

低能耗尿素催化水解技术

北京新叶能源科技有限公司

2016

主要内容

- 一、技术背景
- 二、技术原理
- 三、技术应用（示范工程）
- 四、项目过程与周期
- 五、系统与设备
- 六、技术经济评价

一、技术背景



尿素制氨详细技术经济参对比

	NOxOUT ULTRA	U2A、AOD	LOW E DeNOx
反应机理	热解	普通水解	催化水解
尿素溶液浓度	40~60%	40~50%	50%
反应温度	>600℃	150~200℃	135~160℃
反应压力	常压	>5.4bar	5.4bar
响应时间	<10s, 极快	>1h, 慢, 要缓冲	<1min, 快, 无缓冲
起停时间	极迅速	慢	迅速
反应器尺寸	小	大	小
高压含氨容器	无	有, 反应器、缓冲罐	有, 反应器含少量氨
反应器残留氨	极少, 稀释风吹扫	不详	少量、进洗涤系统
溶液中水去向	蒸发	蒸发	蒸发
副产物	有少量HCNO等, 影响不详	负荷变化易产生高分子固态物	恒温恒压, 无副产物
安全性	很高	较高	高
投资	高(1.8~2.0)	高(1.8~2.0)	较高(1.6~2.0)
能耗	很高(4~10)	低(1.0~1.2)	低(1.0)

尿素催化水解优势

- **响应速度快**: 起停迅速, 制氨系统负荷变化率大于13%/分钟;
- **没有副作用**: 产品气不含中间副产物, 不影响脱硝催化剂的使用;
- **能耗低**: 利用电厂低品位蒸汽, 能耗成本约为热解的14%;
- **操作简单**: 温度、压力恒定, 无中间缓冲罐。

- 安全性是与液氨系统相比较;
- 投资也是以液氨系统为基准, 液氨的投资为1;
- 热解的能耗需要根据实际加热的方式来分析;
- 如果采用燃油加热, 其实际的能耗达到上限, 如果采用电加热, 则能耗相对较低。

一、技术背景



采用尿素制氨是烟气脱硝的发展趋势

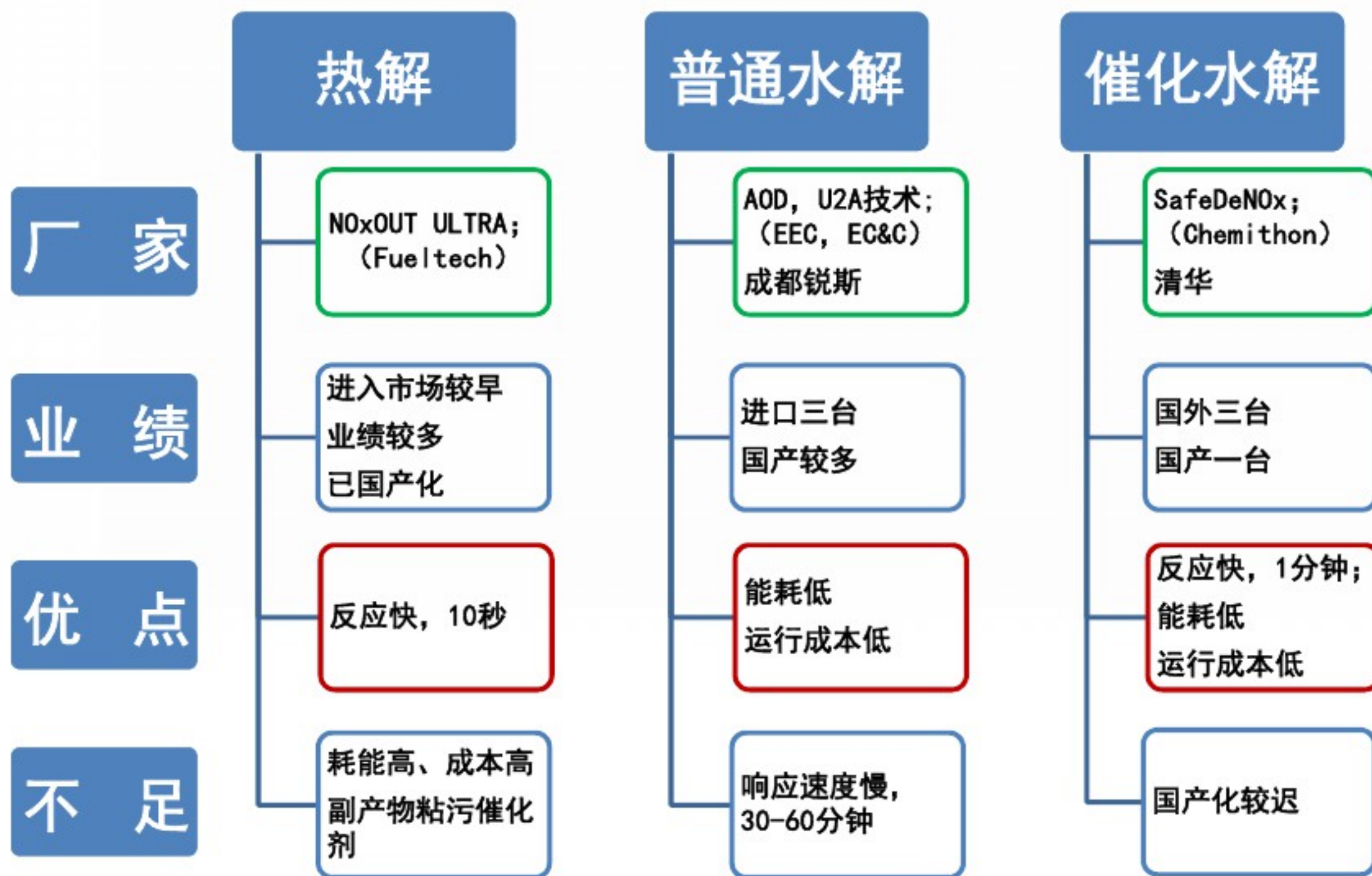
- 在20世纪70年代日本最先展开脱硝时，90%采用液氨系统，而80年代欧洲展开脱硝时，只有20%的电厂采用了液氨而其它电厂采用氨水和尿素
- “911”后，美国展开脱硝时几乎绝大部分电厂都采用了尿素系统
- 我国在具备条件的电厂，使用液氨系统，但少部分大中城市等人口稠密区，从安全角度出发，很多都选择了尿素制氨系统
- 根据《危险化学品重大危险源辨识》GB18218-2009的规定，液氨存储超过10吨，即必须遵守重大危险源管理规定。大部分电厂的液氨储量都超过10吨。

