

变压吸附(PSA)提氢装置使用总结

周辉南 黄布怡

(江门市氮肥厂)

概 述

我厂是以煤为原料采用碳化流程的合成氨厂,主要产品有碳酸氢铵、工业氨水、工业液氨、复合肥、双氧水、液体二氧化碳等产品。经过几次填平补齐和技术改造,合成氨的生产能力已达到2.5万吨/年。

合成氨生产是一个高能耗工业,我厂每年消耗的煤炭(实物)数量为6万吨左右。因此,不断降低合成氨生产能耗,是企业挖潜、增产、提高经济效益的一条重要途径。

由于氨合成一次反应生成的氨量很少(一般不超过15%),大量未反应的原料气体必须循环重新返回系统使用。随着时间的增加,原料气体中的惰性气体含量不断上升,引起氨的合成率下降,从而使产量也逐渐降低。为了解决这个问题,在生产过程中不得不放掉一些原料气体(称为放空气和弛放气),以维持原料气体中较适当的惰性气体含量,放掉的气体中除含有氨、氮、甲烷、氩等组份外,还含有大量氢(占气体总体积的50~55%)。为回收这些气体,1985年,我厂上了一套以回收氨为主的等压吸氨装置,回收氨后的气体全部送到煤球车间作辅助燃料。但是,将宝贵的氢也作为燃料烧掉实在是太可惜。根据能源测试资料,每生产1吨氨放空气量足有150标米³左右,为了更充分、合理地利用大量的放空气,降低能耗,我们采用了PSA法回收放空气中的氢气。第

一期氢气先返回生产系统作为合成氨生产的补充氢气,第二期利用回收的氢气生产双氧水,在确定方案时,考虑留有一定的余地。因此,我们选用了一套处理放空气量为1000标米³/时(无氨基)的PSA装置,该装置是采用四塔一次均压工艺流程,1987年8月建成投产至今,运行情况正常,收到了一定增产、节能、增加利润及开发多种产品的效果。

一、生产原理

变压吸附法是利用吸附剂对气体的吸附容量随压力的不同而有差异的特性,在吸附剂选择吸附的条件下,加压吸附除去杂质组份,减压脱附这些杂质,使吸附剂得到再生,如图1所示。从图中可看出,对杂质组份呈线性状吸附等温线的吸附剂更适合于PSA。常用的吸附剂有分子筛和活性炭两种,它们对合成氨厂放空气和弛放气各组份的吸附选择性如图2所示。从图中可看出,PSA至少要两个塔循环操作,才能达到连续提取氢气的目的。整个操作过程都是在环境温度下进行。PSA与其他吸附过程不同之处在于其再生过程,它需要有三个步骤,首先是把停止吸附的塔内压力逐步降到低压,然后由一部分产品气在低压下冲洗该床层,即进一步降低床层的杂质分压,最后用产品气将床层加压到吸附压力。采用PSA从氨厂放空气和弛放气中回收氢的纯度一般在98.5~99.9%的

范围,回收率达60~80%。

二、主要设备及 工艺流程

PSA装置包括前处理、干燥和吸附三个部分,其中干燥和吸附两部分(除产品氢气和解吸气两个贮罐外)的设备、管道、阀门及仪表均由化学工业部西南化工研究院成套提供,总投资(包括土建费用)为40万元左右。主要设备一览表如下。

