

技术进展

合成氨工艺技术的现状及其发展趋势

蒋德军

(中国石化集团宁波工程公司, 浙江 宁波 315207)

摘要:介绍了合成氨技术发展的主要历程和基本现状,分析了生产过程中采用的典型工艺及其技术特点与经济性,指出了合成氨技术可能的发展趋势。概括了高油价下合成氨的原料结构变化及相关技术进展,认为未来合成氨技术进展的主要趋势是大型化、低能耗、结构调整、清洁生产、长周期运行。

关键词:合成氨;气化;结构调整;发展趋势

中图分类号:TQ113.264

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)08-0009-06

Present situation and development of technology for ammonia synthetic process

JIANG De-jun

(Ningbo Engineering Company, Ltd., SINOPEC, Ningbo 315207, China)

Abstract: The developing progress and present situation of ammonia synthetic process were introduced, and the typical processes, their characteristics and economy were analyzed, with the development trends pointed out. The structure transformation of raw materials and the advances in its relative technology under the condition of high oil price were summarized, and the main trends of the technological development of ammonia synthetic production in the future were pointed out as bigger scale, lower energy consumption, more structure transformation of raw materials, and longer period of operation.

Key words: synthesis ammonia; gasification; structure transformation; development trend

氨是最为重要的基础化工产品之一,其产量居各种化工产品的首位;同时也是能源消耗的大户,世界上大约有 10% 的能源用于生产合成氨。氨主要用于农业,合成氨是氮肥工业的基础,氨本身是重要的氮素肥料,其他氮素肥料也大多是先合成氨、再加工成尿素或各种铵盐肥料,这部分约占 70% 的比例,称之为“化肥氨”;同时氨也是重要的无机化学和有机化学工业基础原料,用于生产铵、胺、染料、炸药、制药、合成纤维、合成树脂的原料,这部分约占 30% 的比例,称之为“工业氨”。未来合成氨技术进展的主要趋势是“大型化、低能耗、结构调整、清洁生产、长周期运行”。

1 世界合成氨技术的现状和进展^[1-3]

1.1 传统型蒸汽转化制氨工艺阶段

从 20 世纪 20 年代世界第一套合成氨装置投产,到 20 世纪 60 年代中期,合成氨工业在欧洲、美国、日本等国家和地区已发展到了相当高的水平。美国 Kellogg 公司首先开发出以天然气为原料、日产 1 000 t 的大型合成氨技术,其装置在美国投产后每吨氨能耗达到了 42.0 GJ 的先进水平。Kellogg 传统

合成氨工艺首次在合成氨装置中应用了离心式压缩机,并将装置中工艺系统与动力系统有机结合起来,实现了装置的单系列大型化(无并行装置)和系统能量自我平衡(即无能量输入),是传统型制氨工艺的最显著特征,成为合成氨工艺的“经典之作”。之后英国 ICI、德国 Uhde、丹麦 Topsoe、德国 Braun 公司等合成氨技术专利商也相继开发出与 Kellogg 工艺水平相当、各具特色的工艺技术,其中 Topsoe、ICI 公司在以轻油为原料的制氨技术方面处于世界领先地位。这是合成氨工业历史上第一次技术变革和飞跃。

传统型合成氨工艺以 Kellogg 工艺为代表,其以两段天然气蒸汽转化为基础,包括如下工艺单元:合成气制备(有机硫转化和 ZnO 脱硫 + 两段天然气蒸汽转化)、合成气净化(高温变换和低温变换 + 湿法脱碳 + 甲烷化)、氨合成(合成气压缩 + 氨合成 + 冷冻分离)。

传统型两段天然气蒸汽转化工艺的主要特点是:

①采用离心式压缩机,用蒸汽轮机驱动,首次实现了工艺过程与动力系统的有机结合。②副产高压蒸汽,并将回收的氨合成反应热预热锅炉给水。

收稿日期:2005-06-02

作者简介:蒋德军(1965-),男,大学,高级工程师,从事合成氨、甲醇、C₁化工、煤化工的技术开发和工艺设计,13515886766,jiangdj@ldi.com.cn。

③用一段转化炉烟道气预热二段空气,提高一段转化压力,将部分转化负荷转移至二段转化。④采用轴向冷激式氨合成塔和三级氨冷,逐级将气体降温至 -23°C ,冷冻系统的液氨亦分为三级闪蒸。

