

设计技术

制氮工艺技术的比较与选择

余化 冯天照

(中国五环工程有限公司 湖北 武汉 430223)

摘要: 介绍了深冷分离、PSA 变压吸附和膜分离 3 种制氮工艺的工作原理和工艺流程; 比较了 3 种制氮工艺的工艺性能、主要设备和相对投资; 提出了如何根据不同的氮气需求选择合适的制氮工艺的方法。

关键词: 制氮工艺; 深冷分离; PSA 变压吸附; 膜分离

中图分类号: TQ116.15 文献标识码: A 文章编号: 1004-8901(2012)01-0013-04

Comparison and Selection of Nitrogen Producing Process Technology

YU Hua, FENG Tian-zhao

(China Wuhuan Engineering Company Ltd., Wuhan Hubei 430223 China)

Abstract: Author has introduced the working principle and process flow of three kinds of nitrogen producing processes of cryogenic separation, pressure shift adsorption (PSA) and membrane separation; has compared the process performance, main equipment and relative investment for three kinds of nitrogen producing processes; has presented the suitable methods for ammonia producing process selected according to different demand of nitrogen gas.

Key words: ammonia producing process; cryogenic separation; pressure shift adsorption (PSA); membrane separation

氮气在石油化工装置中被广泛用作吹扫、保护气和密封气。通常采用空气分离法从空气中提取氮气, 可选择深冷分离、PSA 变压吸附和膜分离 3 种工艺流程。不同的氮气需求, 选择不同的制氮工艺, 对提高装置可靠性、降低生产成本具有重要意义。

1 深冷分离制氮

1.1 工作原理

空气经过压缩、冷却、净化后, 再利用热交换把空气液化成为液空。根据液氧和液氮的沸点不同, 通过对液空的精馏, 氧在精馏塔底部富集, 形成富氧液空, 在精馏塔顶部得获得氮气。

1.2 工艺流程

空气经压缩机加压至约 0.8 MPa, 并先后经压缩机后冷却器和预冷机组冷却至 20 °C 以下后, 进入切换使用的分子筛吸附器, 空气中的二氧化碳、碳氢化合物和水分被吸附并得以净化。净化空气进入主换热器, 被返流的富氧空气冷却至饱和温度约 -168 °C 后进入精馏塔底部参与精馏, 在塔顶得到纯度高达 99.99% 的氮气。一部分氮气经主换热器复热后作为产品送出, 其余进入冷凝蒸发器被冷凝为液氮。大部分液氮作为回流液返回精馏塔参与精馏, 少量液氮送液氮储罐贮存。液氮产量约为气氮产量的 8%。

精馏塔底得到含氧约 30% 的富氧液空经节流后进入冷凝蒸发器的蒸发侧, 用以冷凝气氮。从冷凝蒸发器顶部抽出的富氧空气大部分直接进入主换热器

复热, 并从主换热器中部抽出, 温度 -153 °C 进入透平膨胀机绝热膨胀到 0.03 MPa, 温度约 -183 °C, 为深冷分离提供冷量。膨胀后的富氧空气与另外 1 股节流后的富氧空气混合后进入主换热器, 与正流空气换热, 复热至常温后一部分用作分子筛的再生气, 其余放空。深冷分离制氮工艺流程见图 1。

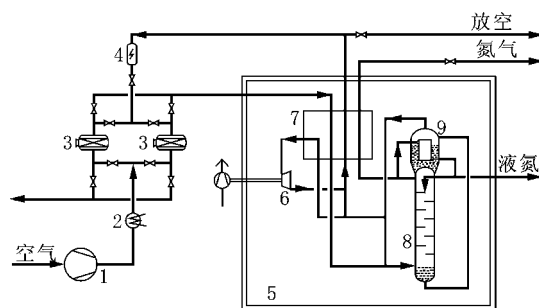


图 1 深冷分离制氮工艺流程

1—空气压缩机; 2—预冷机组; 3—分子筛吸附器; 4—电加热器; 5—冷箱; 6—透平膨胀机; 7—主换热器; 8—精馏塔; 9—冷凝蒸发器

2 PSA 变压吸附制氮

2.1 工作原理

在一定的压力下, 由于空气动力学效应, 氧和氮在碳分子筛表面上的扩散速率不同, 氧的扩散速率远大于氮。在吸附未达到平衡时, 氧被碳分子筛大量吸附, 氮在气相中得到浓缩富集, 形成产品氮气。

