

羰基合成工业中分离提纯 CO 方法

刘来志 薛子文

(兖矿国泰化工有限公司, 山东 滕州 277527)

摘 要: 羰基合成工业中使用的分离提纯 CO 方法主要有 Cosorb 法、膜分离法、深冷法和变压吸附法。分析了几种分离方法的特点, 重点介绍变压吸附法在我公司的应用。

关键词: CO 分离; Cosorb 法; 膜分离法; 深冷法; 变压吸附法

中图分类号: T Q127. 1⁺ 2 文献标识码: A 文章编号: 1003- 6490(2010)04- 0046- 03

0 引 言

羰基合成是在有机化合物分子内引入羰基和其它基团而成为含氧化合物的一类反应, 也可称为羰基化反应(Carbonylation); 是以合成气(CO 和 H₂) 与烯烃、或炔烃、或醇、或卤代烃等有机化合物反应, 生产醇、醛、酸、酯和酰胺等内容广泛的精细化学品的最有效的途径之一。由于羰基合成中许多反应属于“原子经济”型反应, 达到了充分利用资源又具有环境友好性, 使得一些传统的催化氧化过程正在被羰基合成技术逐步替代, 羰基合成工业已成为最活跃的化工前沿领域之一^[1]。高纯度 CO 是羰基合成工业的关键原料, 其需求量随着羰基合成工业的不断壮大而增大, 从含 CO 混合气中分离提纯 CO 技术一直是羰基合成工业中的重要研究对象。

CO 广泛存在于水煤气、半水煤气、焦炉气、合成气、高炉气、天然气转化气、合成氨弛放气和其它工业废气中。目前从混合气中分离提纯 CO 的技术主要

有 Cosorb 法、深冷法、膜分离法和变压吸附法。

1 Cosorb 法^[2~4]

1970 年代初美国 Tenneco 化学公司成功开发了双金属络合物分离、提纯 CO 技术, 简称 Cosorb 法。该法使用四氯化铜铝- 甲苯络合物作吸收剂, 据 Tenneco 报道, CO 的回收率和纯度都可达到 99% 以上。我国 20 世纪 80 年代引进的第一套甲苯二异氰酸酯(TDI) 装置中就是用该技术分离 CO。Cosorb 法技术的主要特点有:

- 1) CO 的回收率高、产品气 CO 纯度高, 都可达到 99% 以上;
- 2) 吸收剂的吸收容量大、气液比大, 吸收剂的操作循环量小;
- 3) CO 的吸收分离可以在常温常压下进行, 操作压力范围广;
- 4) 原料气中杂质组分如 CO₂、N₂、H₂、CH₄ 对吸收分离的影响小, 不需预处理。

收稿日期: 2010- 06- 07

作者简介: 刘来志(1981-), 男, 2004 年毕业于武汉化工学院过程装备与控制工程专业, 助理工程师, 现从事化工项目建设技术管理工作。联

系电话: 13562200924

虽然 Cosorb 法有如上特点,但也有致命的缺点:四氯化亚铜铝-甲苯溶液对原料气中的 H_2O 、 NH_3 、 H_2S 这些有害组分敏感,它们能使络合液中的活性组分降解失活,并产生有害的 HCl 气和铜盐沉淀,造成设备和管道腐蚀严重,因此工艺需要复杂的预处理系统。加热解吸出的 CO 气中带甲苯蒸汽、氯离子,还要增设后处理工序。总之 Cosorb 法设备投资大,操作费用高,且存在腐蚀和环境污染问题,已基本被淘汰。

2 膜分离法^[5~6]

膜分离 CO 技术是上世纪 70 年代开始商业化的气体分离技术,最早该技术用于合成氨弛放气的氢回收,近年来被用于煤化工的气体分离。膜分离装置是由在钢容器内的半渗透膜组成,此技术要求在高的合成气压力下应用,每一种气体组分进入膜装置,表示其特性的渗透率是溶解能力和渗透能力的函数。气体的相对渗透由快到慢如下: H_2O 、 H_2 、 He 、 H_2S 、 CO_2 、 O_2 、 Ar 、 CO 、 CH_4 、 N_2 。渗透快气体分子从高压侧通过纤维壁渗透到低压侧,由于气体中各组分在高压侧和低压侧的不同分压形成的分离推动力,使非渗透的气体将得到 CO 产品。上述“相对渗透率”清楚地说明仅能制取低纯度的 CO 产品,通常可通过多级气体分离膜和循环压缩渗透组合来得到高纯度的 CO 产品,纯度可达 98%。