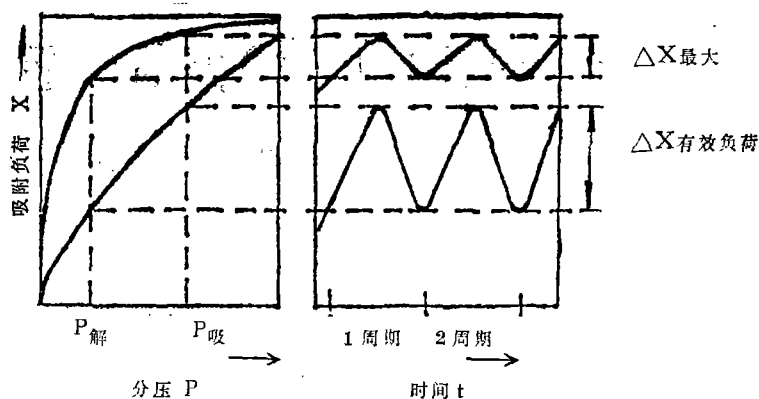


图1 两种不同形状的吸附等温线对PSA有效负荷的影响

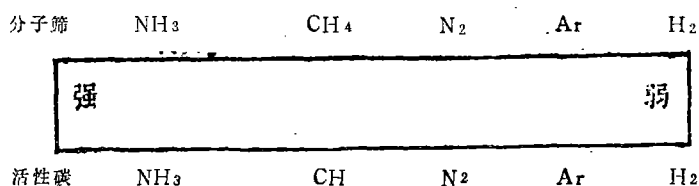


图2 吸附强弱顺序

表1 主要设备一览表

所属部分	设备名称	型号及规格	数量	备注
前处理	一级洗氨塔	Φ1600/Φ1000 H1000	1台	
	二级洗氨塔	Φ1200 H8000	1台	
	定量往复泵	1DB15/30 1.5M ³ /hr	4台	
干燥	二级分离器	Φ273×9 H1053	1台	内装硅胶0.4M ³
	加热器	Dg400 H1926 F10M ²	1台	
	干燥器	Dg500 H2026	2台	
吸附	过滤器	Dg80/Dg50 L370	1个	内装5A°球形分子筛1.36M ³
	吸附塔	Dg600 H5000	4台	
	过滤器	Dg80/Dg50 L370	1个	
	阻火器	Φ273×6 H330	1个	
	产品氢气贮罐	16M ³	1台	旧液氨贮槽改制
	解吸气贮罐	16M ³	1台	旧液氨贮槽改制
仪表	空气压缩机	B0.9/8 0.9M ³ /min	2台	仪表空气用

主要工艺流程见图3

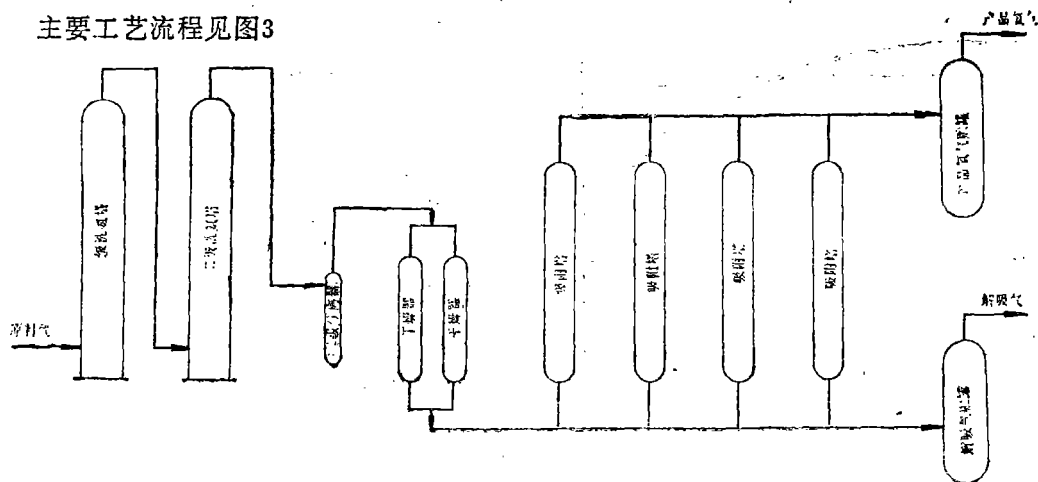


图3 PSA提氢装置工艺流程图

三、PSA装置的运转情况

1. 该装置在1987年8月底建成，9月初一次开车成功，在连续72小时的指标考核运转中，取得满意的结果。产品氢气纯度达到99%以上，氢回收率70.5%以上。

2. 该装置投产至今，已经正常运转了两年时间，实践证明该装置技术成熟，设备可靠。

3. 在生产中突出地显示了这一工艺有如下特点：

1) PSA的吸附压力为14~16公斤/厘米²，而放空气和弛放气压力都在此值范围内，因此不用加压，而吸附剂再生是在常压下进行，也不需外加真空泵。可以认为，整个过程不需能耗。

2) 由于吸附剂是利用压力效应解吸，再生速度快，故周期可以很短，一般为10~20分钟，因而吸附剂利用率高，所以尽管所用吸附剂容量不很高，但所需设备体积都较小，有利于强化工艺过程。然而，该工艺对程序切换阀门的质量要求比较高。

3) PSA装置处理气量弹性大。一般情

况下，处理气量可以在设计能力的20~120%范围内波动，不影响产品质量与回收率，只是操作周期相应有点变化。

4) 启动快，生产平衡时间短，开停车方便。从富氢混合气中把氢分离出来，若用深冷法，生产平衡时间一般需用二~三天，而用变压吸附法只用一、两小时即可达到平衡。在这段时间里，吸附塔流出的产品氢完全用于自身的冲洗、置换和充气过程，使各塔完成吸附剂的再生。一、二小时后，产品氢纯度完全合格，并趋于稳定，于是便可连续生产纯氢。

在运行中，如有故障发生，可能导致装置停车。此时，只要不是压缩空气系统的问题，装置即可转入全封闭状态，保持停车时的工作程序，待故障排除后，操作人员便可启动程序控制器，生产很快转入正常，故开停车不但非常方便，而且安全保险。