在传统型两段蒸汽转化制氨工艺中,Kellogg 工艺技术应用最为广泛,约有 160 套装置,其能耗为 $37.7 \sim 41.8 \text{ GJ/t}$ 。经过节能改造后平均能耗已经降至 35.7 GJ/t 左右。

1.2 低能耗制氨工艺阶段

1.2.1 低能耗制氨工艺

具有代表性的低能耗制氨工艺有 4 种:Kellogg 公司的 KREP 工艺、Braun 公司的低能耗深冷净化工艺、UHDE-ICI-AMV 工艺、Topsoe 工艺。

与上述 4 种代表性低能耗工艺同期开发成功的工艺还包括:①以换热式转化工艺为核心的 ICI 公司 LCA 工艺、俄罗斯 GIAP 公司的 Tandem 工艺、Kellogg 公司的 KRES 工艺、Uhde 公司的 CAR 工艺;②基于“一段蒸汽转化+等温变换+PSA”制氢工艺单元和“低温制氮”工艺单元,再加上高效氨合成工艺单元等成熟技术结合而成的德国 Linde 公司 LAC 工艺;③以“钨基催化剂”为核心的 Kellogg 公司的 KAPP 工艺。

低能耗制氨工艺技术主要以节能降耗为目的,立足于改进和发展工艺单元技术,其主要技术进展包括:

①温和转化。一段转化炉采用低水碳比、低出口温度、较高的出口 CH_4 含量操作,将负荷转移至二段转化炉;同时二段转化炉引入过量空气,以提高转化系统能力。

②燃气轮机。使用燃气轮机驱动空气压缩机,并与一段转化炉紧密结合。

③低热耗脱碳。采用低热耗 Benfield 或 α -MDEA 脱碳,以降低能量消耗。

④深冷净化。Braun 公司采用深冷净化,在合成气进入氨合成回路之前脱除其中的 CH_4 和部分 Ar,并调节合成气中 H_2 与 N_2 摩尔比为 3:1;Uhde-ICI-AMV 采用深冷净化,在氨合成回路之中回收弛放气中的 H_2 。

⑤效率更高的合成回路。采用新型氨合成塔和低压高活性催化剂,以提高氨合成转化率、降低合成压力、减小回路压降、合理利用能量。Kellogg 公司采用卧式径向合成塔和小颗粒、高活性催化剂;Uhde 公司和 Topsoe 公司均采用了立式径向流动合成塔和小颗粒、高活性催化剂。

1.2.2 以部分氧化工艺为核心的重油或煤气化

(1)重油气化。以部分氧化工艺为核心的重油气化技术,主要有 Shell 和 Texaco 两家公司的技术。自 1956 年开发出第一台渣油气化炉至今,世界上先后建成了 140 多套装置,用于合成氨、甲醇、纯氢和碳基合成等。由于国外以重油为原料的合成氨装置所占比例很小,且近年来受到石油危机和洁净煤气化技术的挑战,竞争力较差,其技术进展不大。主要的进展包括:①结构多样化、气化压力提高、设备大型化;②改进气化炉烧嘴,以降低氧/油比、蒸汽/油比,从而降低氧耗、汽耗,改善经济性;③改进雾化喷嘴的结构和材质,以适应石油深加工带来的重油重度加重的问题;④炭黑回收部分开路,以适应石油深加工带来的重油原料中重金属含量升高的问题。

(2)煤气化。20 世纪 80 年代初到 90 年代末,煤气化技术再度引起人们重视,对洁净煤气化技术进行了大量的开发研究,取得了重大的进展,开发出众多的煤气化技术,包括:以 Texaco 公司和 Destec 公司为代表的水煤浆气化、以 Shell 公司和德国 Prenflo 公司为代表的粉煤气化、以 Lurgi 公司为代表的固定床煤气化等。并率先在 IGCC 领域进行了示范性大型商业化装置的运转,Texaco 工艺和 Lurgi 工艺在合成氨生产中也得以应用,并取得了良好的效果。

1.2.3 传统型制氨装置的节能增产改造

以节能降耗为目的的技术开发成果,在传统型合成氨装置的节能改造和增产改造中也得到了广泛的应用;同时针对传统型合成氨装置,也开发出了许多新的节能和增产技术。在 20 世纪 80 年代中期到 90 年代中期,传统型合成氨装置大多进行了 2 轮技术改造,基本实现了节能增产的目标,技术水平大大提高,缩小了与低能耗制氨工艺的差距。