序号	燃料和热能转化设施类型	污染物项目	适用条件	限值	污染物排放监控位置
1	燃煤锅炉	烟尘	全部	20	烟囱或烟道
		二氧化硫	全部	50	
		氮氧化物 (以 NO ₂ 计)	全部	100	
		汞及其化合物	全部	0.03	
2	以油为燃料的锅炉或燃气轮机组	烟尘	全部	20	
		二氧化硫	全部	50	
		氮氧化物 (以 NO ₂ 计)	燃油锅炉	100	
			燃气轮机组	120	

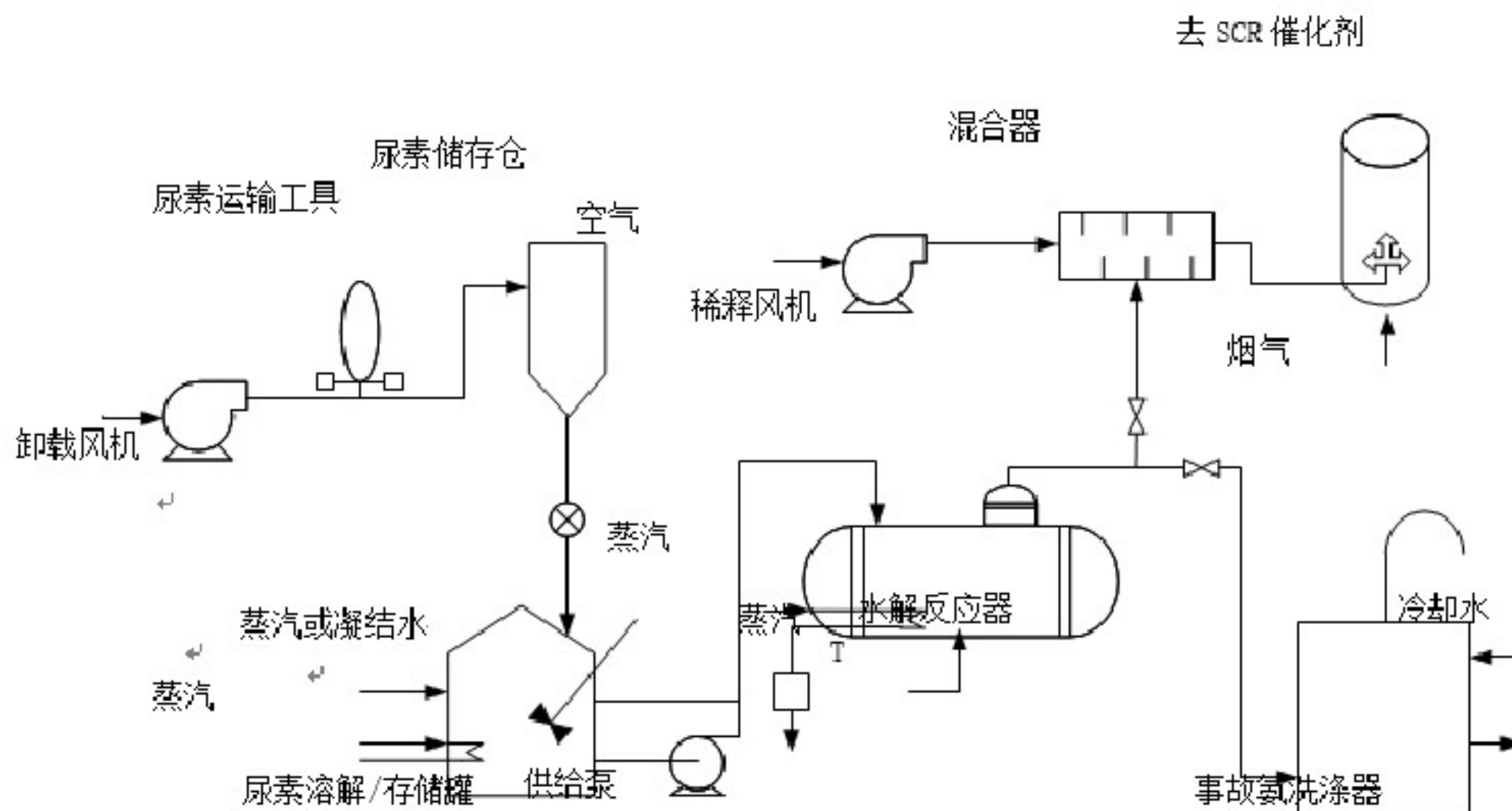
GB13223-2011 火电厂大气污染物排放标准

一、技术背景

尿素制氨技术现状及特点

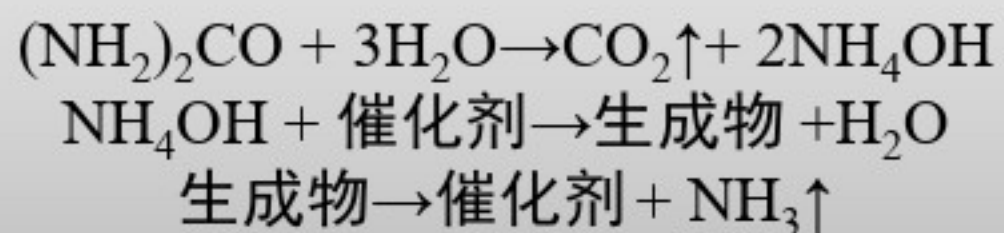


二、技术原理



典型水解反应图

□ 总反应式

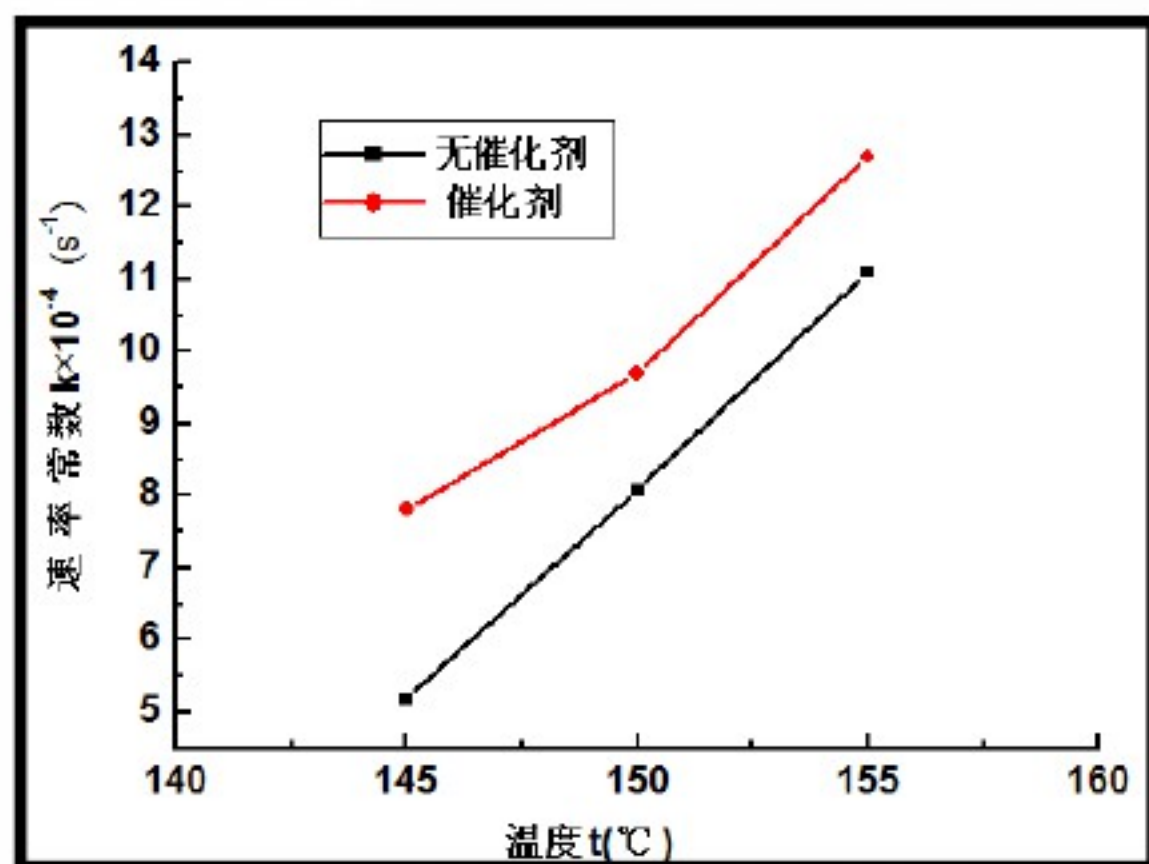


- 催化剂改变反应路径，大大加快反应速率，降低响应时间。
- 催化剂在反应器内可循环使用。
- 采用低品位蒸汽做热源。

二、技术原理



理论验证



不同温度下速率常数与温度曲线

无催化剂下的速率常数计算表

温度	水解率方程	反应速率常数
145℃	$\eta_1=0.0031t+0.0878$	$k_1=5.18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