5) 对环境不造成污染，无环保问题。

6) 当氢气返回合成系统时，PSA装置欠佳之处是氢回收率要比其他方法显得稍低些，这是由于再生阶段中降压和冲洗步骤要损失部分气体所致。

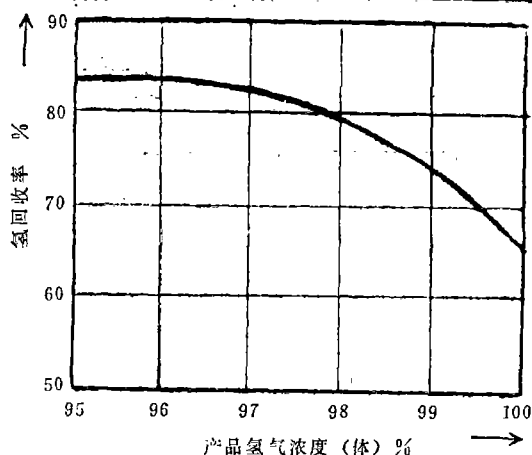


图4 四塔二均PSA产品浓度与收率的关系

图4表示了产品氢气纯度与氢回收率之间的关系。从图中可以看出,随着产品纯度的下降,回收率有较大幅度的提高,虽然变压吸附法的氢回收率要比低温冷凝法和钯膜扩散法(回收率为95%)低,但此法所得氢的纯度之高,却是后两者所望尘莫及的。由于氢纯度高,它不但可以重新返回氨合成系统,而且也可用于精细化工和各种加氢产品,这将给合成氨厂产品多样化、提高经济

效益带来明显的好处。

四、经济效果

经过两年多的生产实践,我们这套装置有如下几方面的效果:

1.增产。按我厂能源测试数据得知,进入PSA装置的气量为150标米³/吨氨,氢回收率按较低的55%计,则每年回收的氢气量为113万米³,可生产合成氨约550吨,按现行价1700元/吨氨计,每年可增加销售额约100万元,故只要几个月即可全部收回投资。

2.节能。根据计算,使用PSA装置后,平均每吨合成氨可节约标准煤10~12公斤,节能约7万大卡/吨氨。由于回收氢气返回合成氨生产系统作原料气,可在基本不增加煤炭总耗量的情况下,增加合成氨的产量。因此,由于增产、节煤,利润就可增加。

3.氢气成本低。回收的产品氢气仅为电解法制氢成本的五分之一左右,见表2。

表2 变压吸附提氢与水电解制氢比较

方 法	设 备 材 料	氢 纯 度 %	电 耗 度/千米 ³	蒸 汽 耗 吨/千米 ³	水 耗 吨/千米 ³
水电解法	镀镍钢	99.8	5500	2	200
变压吸附法	16MnR	99.9	30	0.1	9

4.氢气纯度高,杂质少。可用作加氢化工产品的原料。我厂现已为PSA配套了一套年产4000吨双氧水的生产装置。这样,每年增加的产值可达1000多万元。其次,氢气也可作为商品直接出售,还可再作适当的纯化处理,得到99.999%以上的高纯氢,用于电子、半导体、高纯合金冶炼等工业和分析用载气。因此,PSA技术分离回收氢气,存在着较大的潜在经济效益。

五、讨论

1.由于该装置使用了大量的自动化仪表,因此这些仪表的质量,以及仪表的维修力量能否配套是该装置能否实现长期运转的关键。在这两年多时间里,影响装置停车基本上都是由仪表故障引起的。

2.氨合成系统送来的原料气体在进入本

装置前先经两级水洗除氨,如何防止带水进入干燥部分,也是一个非常重要的问题,我厂已发生过两起带水事故,被迫停车更换硅胶。今后要加大二级分离器,安装带水警报显示,可以在一定程度上解决这个问题。

我们认为,如回收的氢气仅作为合成氨系统增加氨产量的原料气,则变压吸附法和低温冷凝分离法都可应用,但鉴于中、小型合成氨厂放空气和弛放气的气量波动范围较

大,又考虑到其他气体的回收以及今后发展加氢产品等因素,则以采用变压吸附法为宜。

参 考 文 献

[1] Abraham Johan, 欧洲专利22603 (1981) .

[2] 西南化工研究院,《四塔PSA提氢工艺试验数据汇编》(内部资料), 1983。

[3] 钱有芳,《化学工程》, 1981。



(上接第14页)

综上所述,天然檀香烯和檀香醇的合成虽有许多方法报导,均因合成路线长、技术难度大,至今尚未能工业化。因此,寻找天然檀香油替代合成檀香油的研究工作方兴未艾,尤其是兼有檀香香气和其它香气的新型合成檀香油,有待进一步开发。

参 考 文 献

[1] 司英隆,香料(日), 6, 154, (1987) .

[2] 印藤元一,《香料实用知识》,轻工业出版社(1987) .

[3] 《世界精细化工手册续编》,化学工业部科技情报研究所(1986) .

[4] U.S.P. 3499937 (1970) .

[5] 日特开昭57-118507.

[6] 日特开昭52-133947.

[7] U.S.P. 4052341, (1976) .

[8] 日特开昭60-29690.