(1)第一轮改造。主要采用节能降耗新技术,改造后,传统天然气合成氨装置每吨氨的能耗由 41.87 GJ 降至 35.7 GJ 左右,传统轻油合成氨装置每吨氨的能耗下降为 37.16 GJ 。其采用的技术主要包括:一段转化炉烟道余热回收预热燃烧空气;增设转化炉蒸汽过热烧嘴;脱碳改为低热 Benfield;合成气压缩机前加氨冷器;采用 Casale 或 Topsoe 轴径向内件对合成塔内件进行改造。

(2)第二轮改造。主要采用节能增产新技术,将产量扩充至日产 1 200 t 以上,传统天然气合成氨装置吨氨能耗进一步降至 32.7 GJ ,其采用的技术主要包括:空气压缩机、合成气压缩机汽轮转子扩能增效;一段转化炉管更新为大口径薄壁 HP50 管;一段

转化炉对流段空气预热器盘管改造;二段转化炉更换新型烧嘴;高温变换炉和低温变换炉安装内件,成为轴径向炉;增设小低变炉;脱碳在四级闪蒸的基础上进一步改造。

1.3 装置单系列产量最大化阶段

近10年来,由于低能耗装置吨氨能耗已经降至28 GJ的水平,接近了理论能耗数值(22 GJ),节能降耗的余地已经很小(预计合成氨装置吨氨能耗将难以降低到26 GJ以下),而且即使能够降低,其对装置的经济性也将很小。基于此,为了进一步改善装置的经济性,技术专利商均开始转向以实现单系列合成氨装置产量最大化为首要目标的研究开发。与此同时,在高油价背景下,用煤等劣质原料制氨重新受到重视,以Texaco水煤浆气化和Shell粉煤气化为代表的煤气化技术在改造和新建装置中得到了使用。

1.3.1 装置单系列产量最大化

世界级合成氨装置的规模越来越大,以利用较大的产量带来规模经济效益。20世纪80年代投产的世界级合成氨装置的平均产量为1 120 t/d,而最近投产的世界级合成氨装置的产量大多已接近2 000 t/d,且主要按照现有技术进行放大。至今为止,Uhde公司已经推出了日产3 300 t合成氨技术,KBR、Topsoe、Lurgi公司均推出了日产2 000 t合成氨技术。

(1) Uhde 技术

①加氢脱硫原料气在脱硫工段对加氢反应器和脱硫反应器的尺寸没有限制,很容易增加气体流量。必要时可以安装2台脱硫反应器,从而允许装置运行时更换反应器中的氧化锌。

②工艺实践证明,离心式压缩机和整体齿轮式离心压缩机适用于产量高达3 000 t/d的装置。

③开发出具有内部绝热冷气出口管的顶烧式一段转化炉,易于应用任何产能的装置,而不需改变其基本结构。2台最大的一段转化炉为甲醇生产合成气装置,分别装有630根和920根管子。3 000 t/d合成氨装置所用的一段转化炉采用最新设计和材料,只用了460根管子。

④二段转化炉也可用于产能增加的装置,其特点是通过安装在容器壁的喷嘴增加工艺空气。其优点是通过涡流形式注入空气,可以达到工艺空气与转化气的适当混合。充分的驻留时间允许在燃烧区完全反应,同时避免内件过热和火焰冲击。

⑤为满足大型装置一氧化碳变换对催化剂容量

的要求,可以设计用于高温和低温一氧化碳变换的反应器。

⑥二氧化碳脱除推荐使用BASF公司的MDEA工艺,在能量和热量平衡方面最符合Uhde公司的理念,并且将对大型装置没有限制。

⑦合成气压缩对于当前2 200 t/d装置,制约产能的主要因素是合成气压缩机。Uhde公司正在开发一种新型合成气压缩机,这种压缩机适用于未来产能可高达3 000 t/d的装置。

⑧氨合成回路设计基础是3层2个合成塔,废热锅炉位于各反应器下游。所有工艺和容器的设计参数都满足大规模装置的要求。

⑨Uhde公司在SAFCO合成氨装置中,通过采用“双压氨合成工艺”,巧妙地突破和解决了合成气压缩机和合成回路对装置单系列产能为3 000 t/d的限制,应用于已在2 000 t/d合成氨装置中验证过的工艺过程和设备,率先实现了3 300 t/d合成氨的目标。BASF公司在比利时采用Uhde技术建成了2 060 t/d的合成氨装置。“双压氨合成工艺”在合成气压缩机2个压缩气缸之间设置新鲜合成气的低压氨合成系统,低压缸出口压力为11 MPa,与低压法氨合成相匹配,并在此系统中分离部分产品;之后在低温下进一步压缩至21 MPa,进入氨合成回路进行高压氨合成。这样不仅减少了合成气压缩的量,而且也减小了合成回路的设备尺寸。