150℃	$\eta_2=0.0046t+0.0253$	$k_2=8.08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
155℃	$\eta_3=0.0059t+0.1257$	$k_3=11.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

有催化剂下的速率常数计算表

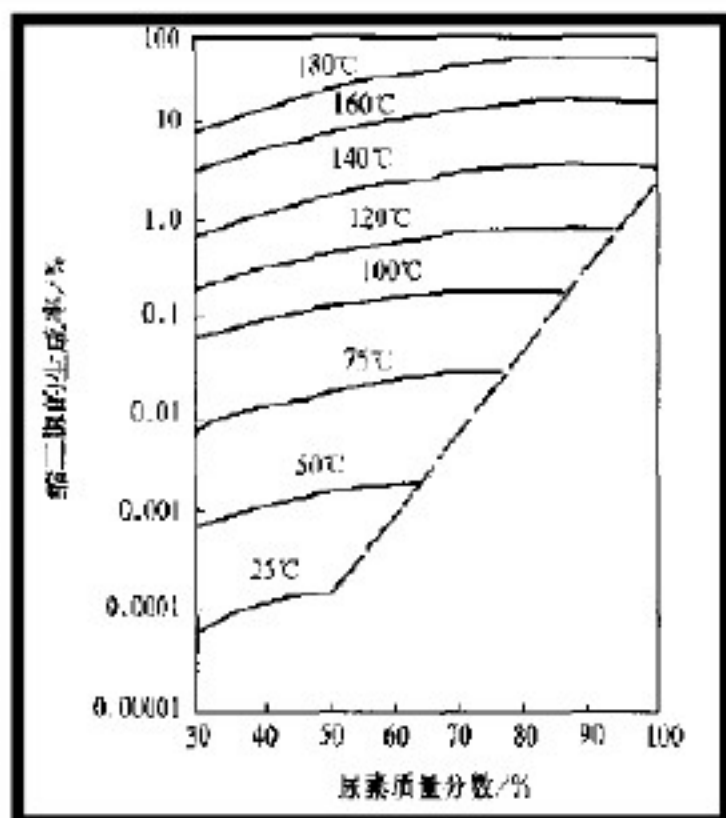
温度	水解率方程	反应速率常数
145℃	$\eta_1=0.0045t-0.0679$	$k_1=7.81 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
150℃	$\eta_2=0.0056t-0.107$	$k_2=9.70 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
155℃	$\eta_3=0.0066t+0.0926$	$k_3=12.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