在气体膜分离技术的应用中,以美国空气产品和化学 (Air Products and Chemicals) 公司的普里森 (Prism)、卡特斯 (Caactus) 膜分离器和孟山都 (Monsanto) 公司的普里森 (Prism) 膜分离器最为广泛。安徽淮化精细化工股份有限公司就有利用普里森膜从德士古气化炉水煤气中分离提取 CO 的装置, CO 产品纯度设计值 $\geq 96\%$; 华鲁恒升年产 20 万醋酸装置 CO 分离工艺就是用的膜分离技术;上海焦化有限公司也在新上一套采用膜分离法生产高纯度 CO 的装置。

膜渗透法虽具有建设周期短、投资低、流程简单可靠、能耗低、高压下制备 CO 产品等优点,但要求较高的合成气压缩动力,所以要求较高 CO 纯度时,该

法不甚合理。

3 深冷法^[7~8]

深冷分离法又称低温精馏法,利用各种气体组分的沸点差异,通过低温蒸馏来实现气体混合物的分离。1925 年由德国 Linde 公司开发成功,上世纪 60 年代开始在工业上应用于制备高纯度 CO 。深冷分离技术在我国已经发展几十年了,技术自 90 年代开始国产化,也越来越成熟。深冷法分离 CO 技术又分为甲烷洗工艺和部分冷凝:甲烷洗工艺是利用低温下液态甲烷对 CO 溶解力相当强的特点,在洗涤塔中用液态甲烷洗涤原料气中 CO ,再通过 CO/CH_4 塔精馏得到高纯度 CO ,一般用于双高产品,即 CO 纯度大于 99%, H_2 纯度也要大于 98% 以上,且产品为中、高压;部分冷凝法是利用 CO 与其他气体组分冷凝点的差别,使混合气在 $-165\text{ }^\circ\text{C} \sim -210\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下,使某一组分或几个组分冷凝液化,其他组分保持气态,从而将 CO 分离出来,一般用在产品 CO 纯度要求大于 99%, H_2 纯度仅要求 96%~98%,且产品为低压。

上海吴泾化工总厂引进英国 BP 公司年产 10 万 t 醋酸项目配套的 5.5 万 t/a CO 装置,其中 CO 分离工序的深冷分离工艺采用德国 Linde 公司的专利技术,关键设备冷箱由 Linde 公司提供,该装置 1996 年 8 月完成试车, CO 纯度为 98.9%,达到设计指标。2009 年中国石化扬子石油化工有限公司中英合资 50 万 t/a 扬子 BP 醋酸项目的 CO 装置采用深冷分离工艺生产 CO ,分离单元冷箱采用美国空气产品公司 (Air Products) 的甲烷洗涤深冷分离技术,产品纯度可达 99%。

深冷法具有工艺成熟,处理量大,回收率高等优点;但不足也较多, a. 要消耗大量的冷量; b. 由于 N_2 、 CO 的相对分子量几乎相同、沸点相近,当原料气中含 N_2 时动力消耗较大; c. 原料气体中的 H_2O 、 CO_2 等组分在低温下成固体,易堵塞管,必须清除; d. 采用的低温合金钢及关键设备需进口。总之,深冷法工艺设备复杂,投资大,操作费用低,只有在 CO 含量高、产量大规模装置上使用才有经济性。

4 变压吸附法

变压吸附技术应用于提取 CO, 是 1979 年德国 linde 公司研制开发的技术, 1984 年建立了第一套工业装置。其基本原理是根据混合物中不同的吸附质在吸附剂上的吸附量不同, 以及同一吸附质在吸附剂上的吸附量随着吸附质的分压不同而变化的原理设计的分离过程。在中国, 化工部西南化工研究设计院 1992 年在山东淄博第一次建设 500m³/h 生产能力的 PSA-CO 装置。