(2) Kellogg 技术

①Kellogg公司和Brown & Root公司合并为KBR公司之后,在特立尼达采用KBR(KAAP)工艺建设了4套2 000 t/d的合成氨装置。

②KAAP工艺以钨基催化剂为核心,由于该催化剂具有低压、高活性的特点,与其他催化剂相比其用量较少;合成回路能够在较低压力下运行,且合成回路的氨转化率高。低压操作可以使用单系列合成气压缩机,并节省装置投资。KAAP催化剂的高活性使大产能成为可能,同时不需要较高的压力和多台合成塔。

③KBR公司也设计了4 000 t/d装置,除了一段转化炉和氨合成塔为并列设置外,其他设备均为单系列。

(3) Topsoe 技术

Topsoe公司合成氨技术的最新进展包括:改进的转化炉设计;用于二段转化炉的新型管式烧嘴;改进的S-200氨合成塔设计;中压蒸汽冷凝液汽提;改进的触媒结构。这些新技术在拉丁美洲的2个世界

级规模的项目中得到应用。

Proferti 项目的特点是 2 050 t/d 合成氨装置与 3 250 t/d 尿素装置单系列配套生产。该装置构成世界上最大的农用合成氨/尿素联合工厂,其最终产品是粒状尿素。其合成氨装置采用 Topsoe 公司低能耗合成氨工艺,包括脱硫、一段和二段转化、二步变换、MDEA 法二氧化碳脱除、甲烷化、压缩、S-200 氨合成回路、氢气回收装置和产品回收。

转化炉使用现代转化炉管材,并对侧烧炉设计进行了改进,允许在更高的压力和热流下操作。转化炉设计紧凑,只用了 264 根管子。通过引入新的管口烧嘴,增加了整套装置的稳定性。改进的催化剂允许减小转化炉尺寸。当原料气中碳氢化合物比例较高时,Topsoe 工艺包括 1 台预转化炉,将碳氢化合物转化为甲烷、碳氧化合物和氢气。如果把来自预转化炉的气体加热到 650℃ 左右,那么一段转化炉的负荷可降低 25% 以上。这样,为 3 000 t/d 装置设计一段转化炉就不再困难了。

二氧化碳脱除采用 BASF 公司的 MDEA 工艺,该部分装置的流体流速非常高,因此需要大型设备,低压容器的直径在 6 m 左右。

氨合成系统以 Topsoe S-200 径流式氨合成塔为基础,回路压力 19.12 MPa,以获得较高的单程氨转化率,氨合成塔的直径只有 3 m。如果要求产量达到 3 000 t/d,那么可以在 S-200 合成塔后再增加一个单层径流式 S-50 合成塔。

(4) Lurgi 技术

Lurgi 公司开发出以“自热转化 ATR”为核心技术的 Megammonia 工艺。Megammonia 工艺装置包括自热转化(6 MPa, ATR)、高温变换(5.5 MPa, HTS)、气体净化(5.2 MPa, RNWU)、氨合成(20 MPa, Synth.) 等工艺单元。

1.3.2 合成氨装置的结构调整

由于石油价格的飞涨和深加工技术的进步,以“天然气、轻油、重油、煤”作为合成氨原料结构、并以天然气为主体的格局有了很大的变化。基于装置经济性考虑,“轻油”和“重油”型合成氨装置已经不具备市场竞争能力,绝大多数装置目前已经停车或进行以结构调整为核心内容的技术改造。其结构调整包括原料结构、产品结构调整。由于煤的储量约为天然气与石油储量总和的 10 倍,以煤为原料制氨等煤化工及其相关技术的开发再度成为世界技术开发的热点,煤有可能在未来的合成氨装置原料份额中再次占举足轻重的地位,形成与天然气共为原料主