作者简介: 余化(1978年-)男, 湖北罗田人, 2006年毕业于华中科技大学制冷及低温工程专业, 工学硕士, 工程师, 从事化工项目工艺专业设计工作。

由于碳分子筛对氧的吸附容量随压力的不同而有明显差异,降低压力,即可解吸碳分子筛吸附的氧分子,使碳分子筛再生,并循环使用。碳分子筛对氧、氮的吸附动力学曲线见图 2。

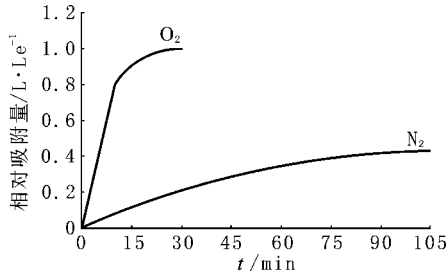


图 2 碳分子筛对氧、氮的吸附动力学曲线

2.2 工艺流程

空气经压缩机压缩至 0.85 MPa 并被压缩机后冷却器冷却至约 40 °C 后,进入空气净化单元除去压缩空气中的尘、水及油雾,然后进入 PSA 变压吸附单元。该单元设置 2 个吸附塔,1 个塔吸附产氮,1 个塔脱附再生,通过 PLC 控制切换阀的开关,使 2 个塔循环交替。吸附、均压、解吸、吹扫 4 个工作过程如下。

(1) 吸附。当洁净的压缩空气进入 A 塔经分子筛向出口流动时,A 塔压力逐渐上升至约 0.8 MPa,空气中的 O₂、CO₂ 和 H₂O 等被分子筛吸附,未被吸附的氮气从吸附塔出口流出进入氮气缓冲罐,吸附持续时间约 60 s。

(2) 均压。A 塔内的分子筛吸附饱和后,停止吸附,并对 B 塔进行 1 个短暂的均压过程:2 个塔的进出口阀关闭,均压阀打开,气体分别从吸附塔的进出口通过均压阀均压到解吸塔,使 2 个塔的压力达到平衡,持续时间约 2 s。均压可减少反吹气体对分子筛的冲击,还可提高空气回收率。

(3) 解吸。均压完成后,A 塔通过出气口继续排气,将吸附塔压力迅速降至常压,从而脱除已吸附的 O₂、CO₂ 和 H₂O,实现分子筛的解吸再生。

(4) 吹扫。为了使分子筛彻底再生,引出 1 股产品氮气对 A 塔进行逆流吹扫。解析和吹扫持续时间共 60 s。在 1 个塔在吸附产氮的同时,另 1 个塔进行再生(即解吸和吹扫)过程,A 塔、B 塔交替进行吸附、均压和再生,完成氧氮分离,连续输出氮气。变压吸附制氮工艺流程见如图 3。

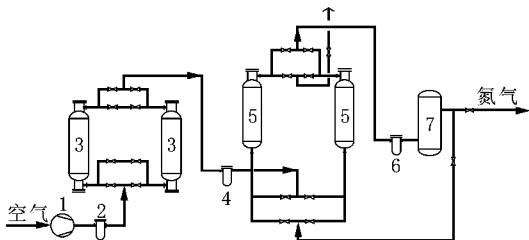


图 3 变压吸附制氮工艺流程

1—空气压缩机;2—过滤器;3—干燥机;4—过滤器;5—PSA 吸附塔;6—过滤器;7—氮气缓冲罐

3 膜分离制氮

3.1 工作原理

由于空气中的氮气和氧气在膜中的溶解度和扩散系数不同,在膜两侧压差的作用下,渗透率较快的水蒸气、氧气等一些气体先透过膜,成为富氧气体,而渗透率较慢的氮气则滞留富集,成为干燥的富氮气体,从而达到氧氮分离的目的。膜分离工作原理示意图见图 4。