□ 加入催化剂后，反应速率常数增大，反应活化能降低，反应明显加快。

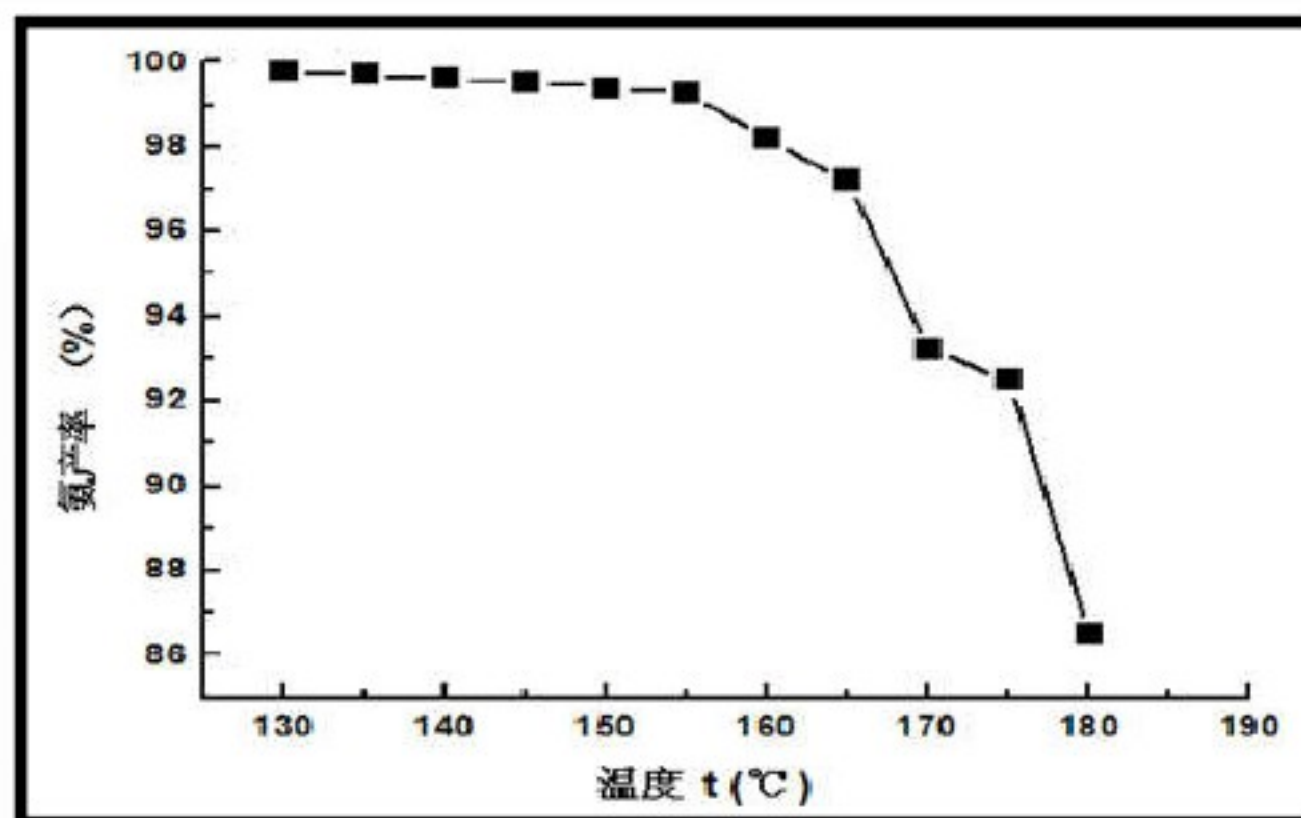
二、技术原理



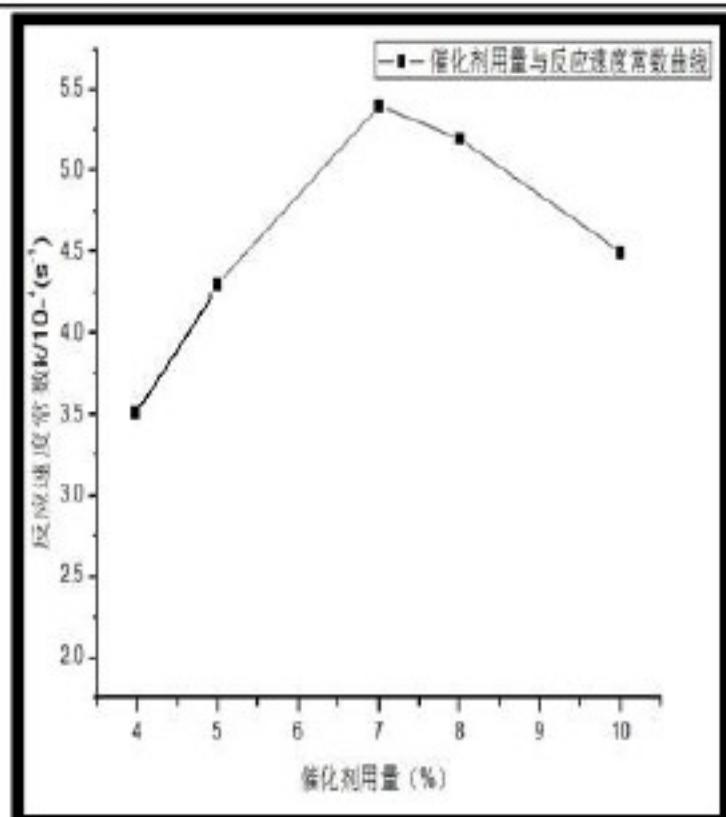
关键参数控制