体的格局。

原料结构调整主要是“油改气”(利用部分氧化工艺将原料改为天然气)和“油改煤”(利用煤气化工艺将原料改为煤或石油焦)。原料结构调整方案中主要考虑的是资源条件及其地理位置,以经济效益(包括装置投资、操作费用、生产成本)为标准进行确定。天然气是合成氨装置最理想的原料,且改造时改动量最小、投资最省,应以优先考虑;如果不具备以天然气为原料的基本条件(资源和地理位置),则以“原料劣质化”为主,进行“煤代油”或“渣油劣质化”的技改。为了尽可能地增大投资效益,可以适当扩大气化部分的规模,通过“配气方案”实现氮肥-C₁ 化工及其衍生物产品的联合生产,以实现产品结构的调整。这样不仅联合生产装置投资较低,而且能够实现合成气的有效合理利用,操作费用和生产成本将会大幅度降低,经济上将更加具有竞争力。

目前上述结构调整工程已经开始实施,由于资源条件及其地理位置的原因,对轻油型合成氨装置进行了“油改煤”的技术改造,而重油型合成氨装置则进行了“油改气”技术改造,并取得了预期效果,有力地推动了天然气部分氧化工艺技术和煤气化工艺技术的进步。

(1) “油改气”

天然气制氨装置一般采用蒸汽转化技术,但采用此技术来改造基于部分氧化工艺的重油气化装置,则远不如采用天然气部分氧化技术更为合理。采用天然气部分氧化技术,不仅可以利用现有的气化炉调整操作、改造烧嘴,而且投资少、改造难度小、改造周期短、总体经济性好。另外天然气部分氧化技术易于实现大型化,逐渐为行业所公认。

Texaco 公司天然气部分氧化工艺技术在我国的宁夏、新疆 2 套 Texaco 重油气化制氨装置上应用改造成功,其主要改造内容是设置天然气压缩机、更换烧嘴、改造低温甲醇洗工序、调整工艺操作参数。

中国石化宁波工程公司天然气部分氧化工艺技术在我国的兰州 Shell 重油气化制氨装置上应用改造成功,其主要改造内容是设置天然气压缩机、更换烧嘴、改造低温甲醇洗工序、调整工艺操作参数。

(2) “油改煤”

煤气化技术的成功商业化为合成氨装置的原料结构调整奠定了坚实的技术基础。相关的改造内容包括:新建煤气化(合成气制备)部分和新建合成气净化部分。

① 煤气化。成熟且有竞争力的煤气化工艺主要

是以 Texaco 为代表的水煤浆气化和以 Shell 为代表的粉煤气化工艺,这两类煤气化工艺均是成熟的,都有大型专利工厂。水煤浆气化工艺生产的粗合成气已用于循环联合发电,化肥、甲醇等生产,粉煤气化工艺仅用于循环联合发电,两者各具特色。

②合成气净化。本部分的关键问题在于确定 CO 变换、酸性气体脱除、气体精制等工序的合理流程组合形式。其中,CO 变换工艺的选择是合成气净化工艺技术选择的首要问题。

CO 变换工艺技术分为非耐硫变换和耐硫变换 2 种,而这 2 种变换工艺的选择将直接影响后续酸性气体脱除工序、气体精制工序的流程组合。

煤气化的变换气具有硫、CO₂ 含量高,分压大的特点。根据变换气的工艺条件,采用物理吸收法比较有利。物理吸收法中按照吸收温度的不同,一般分为冷法和热法。冷法则以 Lurgi、Linde 低温甲醇洗法为代表,热法以 Selextol 工艺最为著名。

脱硫脱碳气体的精制既可以采用“热法精制”(甲烷化工艺),亦可以采用“冷法精制”(低温液氮洗或深冷净化工艺),两者各有优势。

③工艺技术改造方案

新建煤气化工序。采用煤气化工艺,生产合成气。

新建空气分离工序。采用全低压、内压缩空分工艺,为煤气化工序提供工艺氧气和高、中、低压氮气。

新建耐硫变换工序。采用三段耐硫变换工艺(耐硫中变 + 耐硫低变),进行合成气的高浓度 CO 变换。

新建酸性气体脱除工序。采用低温甲醇洗净化工艺,进行变换气的脱硫脱碳净化,以脱除变换气中的 H₂S、COS 和 CO₂;并采用两级克劳斯脱硫 + SCOT 工艺,处理低温甲醇洗工序中的 H₂S 尾气。