我公司于 2008 年建成一套 70 000m³(标)/h 变压吸附提纯 CO 装置, 经过改造后运行稳定, 合格 CO 气(CO ≥98.5%、H₂ ≤0.50%、H₂S+ COS ≤0.2ppm) 送醋酸合成工段生产醋酸, 纯度 ≥91% 的氢气送往甲醇合成工段生产甲醇。该装置采用成都天立公司变压吸附提纯 CO 专利技术, 整套装置由四个工序组成, 即 PSA-CO₂- I、PSA-CO₂- II、PSA-CO- II 和 PSA-H₂S- IV。PSA-CO₂- I 粗脱碳工序采用 32 台吸附塔、5 塔同时吸附和 23 次连续均压; 即 32- 5- 23 工艺流程; PSA-CO₂- II 精脱碳工序采用 18 台吸附塔、5 塔同时吸附和 8 次连续均压, 即 18- 5- 8 工艺流程; PSA-CO- II CO 提纯工序采用 20 台吸附塔、5 塔同时吸附和 13 次连续均压, 即 20- 5- 13 工艺流程; PSA-H₂S- IV 硫浓缩工序采用 28 台吸附塔、五级浓缩工艺流程。其中只有 PSA-H₂S- IV 硫浓缩工序采用真空解吸, 其他三个工序采用冲洗解吸, 取消了真空设备。本装置的主要特点有:

4.1 工艺流程技术特点

用成熟、先进的变压吸附专利技术提纯 CO, CO 回收率高, 运行费用低, 每生产 1 标方产品 CO 耗电 0.057kW, 经济效益显著。

4.2 变压吸附专用程控阀技术特点

由于变压吸附装置的特殊性, 需要大量的程控阀频繁动作, 程控阀是变压吸附装置完成工艺过程的重要部件, 也是装置实现正常运行、可靠工作的关键设备。因此, 程控阀的操作指标和要求均较一般阀门高得多, 除了应具有良好的密闭性能和快速的启闭速度外, 还必须能在频繁动作下, 长期可靠运行。装置采

用的专用程序控制阀, 具有流体阻力小、密封面使用寿命长等优点。该阀门密封性能好, 开关灵活, 装置连续平均无故障运行时间大于 30 000h。阀门内、外密封在动作 50 万次以后满足 ANSI B16.104 密封要求。

4.3 变压吸附专用吸附剂技术特点

变压吸附装置常用的吸附剂有: 硅胶类、氧化铝类、活性炭类、分子筛类等。吸附剂的良好吸附性能是吸附分离过程的基本条件。在变压吸附过程中吸附剂的选择要考虑组分间的分离系数尽可能大, 解决吸附和解吸之间的矛盾, 吸附剂对杂质应有较大的吸附量, 同时被吸附的杂质应易于解吸从而在短周期内达到吸附解吸平衡, 使分离提纯过程能够维持下去。气体组分的分离系数越大, 分离越容易, 得到的产品气纯度越高, 同时回收率也越高。吸附剂选择是否合理直接关系到变压吸附的分离效果, 直接关系到气体的回收率。因此, 选用的都是性能优良的专用吸附剂。

4.4 变压吸附专用液压驱动系统技术特点

采用的变压吸附液压控制系统, 具有操作稳定性高、刚性好、运行平稳、动作安全可靠、使用寿命长的特点, 其阀门开启速度调节功能可控制均压速度、减少气流对吸附剂的冲刷、大大延长吸附剂的使用寿命, 降低装置噪音。

4.5 变压吸附专用控制系统技术特点

本装置先进成熟的控制软件包可自动实现吸附时间的优化, 自动在保证产品纯度合格的情况下追求 CO 回收率的最高。使用的自适应随动调节软件具有自动切塔功能, 当吸附塔出现故障时, 可自动切塔运行, 进行不停车检修, 装置的运行可靠性大大提高。为保证本装置长周期可靠、稳定运行, 根据多套大型变压吸附工业装置收集的操作数据, 对不同工作状态的吸附塔绘制完整的压力曲线, 结合程序控制经验, 逐一分析在各种工作状态下因切塔带来的不良因素, 特编制切塔程序。切塔程序操作灵活, 在计算机程序控制下, 可以组合多种运行方式, 当任意一个或多个吸附塔处于故障状态时, 可以安全地从本装置中切除, 单段最多可切除 5 塔运行, 切塔后装置能力变化不大, 大大地提高了装置运行的可靠性。