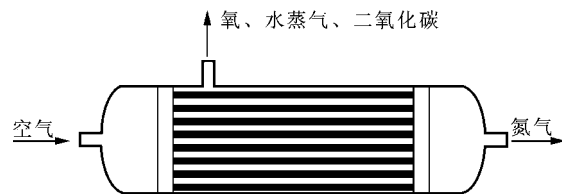


图 4 膜分离工作原理示意

3.2 工艺流程

空气经压缩机压缩至 1.3 MPa 并被压缩机后冷却器冷却至约 45 °C 后,进入空气净化单元除去压缩空气中的尘、水及油雾,然后进入膜分离单元。膜分离单元的核心部件是一组结构类似于管壳式换热器的膜组件,数万根细小的中空纤维丝浇铸成管束而置于承压管壳内。由于膜的特性,进入膜分离单元的空气温度需维持在 40 ~ 50 °C,因此在膜分离单元前设置 1 台电加热器加热净化空气,以维持空气温度稳定。空气进入分离器后沿纤维的一侧轴向流动,CO₂、O₂ 和 H₂O 不断地透过膜壁而在纤维的另一侧富集,通过渗透气出口排出,而氮气则从与气体入口相对的另一端非渗透气出口排出。达到纯度要求的氮气进入氮气缓冲罐,经缓冲罐出口调节阀调节压力并送往用户。膜分离制氮工艺流程见图 5。

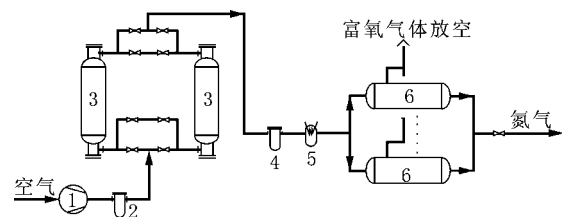


图 5 膜分离制氮工艺流程

1—空气压缩机;2—过滤器;3—干燥机;4—过滤器;5—电加热器;6—膜组件

4 制氮工艺性能比较

深冷分离制氮、PSA 变压吸附制氮及膜分离制氮工艺性能比较见表 1。

表 1 深冷分离制氮、PSA 变压吸附制氮及膜分离制氮工艺性能比较

| 序号 | 项 目 | 深冷分离制氮 | PSA 变压吸附制氮 | 膜分离制氮 |
|----|---|---|--|--|
| 1 | 空气分离原理 | 相同压力下,液氧沸点大于液氮沸点。 | 相同压力下,氧气比氮气更易被吸附。 | 相同压力下,氧气渗透率高于氮气。 |
| 2 | 制氮特点 | 低温、连续、氮气压力稳定。 | 常温、制氮过程的吸附-均压-解吸-吸附过程压力波动。 | 常温、压缩空气在膜组件中连续通过,无需循环切换。氮气压力稳定。 |
| 3 | 操作压力/MPa | 0.8~0.9 | 0.85 | 1.3 |
| 4 | 操作温度/℃ | -160~-190 | ≤45 | 40~50 |
| 5 | 产品种类 | 气氮、液氮 | 气氮 | 气氮 |
| 6 | 启动时间 | >12 h | ~40 min | ~5 min |
| 7 | 氮气纯度 φ /% | 99~99.99% | ≤99.99% | <99.9 |
| 8 | 氮提取率 φ /% | 纯度 99.99% 氮气 40% 纯度 99.9% 氮气 45% 纯度 99% 氮气 50%。 | 纯度 99.99% 氮气 17% 纯度 99.9% 氮气 32% 纯度 99% 氮气 42.1% 纯度 97% 氮气 50%。 | 纯度 99.9% 氮气 15% 纯度 99% 氮气 33% 纯度 97% 氮气 48%。 |
| 9 | 制氮能力 (最大) / $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | ~ >10 000(根据需要) | 纯度 99.99% 氮气 ~700 纯度 99.9% 氮气 ~1500 纯度 99% 氮气 ~2500 纯度 97% 氮气 ~2500。 | 纯度 99.9% 氮气 ~300, 纯度 99% 氮气 ~600 纯度 97% 氮气 ~800 纯度 95% 氮气 ~1000。 |
| 10 | 主要设备 | 空气压缩机、预冷机组、分子筛吸附器、电加热器、透平膨胀机、主换热器、精馏塔、冷凝蒸发器。 | 空气压缩机、过滤器、干燥机、吸附塔、氮气缓冲罐。 | 空气压缩机、过滤器、干燥机、电加热器、膜组件。 |
| 11 | 占地面积 | 大 | 小 | 小 |
| 12 | 相对投资 | 1.2~1.5 | 1 | >1.5 |