改造和利用甲烷化工序。对原有装置的甲烷化工序进行适当的改造,采用热法精制(甲烷化)工艺进行净化气的精制,除去净化气中微量的 CO 和 CO₂。

利用氨合成及冷冻工序。利用原有装置的氨合成及冷冻工序,进行氨合成,生产液氨作为尿素装置的原料。

新建产品结构调整的相应工艺生产单元。

2 我国合成氨技术的基本状况

我国的氮肥工业自 20 世纪 50 年代以来,不断

发展壮大,目前合成氨产量已跃居世界第一位,现已掌握了以焦炭、无烟煤、焦炉气、天然气及油田伴生气和液态烃多种原料生产合成氨、尿素的技术,形成了特有的煤、石油、天然气原料并存和大、中、小生产规模并存的生产格局。目前合成氨总生产能力为 4 500 万 t/a 左右,氮肥工业已基本满足了国内需求,在与国际接轨后,具备与国际合成氨产品竞争的能力,今后发展重点是调整原料和产品结构,进一步改善经济性。

2.1 大型氮肥装置

我国目前有大型合成氨装置共计 34 套,生产能力约 1 000 万 t/a;其下游产品除 1 套装置生产硝酸磷肥之外,均为尿素。按照原料类型分:以天然气(油田气)为原料的 17 套,以轻油为原料的 6 套,以重油为原料的 9 套,以煤为原料的 2 套。除上海吴泾化工厂为国产化装置外,其他均系从国外引进,按照专利技术分:以天然气和轻油为原料的有 Kellogg 传统工艺(10 套)、Kellogg-TEC 工艺(2 套)、Topsoe 工艺(3 套),及 20 世纪 90 年代引进的节能型 AMV 工艺(2 套)、Braun 工艺(4 套)、KBR 工艺(1 套);以渣油为原料的 Texaco 工艺(6 套)和 Shell 工艺(3 套);以煤为原料的 Lurgi 工艺(1 套)和 Texaco 工艺(1 套),荟萃了当今世界上主要的合成氨工艺技术。

20 世纪七八十年代引进的天然气合成氨装置均已对其进行了以“节能降耗”和“扩能增产”为目的的两轮与国外装置类似的技术改造,合成氨能耗由 41.87 GJ/t 降至 33.49 GJ/t,生产能力提高了 15% ~ 22%;轻油型合成氨装置也进行了类似的增产节能技改,将能耗降至 37.2 GJ/t,生产能力提高了 15% 左右。20 世纪 80 年代引进的渣油型合成氨装置也进行过增产 10% 的改造,主要改造内容是气化装置增设第 3 系列,空分工艺改为分子筛流程,目前已经具备了实现 1 100 万 t/a 合成氨的条件。

20 世纪 90 年代,在高油价和石油深加工技术进步的双重压力下,为了改善装置的经济性,多套装置开始进行以“原料结构和产品结构调整”为核心内容的技术改造,原料结构调整包括轻油型装置的“油改煤”(采用 Shell 或 Texaco 煤气化工艺,以煤替代轻油)、渣油型装置的“油改气”(采用天然气部分氧化工艺,以天然气替代渣油)或“渣油劣质化”(使用脱油沥青替代渣油);产品结构调整包括转产或联产氢气、甲醇等。

2.2 中、小型氮肥装置

我国目前有中型合成氨装置 55 套,生产能力约

为 500 万 t/a;其下游产品主要是尿素和硝酸铵;其中以煤、焦为原料的装置有 34 套,以渣油为原料的装置有 9 套,以气为原料的装置有 12 套。目前有小型合成氨装置 700 多套,生产能力约为 3 000 万 t/a;其下游产品原来主要是碳酸氢铵,现有 112 套经过改造生产尿素。原料以煤、焦为主,其中以煤、焦为原料的占 96%,以气为原料的仅占 4%。

我国引进大型合成氨装置的总生产能力为 1 000 万 t/a,只占我国合成氨总能力的 1/4 左右,因此可以说我国氮肥工业主要是依靠自力更生建设起来的。在此过程中,研究开发了许多工艺技术,促进了氮肥生产的发展和技术水平的提高,包括:合成气制备、CO 变换、脱硫脱碳、气体精制和氨合成技术。

3 合成氨技术未来的发展趋势^[4]

根据合成氨技术发展的情况分析,估计未来合成氨的基本生产原理将不会出现原则性的改变,其技术发展将会继续紧密围绕“降低生产成本、提高运行周期,改善经济性”的基本目标,进一步集中在“大型化、低能耗、结构调整、清洁生产、长周期运行”等方面进行技术的研究开发。