缩二脲生产速度与尿素溶液浓度、温度的关系



尿素的氨生成率与温度曲线



反应速率常数与催化剂用量关系曲线

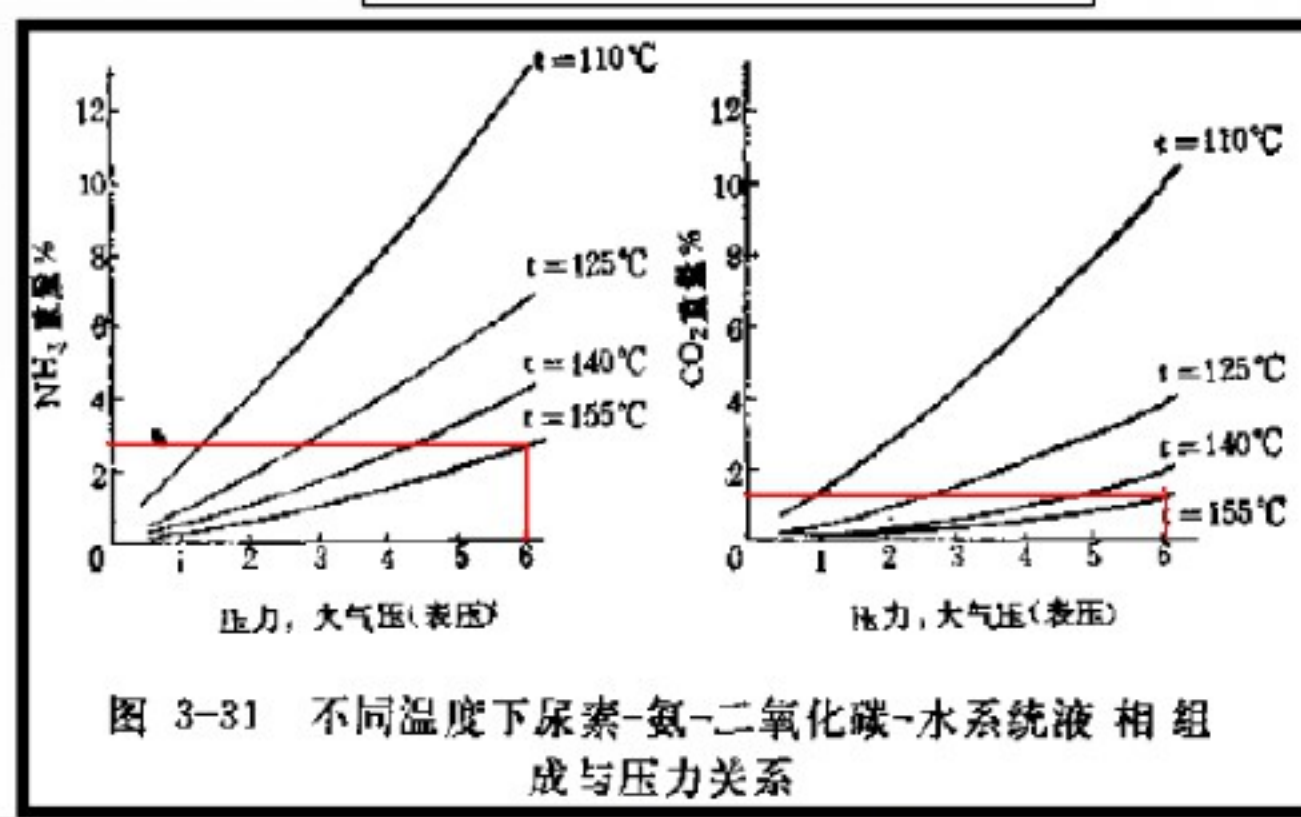
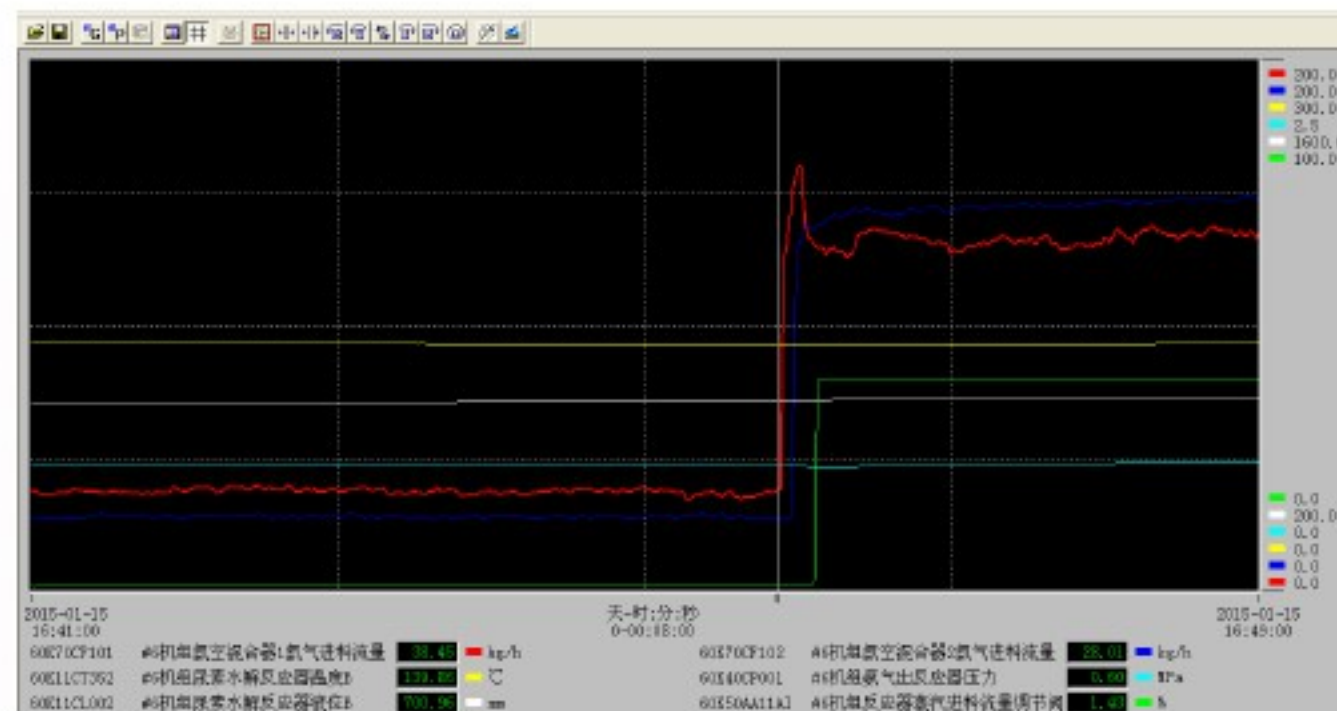


