合计/元/t	0	66.39

综上所述，通过上述二种变压吸附再生技术比较，吹扫再生工艺是一种更节能的专利技术。

MDEA 脱碳系统生产中的问题及优化

杨 跃

(黑龙江大庆油田化工有限公司甲醇分公司, 黑龙江 大庆 163411)

摘 要: 介绍 MDEA 脱碳装置消泡剂添加方法和量的优化以及改进情况, 换热器结垢和堵塞的处理措施, 系统优化运行的方法以及注意事项。

关键词: MDEA 脱碳; 消泡剂; 结垢; 优化运行

中图分类号: TQ113.26⁺4 **文献标志码:** B **文章编号:** 1003-6490(2011)02-0038-02

The Problems & Optimization in Production of MDEA Decarbonization System

YANG Yue

(Methanol Branch of Heilongjiang Province Daqing Oilfield
Chemical Co., Ltd., Daqing Heilongjiang 163411, China)

Abstract: Introduce adding method and quantity of antifoamer in MDEA decarbonization system, and the system modification, treatments for heat exchanger scaling and blocking, the system operation optimization and precautions.

Key words: MDEA decarbonization; antifoamer; scaling; optimization operation

我公司合成氨装置 MDEA 脱碳系统采用德国 BASF 公司的活化 MDEA 专利脱碳技术, 该工艺技术是低能耗的脱碳工艺, 为两段吸收、两段再生流程。

1 工艺流程

变换气进入二氧化碳吸收塔下段, 大量的二氧化碳在此段被 MDEA 半贫液吸收, 剩余二氧化碳在上段用 MDEA 贫液吸收。出吸收塔的工艺气二氧化碳含量小于 1000×10^{-6} 。在吸收塔底部引出的吸收了二氧化碳的富液, 经半贫液泵透平回收能量后, 降压到 0.7 MPa 送到中压解吸

塔, 在此解吸出大部分氢气和少量的二氧化碳, 解吸气从塔顶引出, 作为燃料送到蒸汽转化炉。

出中压塔的溶液进入低压解吸塔, 利用来自再生塔的二氧化碳气汽提溶液中的二氧化碳, 出低压塔的二氧化碳经冷却分离后作为产品外送。

低压解吸塔出来未完全再生的 MDEA 半贫液分为两部分: 一部分(作为脱碳主要部分)送入吸收塔循环脱碳, 另一部分送再生塔再生后, 以贫液的形式送吸收塔顶部吸收 CO_2 。

2 活化 MDEA 脱碳工艺的优点

(1) MDEA 溶液具有较强的选择吸收能力。

收稿日期: 2010-11-22

作者简介: 杨 跃 (1984-), 女, 辽宁沈阳人, 助理工程师, 在大庆油田甲醇分公司合成氨车间工作。

节能降耗显著, 运行费用明显降低, 工艺流程简化, 作为更新换代新技术具有更强的竞争力。

参考文献:

- [1] 何家明. 变压吸附脱碳(PSA)抽真空流程和全吹扫流程的运行比较 [C] // 全国气体净化信息站 2007 年技术交流会论文集, 2007.
- [2] 何家明, 李贞亿等. 变压吸附脱碳(PSA)提纯装置在我厂

的使用总结 [C] // 全国气体净化信息站 2007 年技术交流会论文集, 2007.

- [3] 陈健等. 我国变压吸附技术的工业应用现状及展望 [J]. 化工进展, 1998, 18 (1): 14~17.
- [4] 管英富等. 常温高效变压吸附提纯一氧化碳新技术 [J]. 天然气化工, 2007, 32 (1): 61~63.
- [5] 马迎丽等. 变压吸附脱碳在合成氨生产中应用的讨论 [J]. 氮肥技术, 2010, 31 (1): 31, 45.