结合表 1,对 3 种制氮工艺技术比较分析如下。

(1) PSA 变压吸附和膜分离制氮的工艺流程简单,设备数量少,操作简单,可随时停机,并可长时间停机。深冷制氮不仅工艺流程复杂,设备数量多,且需在深冷低温状态下运行。在设备投入正常运行之前,有一个预冷启动过程,启动时间从膨胀机启动至氮气纯度达到要求的时间一般不小于 12 h。在设备进入大修之前,必须有一段加温解冻的时间,一般为 24 h。因此,深冷分离制氮不适宜启、停频繁的场所。膜分离制氮与 PSA 变压吸附相比,不仅设备结构更简单,而且无切换阀门,操作维护更为简便,产气所需时间也更短。

(2) 深冷分离制氮可同时获得气氮和液氮,适宜需要液氮的工艺流程。液氮也可贮存于液氮储槽作为备用,当出现氮气需求短时骤增或制氮设备小修时,可将贮槽内的液氮汽化后送入氮气管网以满足工艺装置对氮气的连续性需求。PSA 变压吸附和膜分离制氮变压吸附制氮只能生产氮气,无备用手段,单套设备难以保证工艺装置连续长周期运行。

(3) 当氮气纯度体积分数 ≤97% 时,PSA 变压吸附和膜分离制氮工艺的氮气提取率基本相当;

当氮气纯度体积分数 >99% 时,采用深冷分离制氮工艺氮提取率最高,PSA 变压吸附次之,膜分离制氮工艺氮提取率急剧降低。同时,制取相同压力的氮气,深冷分离制氮空气压缩机出口空气压力与 PSA 变压吸附制氮相当,而膜分离制氮压力要求空气压力较高。3 种制氮工艺主要能耗在空气压缩机,故当制取氮气纯度较高时,膜分离制氮所需空气压缩机规模大,功率高,总能耗最高,PSA 变压吸附制氮次之,深冷分离制氮能耗相对较低。

(4) PSA 变压吸附制氮的氮气分离吸附-解吸-吸附过程存在压力波动,氮气压力不稳;而深冷分离和膜分离制氮的氮气分离过程为连续进行,产品氮气压力较为稳定。因此 PSA 制氮必需在 PSA 吸附塔氮气出口增加氮气缓冲罐,以缓冲氮气,调蓄气体压力,从而保证氮气产品压力的稳定性。

(5) 深冷分离制氮设备多,流程长,占地大,投资较高。膜分离制氮与 PSA 变压吸附制氮相比,所需空气量大,压比高,压缩机规模大,对应的空气净化组件(过滤器、干燥机、除油器等)比 PSA 变压吸附大,投资高,且制氮核心部件的膜组件的成本也高于 PSA 吸附塔。因此,PSA 变压吸附制氮投资最低。

(下转第 19 页)

由以上 2 种方案比较可以看出,一变炉采用高水气比工艺时,变换装置可以设置 3 段变换,也可以设置 4 段变换,主要区别在于 3 段变换可以节省 2 台设备(1 台变换炉、1 台变换气淬冷器),但 3 段变换流程需要多消耗外供蒸汽约 23 t/h。对于 50 万 t/a 合成规模 4 段流程多出的 2 台设备的投资约 500 万元,如果外供蒸汽消耗按 140 元/t,则 1 600 h 操作时间就可以收回增加的投资成本。

2.3 外供蒸汽消耗比较

高水气比工艺与低水气比工艺 3 段、4 段流程的外供蒸汽消耗比较见表 6。

表 6 高水气比与低水气比工艺外供蒸汽消耗比较

| 项目 | 3 段流程 | | 4 段流程 | |
|------------------------------|-------|------|-------|------|
| | 高水气比 | 低水气比 | 高水气比 | 低水气比 |
| 外供蒸汽消耗 / t · h ⁻¹ | 28 | 29 | 5 | 8 |