图 3-31 不同温度下尿素-氨-二氧化碳-水系统液相组成与压力关系

不同温度下尿素-氨-二氧化碳-水系统液相组成与压力关系

三、技术应用(示范工程)



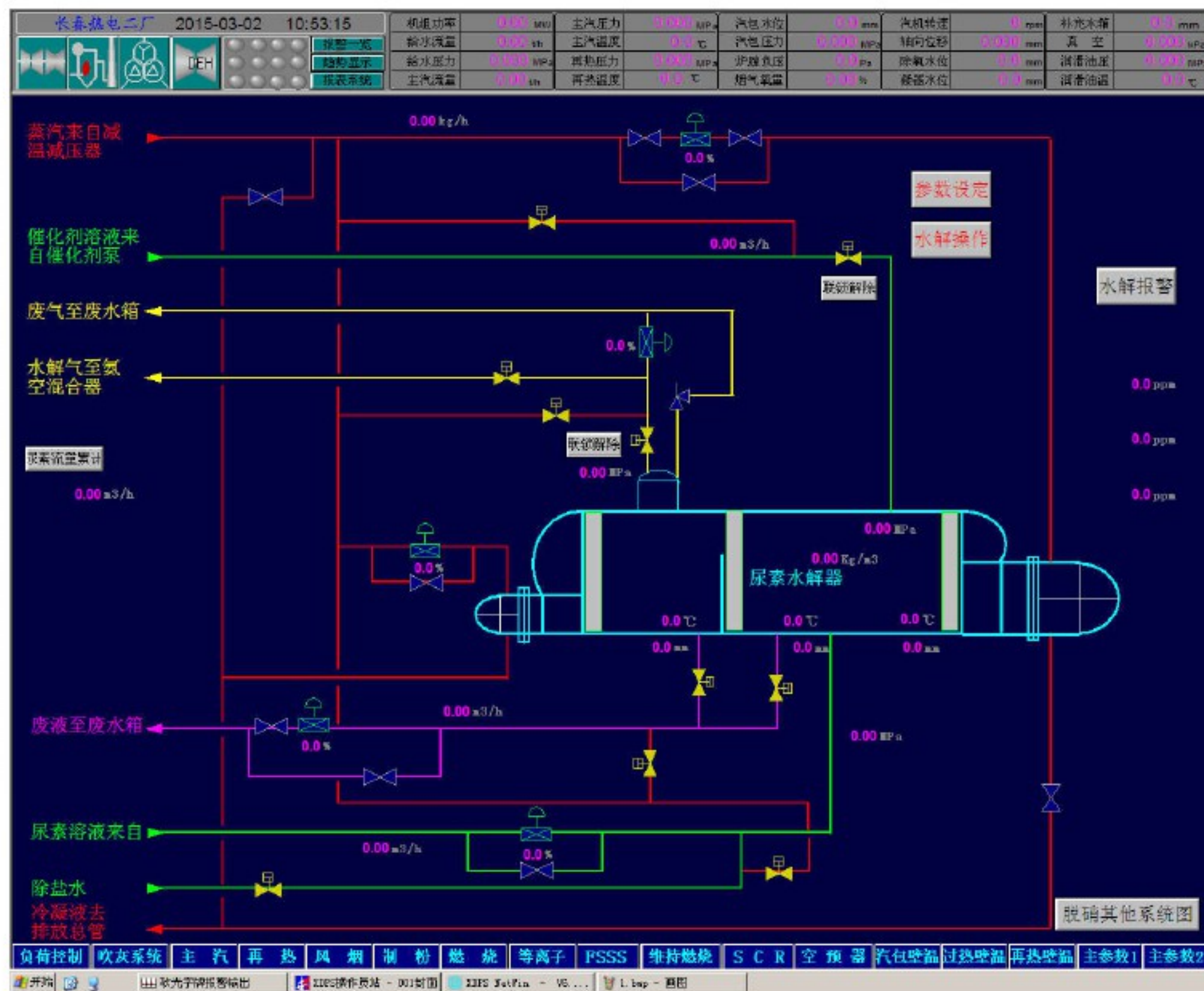
- 氨气量设定由45kg/h升到89kg/h
 - 滞后时间: 5S
 - 响应时间: 52S
 - 负荷响应速率: 29%/min

示范工程设计参数

- 机组: 200MW热电联产机组
- 反应器: 双气室卧式反应器
- 氨气产量: 150kg/h
- 尿素溶液耗量: 529.4kg/h
- 加热蒸汽参数: 180°C, 1Mpa