(1)大型化、集成化、自动化,形成经济规模的生产中心、低能耗与环境更友好将是未来合成氨装置的主流发展方向。

单系列合成氨装置生产能力将从 2 000 t/d 提高至 4 000 ~ 5 000 t/d;以天然气为原料制氨吨氨能耗已经接近了理论水平,今后难以有较大幅度的降低,但以油、煤为原料制氨,降低能耗还可以有所作为。

①在合成氨装置大型化的技术开发过程中,其焦点主要集中在关键性的工序和设备,即合成气制备、合成气净化、氨合成技术、合成气压缩机。

a.合成气制备。天然气自热转化技术和非催化部分氧化技术将会在合成气制备工艺的大型化方面发挥重要的作用。Topsoe 公司和 Lurgi 公司均认为 ATR 技术是最适合大型化的合成气制备技术,并推出了基于此的大型化制氨工艺技术。Texaco、Shell 和中国工程公司则研发非催化部分氧化技术,为合成气制备工艺的大型化进行技术准备。

b.合成气净化技术。以低温甲醇洗、低温液氮洗为代表的低温净化工艺,有可能在合成气净化大型化中得以应用。

c.氨合成技术。以 Uhde 公司的“双压法氨合成工艺”和 Kellogg 公司的“基于钨基催化剂 KAAP 工

艺”,将会在氨合成工艺的大型化方面发挥重要的作用。

d.合成气压缩机。针对大型化的合成气压缩机正在开发之中,以适用于未来产量可能高达 3 000 ~ 5 000 t/d 甚至更高的装置。

②在低能耗合成氨装置的技术开发过程中,其主要工艺技术将会进一步发展。

a.合成气制备工艺单元。预转化技术、低水碳比转化技术、换热式转化技术。

b.CO 变换工艺单元。等温 CO 变换技术(以 Linde 公司的等温变换塔 ISR 为代表,催化床层内装 U 型旁管或其他型式散热设备,管内走锅炉给水,逆向流动;控制反应床层温度不超过 250℃,达到降低 CO 之目的),低水气比 CO 变换技术。

c.CO₂ 脱除工艺单元。无毒、无害、吸收能力更强、再生热耗更低的净化技术。

d.氨合成工艺单元。增加氨合成转化率(提高氨净值),降低合成压力、减小合成回路压降、合理利用能量。开发气体分布更加均匀、阻力更小、结构更加合理的合成塔及其内件;开发低压、高活性合成催化剂,实现“等压合成”。

(2)以“油改气”和“油改煤”为核心的原料结构调整和以“多联产和再加工”为核心的产品结构调整,是合成氨装置“改善经济性、增强竞争力”的有效途径。

全球原油供应处于递减模式,正处于总递减曲线的中点,预计到 2010 年原油将出现自然短缺,需用其他能源补充。石油时代将逐步转入煤炭(气体)时代,原油的加工产品轻油、渣油的价格也将随之持续升高。目前以轻油和渣油为原料的制氨装置在市场经济的条件下,已经不具备生存的基础,以“油改气”和“油改煤”为核心的原料结构调整势在必行;借氮肥装置原料结构的调整之机,及时调整产品结构,联产氢气及多种 C₁ 化工产品亦是装置改善经济性的有效途径。

①洁净煤气化技术。以 Texaco 水煤浆气化和 Shell 粉煤气化为代表的洁净煤技术、以及相应的合成气净化技术,将在“油改煤”结构调整中发挥重要的作用,并在大型化和低能耗方面将会取得重大的进展和实质性的突破。

②天然气制合成气技术。天然气自热转化技术、非催化部分氧化技术,以及相应的合成气净化技

(下转第 16 页)

化净化技术的研究,且主要集中在选择催化还原、储存-还原、直接催化分解和多元多功能催化等净化技术方面,并取得了显著进展^[2-4]。其中 NO_x 储存-还原技术具有净化效率高、温度窗口宽、操作费用低等诸多优点,被认为是消除贫燃发动机尾气污染极有前途的方法。