(下转第 51 页)

连锁系统的方式改造方案。

(1) 采用 PLC 可编程序控制器、DCS 集散控制系统和 ESD 紧急停车系统,要与软件公司合作;依据工艺流程,工艺控制点及工艺控制参数等确定自动控制及安全连锁控制点。

(2) 采用安全仪表系统(SIS)系统,依据工艺控制点及工艺控制参数;主要设备等确定安全连锁控制点。

(3) 易燃物体储罐安全控制,根据储罐内介质及储存量确定安全连锁控制及安全设施位置和数量。

设计应当委托具有资质的设计单位承担。对于高度危险装置的自动化控制和安全连锁系统方案设计,建议委托具备甲级资质、有经验的设计单位承担。

3) 安装、调试和投入运行。自动控制及安全连锁装置的安装、调试,必须由具备能力有资质的单位承担,企业应当选派人员参与安装调试工作,培养自己的技术人才。

4 改造中存在的问题

1) 有些小企业设备简陋陈旧,经营效益不佳,安

全仪表较落后,自动化控制和安全连锁改造实施进度慢。

2) 改造采用 DCS 集散控制系统的,还有安全连锁控制点不完善或没有安装安全连锁装置。

3) 采用安全仪表系统(SIS)系统的,没有安全连锁连锁和紧急切断处理装置。

4) 危险物体储罐附近没有或少设了可燃气体浓度监测报警及有毒气体浓度监测报警。

5) 危险物体管道与设备连接的阀门部分没有加逆止阀。

总之,化工企业危险工艺装置安装了自动控制和安安全连锁后,降低了事故发生率和危害程度,避免造成重大人身伤害及重大财产损失。稳定工艺参数、保证产品质量、减轻劳动强度同时实现生产过程的优化控制,确保安全生产。

[参 考 文 献]

- [1] 国家安全监管总局编. 首批重点监管的危险化工工艺目录. 2009.
- [2] 汪镇安编. 化工工艺设计手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [3] SH/T 3018- 2003,石油化工安全仪表系统设计规范[S].

(上接第48页)

变压吸附气体分离技术具有基建投资小、水电消耗少、经营成本低、安全性能好、操作维修简单、启动供气快、自动化程度高、无设备腐蚀和环境污染等优点。其不足之处在于:①对原料气要求较高,当原料气中 $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ 达到 1% 时,CO 纯度只能达到 96%;②若原料气 CO 浓度较低时,则 CO 回收率随之降低;③PSA 装置的规模受一定限制,若处理气量大,需要多套并联操作;④装置密集检修难度大,动设备及程控阀动作噪音较大。

[参 考 文 献]

- [1] 夏春谷,陈静. 羰基合成技术在精细化学品中的应用[J]. 精细

化工原料及中间体, 2006, (9): 3- 5.

- [2] 朱道藩. Cosorb 法分离提纯 CO[J]. 精细化工, 1986, 3(3): 42- 46.
- [3] 张文效, 耿云峰. 一氧化碳分离技术[J]. 现代化工, 2003, 23(10): 43- 45.
- [4] 耿晨霞. 变压吸附分离 CO 技术及其在羰基合成工业中的应用[J]. 山西化工, 2006, 26(3): 49- 51.
- [5] 郑振安. 一氧化碳的生产技术[J]. 氮肥设计, 1992, 30(6): 62- 74.
- [6] 李仲来. 气体膜分离技术及其应用[J]. 小氮肥设计技术, 2004, 25(1): 6- 10.
- [7] 景志宏. 煤制 CO 技术经济分析[J]. 油气田地面工程, 2006, 25(11): 51- 52.
- [8] 徐念椿. 7000Nm³/hCO 装置[J]. 上海化工, 1996, 21(6): 4- 7.

of Low-oil Circuit Breaker

FENG Shen-li

(Zhongyuan Dahua Company of Henan Coal
Chemical Group, Puyang 457004, China)

Abstract: This article introduces the common troubles of SN10-10 low-oil circuit breaker. Experiences of daily maintenance and troubleshooting are described.