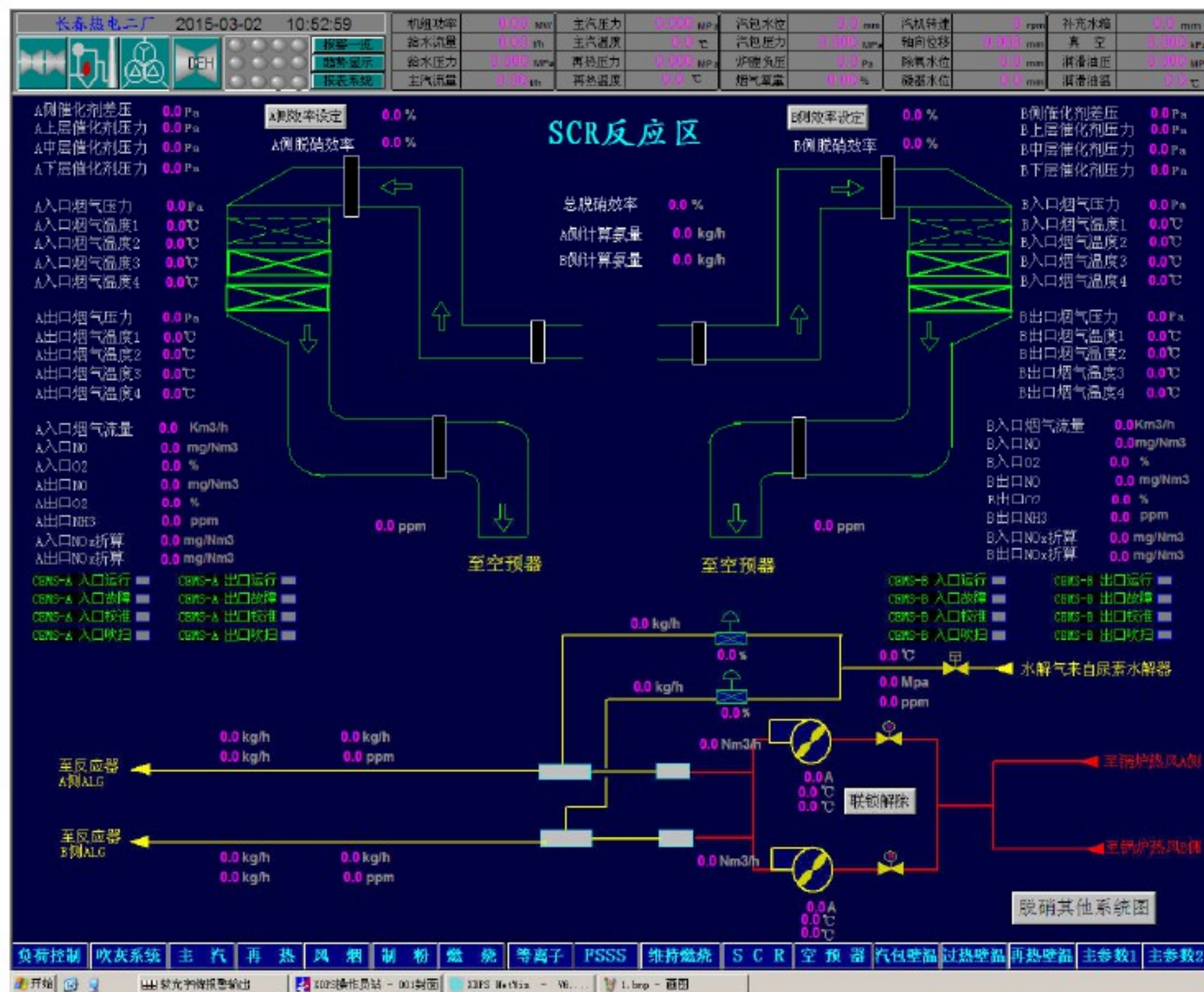


三、技术应用(示范工程)