1.2 NSR 催化净化技术

日本丰田(Toyota)汽车公司的研究人员于 20 世纪 90 年代初提出 NO_x 储存-还原新催化概念,开发出第一代 NSR 催化剂,并投入商业应用^[5]。该 NSR 催化剂的 NO_x 储存-还原原理是:在贫燃(富氧)条件下,NO_x 不能被有效消除,催化剂中的活性组分先将 NO 捕获并将其氧化成 NO₂,然后转移到碱性的储存组分中以硝酸盐的形式储存起来。此硝酸盐在化学计量气氛或富燃(贫氧)气氛下是热力学不稳定的,容易分解并释放出 NO_x,在此气氛下,CO、HC 和 NO_x 可以在催化剂上同时被催化消除,并使催化剂再生。

2 国内外研究现状

目前,日本丰田汽车公司和美国福特(Ford)汽车公司在 NSR 催化技术领域的研究成果显著,前者占据了日本国内市场,正在开拓欧美市场;后者正向工业化迈进。瑞典、德国、意大利和英国的科研机构在催化剂性能、反应机理等方面做了许多卓有成效的工作。中国科技大学及中国科学院大连化学物理研究所等科研机构在催化剂性能和结构方面作了初步研究。

2.1 活性组分研究

贵金属 Pt、Pd、Rh 在贫燃气氛下对 NO_x 的氧化

(上接第 14 页)

术,也将在“油改气”结构调整中发挥重要的作用,并在大型化和低能耗方面将会取得重大的进展和实质性的突破。

③联产和再加工技术。联产氢气和多种 C₁ 化工产品以及尿素的再加工技术亦将得到高度重视,并在与合成氨、尿素装置的系统集成、能量优化方面取得进展。

(3)实施与环境友好的清洁生产是未来合成氨装置的必然和唯一的选择。

生产过程中不生成或很少生成副产物、废物,实现或接近“零排放”的清洁生产技术将日趋成熟和不

和还原具有独特活性,而且能同时氧化脱除 HC 和 CO 等污染物,因此,广泛应用于 NSR 催化剂中^[6-7]。Huang 等^[8]对贵金属-CaO/Al₂O₃ 作为 NO_x 储存-还原催化剂的研究发现,贵金属对 NO_x 储存-还原催化活性顺序为: Pd < Pt < Rh。Pt 在贫燃条件下对 NO_x 的氧化活性最好;Rh 在富燃条件下则表现出更高的 NO_x 还原活性^[9]。Amberntsson 等^[10]比较研究了 Pt-Rh/Ba/Al₂O₃ 和 Pt/Ba/Al₂O₃ 催化剂的 NO_x 储存-还原性能及耐硫性能,结果表明:虽然 Pt-Rh 双贵金属催化剂的 NO_x 储存量比 Pt 催化剂少,但整体催化性能更优,且更容易脱硫再生。使用 Rh 作为活性组分,对 NO_x 的氧化和还原活性都较高。由于 Rh 以伴生矿形式存在,含量极其稀少,价格远高于 Pt,因而其应用受到限制;Pd 的价格相对较低廉,NO_x 的氧化活性稍低;更多的研究用 Pt 或 Pt-Rh 作为活性组分。

2.2 NO_x 吸附储存材料的研究

NSR 催化剂中的 NO_x 吸附储存组分多为碱性较强的碱土金属及碱金属。在含 Ba 的 NSR 催化剂中,添加一定量的 Li、Na、K 或 Cs,350℃ 以上 NO_x 的转化率明显提高;但催化剂低温活性降低,因此,碱金属可作为高温下的 NO_x 吸附组分。丰田汽车公司的 NSR 催化剂中,NO_x 吸附储存组分为分散在 Al₂O₃ 上的 BaO 相,NO_x 储存于 BaO 上,再利用贵金属 Pt 或 Rh 还原^[11];而德国 Daimler-Chrysler 公司开发的 NO_x 选择性循环(selective NO_x recirculation, SNR)技术中^[12],如果 Ba 以纳米晶相的钡铝酸盐或者 ABO₃ 钙钛矿结构的 BaSnO₃ 形式存在,就会满足作为吸附剂的几个必要条件。

断完善。

(4)提高生产运转的可靠性,延长运行周期是未来合成氨装置“改善经济性、增强竞争力”的必要保证。

有利于“提高装置生产运转率、延长运行周期”的技术,包括工艺优化技术、先进控制技术等将越来越受到重视。

参考文献

- [1] 蒋德军.[J].大氮肥,1997,(5):297-300.
- [2] 亢万忠,蒋德军.[J].大氮肥,1997,(6):372-376.
- [3] 蒋德军.[J].现代化工,2002,22(6):39-48.
- [4] 王庭富.[J].化工进展,2001,20(8):6-8. ■