3 结语

(1) 以上分析比较说明,壳牌煤气生产合成氨的变换装置采用低水气比和采用高水气比均可行,在同样的反应器数量条件下,高水气比流程可以比低水气比流程节约更多的外供蒸汽消耗。无论是低水气比流程还是高水气比流程,反应器段数越多,变换过程越接近等温过程,其外供蒸汽消耗也会越少。从整个变换装置的热量平衡来看,进出变换装置的焓值是平衡的,外供蒸汽消耗增

(上接第 15 页)

5 结语

深冷分离、PSA 变压吸附和膜分离 3 种制氮工艺都是成熟的工艺技术,生产企业在选用制氮工艺时需要结合工程项目的实际情况全面考虑决定。

(1) 当所需氮气流 > 5 000 m³/h 时,如果采用 PSA 变压吸附和膜分离制氮工艺则需要多套设备并联,增加了设备投资和占地面积,宜采用制氮能力大的深冷分离制氮工艺。

(2) 在无需氮气备用时,当所需氮气纯度 ≤ 97% 且氮气需求量较小,可考虑选择膜分离制氮工艺,其操作简单,产气快,且氮气产量和纯度稳定。当氮气需求量较大时可采用多套膜分离制氮设备并联,或者选择单套 PSA 变压吸附制氮设备。当所需氮气纯度 > 97% 时,膜分离制氮有效耗气量急剧增加,氮气成本高,可考虑选用 PSA 变压吸附制氮或深冷分离制氮工艺。

(3) PSA 变压吸附制氮与深冷分离制氮相比,

加会相应增加废热回收段的低品位热量,但毕竟“高投入、低产出”是不合理的,故壳牌煤气生产合成氨的变换装置设置 4 段变换比设置 3 段变换更为合理。

(2) 高水气比变换工艺单个反应器的变换深度深,同等变换深度的情况下高水气比工艺可以减少反应器的段数,高水气比高温段出口温度高,高温余热还可以用于过热中压蒸汽等用,但壳牌煤气的高水气比变换工艺需要在一变炉加入大量蒸汽才能有效地控制反应热点温度,且 2.0 以下的高水气比范围内一变炉的热点温度仍然较高,导致设备、管道和催化剂的使用条件苛刻,装置安全性和催化剂使用寿命都受到较大影响。

(3) 低水气比变换工艺可以通过加入蒸汽量来控制变换反应的深度,实现在较低热点温度下平稳运行,操作控制较简单,设备使用工况较为缓和,且有利于延长催化剂的使用寿命,但低水气比工艺出现甲烷化副反应的风险比高水气比工艺高,且低水气比工艺单个反应器的反应负荷较低,在同等变换深度的情况下,低水气比工艺需要的反应器段数更多。

参考文献:

- [1] 王志峰. 新型煤气化装置耐硫变换工艺技术特点分析[J]. 化肥设计, 2011, 49(2): 19.
- [2] 樊飞. Shell 煤气化制甲醇项目之变换装置技术改造与高负荷运行[J]. 化肥设计, 2009, 10(29): 19.

修改稿日期: 2011-12-27

由于 PSA 装置的设备可撬装,且启停方便,产气快,适宜于氮气纯度在 97% ~ 99.9% 之间的制氮需求。当氮气纯度要求 > 99.99% 时,PSA 变压吸附制氮能耗急剧增加,操作运行费用大于深冷分离制氮,此时宜选用深冷分离制氮工艺。

(4) 当需要氮气备用或液氮作为工艺物料输入时,若氮气和液氮需求量较小且附近有稳定可靠的液氮来源,可考虑采用 PSA 变压吸附制氮 + 液氮储槽的方式提供氮气和液氮。当氮气和液氮需求量较大时,应采用深冷分离制氮工艺。

参考文献:

- [1] 毛绍融,周智勇. 现代空分设备技术与操作原理[M]. 杭州: 杭州出版社, 2005: 191.
- [2] 朱银在. 变压吸附制氮设备的运行及其综合评价[J]. 低温与特气, 2002, 20(5): 27.
- [3] 吴卫,石绍军. 变压吸附制氮技术及其设备选型[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(12): 57.

收稿日期: 2011-11-04