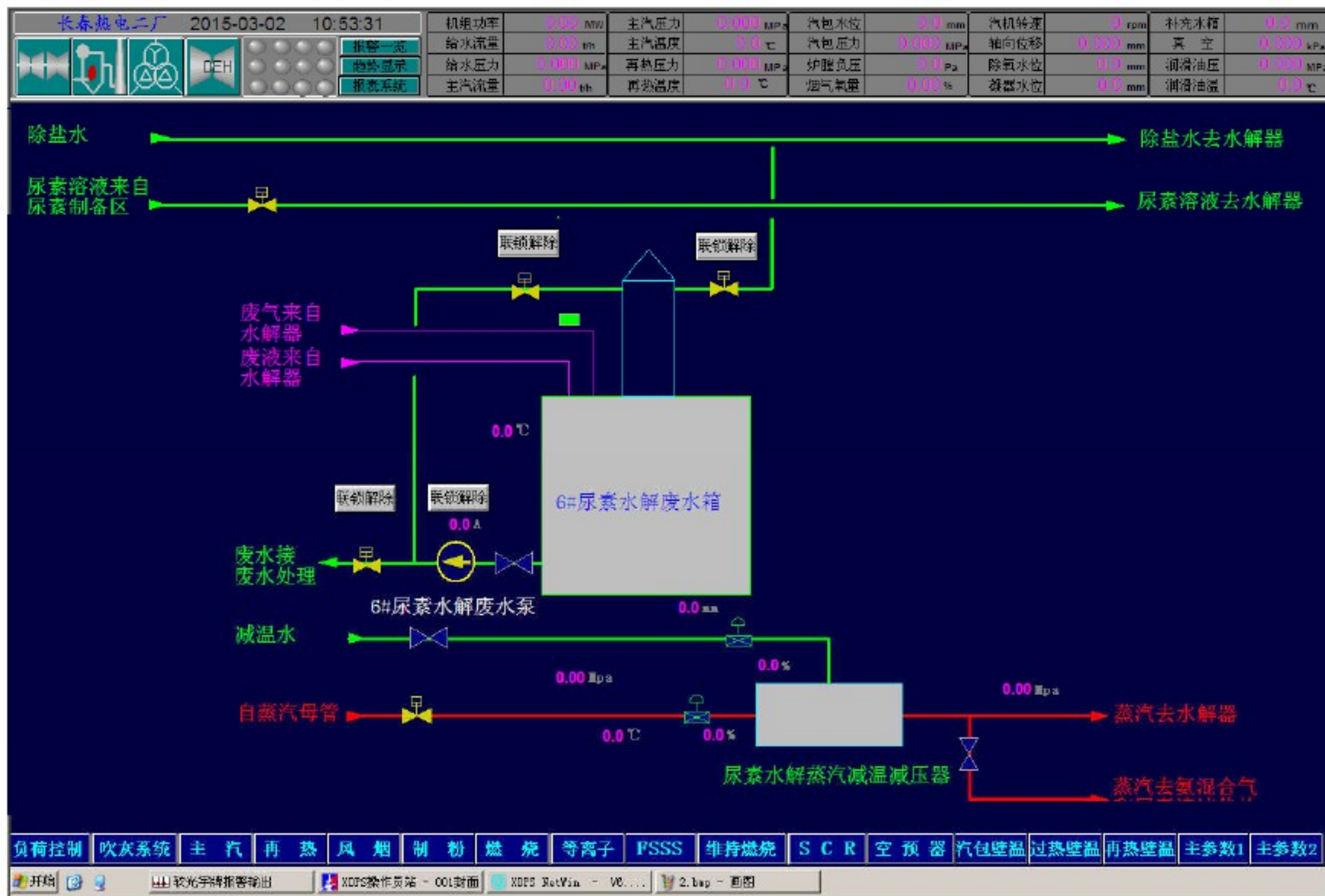
尿素催化水解反应系统

三、技术应用(示范工程)



氨、空混合系统

三、技术应用(示范工程)



排污、减温减压系统

三、技术应用(示范工程)



示范工程鉴定

鉴定意见

2015年3月20日,中国电机工程学会在北京组织召开了“低能耗尿素催化水解技术研究开发与工程示范”项目技术鉴定会。鉴定委员会听取了项目的工作报告、技术报告、经济分析与效益报告、测试报告、实验报告及科技查新报告,审阅了相关资料。经质询、答疑和讨论形成如下鉴定意见:

1、提供的资料规范、齐全,符合技术鉴定要求。

2、项目针对尿素催化水解制氨技术规模化应用的关键技术进行了研究和工程示范,取得了下列创新成果:

(1)提出了一种利用催化剂加快尿素水解反应的方法,通过机理和实验研究,优化确定了尿素催化水解系统最佳的催化剂配方和用量,有效地提升了反应速率;

(2)研究并确定了尿素催化水解系统最佳的反应温度、压力范围以及进料浓度,保证尿素水解的高转化率和低能耗优势;

(3)自主开发了反应釜设计软件包和物料能量平衡计算软件包,设计了关键的反应设备和工艺流程,研究得出了尿素催化水解系统的调节特性、启停特性、安全特性,提出并实施了相应的控制和保护策略;

(4)基于研究成果完成了200MW热机组脱硝系统150kg/h制氨量的工程示范,水解率99.53%,制氨系统负荷变化率达到13%/min以上。制氨能耗和运行成本分别为8296.9kJ/kg和0.21元/kg,为同类型机组尿素热解装置的52%和14%。

鉴定委员会认为,该项目工艺先进,节能减排效果明显,整体技术达到国内领先、国际先进水平,建议尽快推广,以促进产业进步。

鉴定委员会主任: 龙群 (签字) 副主任: 崔志军 刘勤 (签字)

2015年3月20日

性能参数

- 负荷变化率大于13%/分钟;
- 尿素水解率大于99%;
- 制氨蒸汽耗量为4.12kg/kg氨气,折合能耗为8296.9KJ /kg氨气;
- 能耗成本约为相同制氨量热解系统的14%。

鉴定委员会意见

- 该项目工艺先进,节能减排效果明显,整体技术达到国内领先、国际先进水平,建议尽快推广,以促进产业进步。

四、项目过程与周期



项目实施过程及周期

	项目实施过程	时间（天）
1	资料收集	1
2	反应物料、能量平衡计算	3
3	反应器及撬块参数确定	3
5	反应器及辅助系统初步设计	30
6	初步设计审查会	2
7	反应器及辅助系统详细设计	15
8	硬件设备加工、采购	60
9	现场安装、调试	15
10	系统168测试	7
共计		136

五、系统与设备



主要系统与设备

序号	名 称	描述及作用	主要设备
1	水解系统	提供反应场所	水解器
2	给料系统	尿素溶液和催化剂给料	给料阀、流量计、催化剂给料箱
3	排污与吸收系统	底部和表面排污及吸收	排污阀、吸收罐
4	伴热与反吹系统	系统伴热和管道蒸汽反吹	电伴热器、蒸汽伴热器、反吹阀
5	安全与保护系统	超压和泄漏的安全保护	检测仪、安全阀、旁路阀、吸收罐
7	测量和控制系统	测量与控制	温度、压力、流量、液位计及控制

六、技术经济分析



2×300MW机组(2×135kg/h需氨量)水解、热解的运行费用对比, 按6000h小时/年计算

	项目	尿素水解法	尿素热解法	备注
1	尿素耗量 (kg/h)	486	560	热解转化率按85%计
2	辅助蒸汽量 (t/h)	1.268	0	
3	电耗 (Kw)	40	1100	
4	尿素费用 (万)	641.5	739.2	尿素单价为2200元/吨
5	辅助蒸汽费用 (万)	60.9	0	蒸汽单价为80元/吨
6	运行电费 (万)	19.2	264.0	电费为0.4元/Kwh
	合计 (万)	721.6	1003.2	节约281.6万元/年

- 尿素热解与水解初投资基本相同, 采用水解技术每年约可以节约282万元的运行成本
- 如果采用水解技术改造已有热解装置, 每年节约运行成本282万元, 约2-3年可以收回投资

请批评指正，谢谢！

电话：18600407369