Key words: low-oil circuit breaker; trouble; treatment method

Discussion on Determination of Biuret

Ji Xi-xia, GU Feng-mei

(Jiangsu Huachang Chemical Co.,
Ltd. Zhangjiagang 215634, China)

Abstract: The method of spectrophotometric with copper complex salt is used internationally in the analysis on Biuret, but there are some other substances which produce adverse effect on determination of biuret in Urea's production, which will impair Urea's quality. After repeated experiments, analysis showed that a kind of amino in the production process was the main factor influencing Urea's quality. To obtain accurate results, the amino need to be removed.

Key words: Biuret; Determination; Discussion

Discussion on New Formula of Anti-solidifying Gel in MMU System

ZHOU Jia-lin

(Urea Department of Talimu Petrochemical
Company, Kuerle 841000, China)

Abstract: This article introduces a new formula of anti-solidifying gel.

Key words: MMU gel; free formaldehyde; urea; mole ratio

Manufacturing Technology of Explosive Composite Board

LIU Chun-yan, TIAN Zhao-yang

(Jiangsu Zhongsheng High-tech Industry
Co., Ltd, Nanjing 211112, China)

Abstract: Manufacturing technology of explosive composite board is described.

Key words: explosive composite board; structure; manufacturing; inspection

Transformation on Externally-heated Rotary Reactor

XING Yong-ping

(Xi'an Sanrui Industry Co., Ltd, Xi'an 710075, China)

Abstract: Externally-heated rotary reactor is divided into several sections. Sealing heat-insulation layer is set between two jackets. After transformation, heat utilization rate is improved.

Key words: externally-heated rotary reactor; jacket; jacket seal; heat-insulation layer of jacket; temperature gradient control

A Method of Separating and Purifying CO in Carbonyl Synthesis Industry

LIU Lai-zhi, XUE Zi-wen

(Yankuang Cathay Coal Chemicals Co.,
Ltd Tengzhou, Shandong 277527, China)

Abstract: Main methods of separating and purifying carbon monoxide in carbonyl synthesis industry are Cosorb, mem-

brane separation, cryogenic separation and pressure swing adsorption. Characteristics of several separation methods are analyzed and the application of pressure swing adsorption in our company is focused on in this paper.

Key words: CO Separation; Cosorb; Membrane Separation; Cryogenic Separation; Pressure Swing Adsorption

Transformation on Automation and Safety Interlock for Dangerous Process in Chemical Enterprises

LUO Xiao-qing

(Zhuzhou Chemical Group of China Salt
Corporation, Zhuzhou 412004, China)

Abstract: Transformation on automation and safety interlock for dangerous process is conducted so as to reduce the risk and assure safe production.

Key words: dangerous process; automation; safety interlock; transformation

Anti-seismic Check of Large-scale Storage Tank Design

JIANG Guo-ping¹, LI Rui-qiu²

(1. Chemical Engineering College of North
Nationalities University, Yinchuan 750021, China;

2. Ningxia Baota Petrochemical Engineering
Design Institute, Yinchuan 750002, China)

Abstract: This article introduces the anti-seismic check of large-scale storage tank design. Computing procedure is described too.

Key words: large-scale storage tank; anti-seismic check; reliability

Strength Calculation and Comparison of the Sealing Cone on the Drum with U-jacket

ZENG Zhen¹, LU Ya-ling², WANG Wei-guo³

(1. School of Mechanical and Electrical
Engineering, Wuhan Institute of Technology,
Wuhan 430073, China; 2. Wuhan Pharmaceutical
Industry Design Institute, Wuhan 430077, China;
3. School of Chemical Engineering and Pharmacy,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Aiming at the structure characteristics of the sealing cone on the drum with U-jacket, the strength of the sealing cone was calculated and analyzed according to the current standard of "mechanical mixing equipment" (HG20569-94) and "steel pressure vessels" (GB150-98), the results show that the thickness of sealing cone is often greater than the thickness of the U-jacket's, it is unsafe that the thickness of sealing cone is replaced with the thickness of the U-jacket, moreover, the results of the "mechanical agitation equipment" (HG20569-94) is greater.

Key words: U-jacket; sealing cone; strength calculation

Transformation on "Soap Preparation" Experiment Design

WANG Hong-yun

(Changsha Environmental Protection
College, Changsha 410004, China)

Abstract: This article describes how to simplify the experiment procedure, reduce the cost and improve the efficiency for "soap preparation" experiment.

Key words: soap; preparation; tela; filtration