

制氨厂尾气中 CO 的变压吸附提纯

易红宏^{1,2}, 宁平¹, 郝吉明², 杨皓¹

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 制氨厂尾气含有大量 CO, 若采用有效的分离、纯化工艺, 可获得碳一化工(CI)所需的高纯度 CO。本文研究了用 PUI 型吸附剂变压吸附提纯制氨厂尾气, 同时比较了 PUI 型吸附剂和 ZMS-5A 型沸石的性能。试验采用一段法变压吸附工艺研究了不同操作条件下 CO 的纯化和回收, 气体流速为 0.2 ~ 0.8 m³/h, 并对工艺条件进行了优化。结果表明 PUI 吸附性能较好, 在吸附压力 0.3 MPa、原料气 CO 浓度 30 % 时, CO 回收率为 75 %, CO 产品气的纯度可大于 98 %。

关键词: 制氨厂尾气; 一氧化碳; 提纯; 变压吸附

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0031-06

Recovery of CO from a Ammonia Plant Tail Gas with Pressure Swing Adsorption Process

YI Hong-hong^{1,2}, NING Ping¹, HAO Ji-ming², YANG Hao¹

(1. Institute of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Department of Environment Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Ammonia plant tail gas is an important CO source for CI chemistry if an efficient separation/purification technology is available. Presented is pressure swing adsorption using a home made catalyst PUI for recovery of CO from ammonia plant tail gas. A performance comparison of PUI with a commercial zeolite was also presented. The pilot plant experiments were carried out in an intermission one-bed PSA unit with ammonia plant tail gas and a feed flow rate of 0.2 ~ 0.8 m³/h. The purity and recovery of CO was studied under various operating conditions. The operating conditions for the process were optimized and an optimum cyclic sequence of operation steps was proposed. A good performance of PUI in the process was experimentally demonstrated. Product gas with a CO purity over 98 % could be produced at a CO recovery of 75 % for a feed gas CO concentration of 30 % and gas pressure of 0.3 MPa.

Key words: ammonia plant tail gas; carbon monoxide; purification; pressure swing adsorption

高纯度 CO 是 CI 化工的重要原料。许多工业过程产生的尾气中均含有大量 CO^[1], 但由于一般工厂排放的尾气中含 CO 浓度较低, 仅作为低廉的产品, 如燃料等, 而且由于回收该尾气需耗用较高成本的工艺过程, 大部分尾气没有再利用^[2,3]。若能将这尾气提纯后用于合成碳一化工产品, 不仅可避免环境污染, 还可降低生产费用。另外, 市场对碳一化工产品的需求也越来越大, 因此, 工业废气中 CO 的提纯利用日益得到重视。变压吸附 (pressure swing adsorption, PSA) 作为一项有效地分离工艺, 广泛应用于气体干燥、溶剂蒸汽回收、空气分馏、异链烷烃分离、酒精脱水等领域, 尤其是中、小规模空气分离^[4~6]。1960 年批准第一个变压吸附专利 (美国 C. W. Skarstrom) 以来, 其发展非常迅速。近年来又发展了很多新的应用, 包括低压吸附、常压吸附、多种吸附剂联合使用等^[7]。1998 ~ 2000 年美国应用于气体干燥、空气分馏等领域的变压吸附专利近 600 项; 1970 ~ 2000 年期间, 以变压吸附为关键词的文章超过 800 篇^[8]。

应用于不同尾气分离的变压吸附过程已有报道, 但用变压吸附过程分离制氨厂尾气中的 CO 还未见相关报道。为了研究多床变压吸附过程, 必须先了解单床变压吸附过程的性能, 因此, 本研究的目的是探讨适用于低压下回收制氨厂尾气中 CO 的单床变压吸附工艺, 在此基础上, 可以设计出制氨厂尾气中 CO 回收的多床变压吸附工艺。

1 试验部分

采用实际的制氨厂尾气进行试验, 压力约为 0.3 MPa, 其成分如表 1 所示。

由表 1 可知, 制氨厂尾气的主要成分是 N₂、CO 和 CH₄, 还含有一些杂质, 如 O₂、H₂、Ar 和 C₂H₆。经净化后, 可用于合成碳一产品的气体组成也列于表 1。

对比这 2 种气体成分可知, 产品气中许多成分,

收稿日期: 2003-10-28; 修订日期: 2004-01-15

作者简介: 易红宏 (1976 ~), 女, 博士研究生, 研究方向为大气污染控制。

如 O_2 , Ar , C_2H_6 等不经提纯不能用于生产碳一产品.因此,必须使 CO 浓度提高至 98 % 以上,同时有效去除 N_2 和 CH_4 ,才能使其作为碳一化工的原料气.

表 1 制氨厂尾气和合成 C1 产品所需气体的成分
Table 1 Components in ammonia plant tail gas and product gas for synthesizing C1 products

组分	尾气	产品气
O_2	37 ~ 40 mg/ m ³	70 mg/ m ³
CO	30 % ~ 39 %	> 98 %
H_2	2.8 % ~ 3.1 %	4.5 mg/ m ³
CH_4	10.3 % ~ 13 %	7 mg/ m ³
N_2	43 % ~ 54 %	
Ar	2.6 % ~ 3.2 %	
C_2H_6	3 mg/ m ³	67 mg/ m ³

本试验研究了压力范围 0.2 ~ 0.4 MPa ,温度范围 20 ~ 80 ℃ 的变压吸附提纯 CO 的工艺指标.试验采用单床一段法变压吸附工艺,气流中各组分浓度分析采用 GC102 气相色谱.过程包括吸附、压力均衡、置换、解吸等 6 个单元,吸附剂采用 PUI (堆密度 0.94g/ cm³ ,粒度 1 mm ,比表面积 530 m²/ g ,总微孔体积 0.4 ~ 0.5 m³/ g) 及 ZMS-5 A 型沸石(堆密度 0.72g/ cm³ ,粒度 1 mm ,比表面积 700 m²/ g ,总微孔体积 0.55 m³/ g) .PUI 是北京大学自行开发的一种负载有高度分散 $CuCl$ 的分子筛吸附剂,对 CO 有较高吸附容量和优良的选择性^[9] .试验装置由变压吸附装置、计算机、程控机、真空泵、温度控制仪、气体分析等部分组成,如图 1 所示.

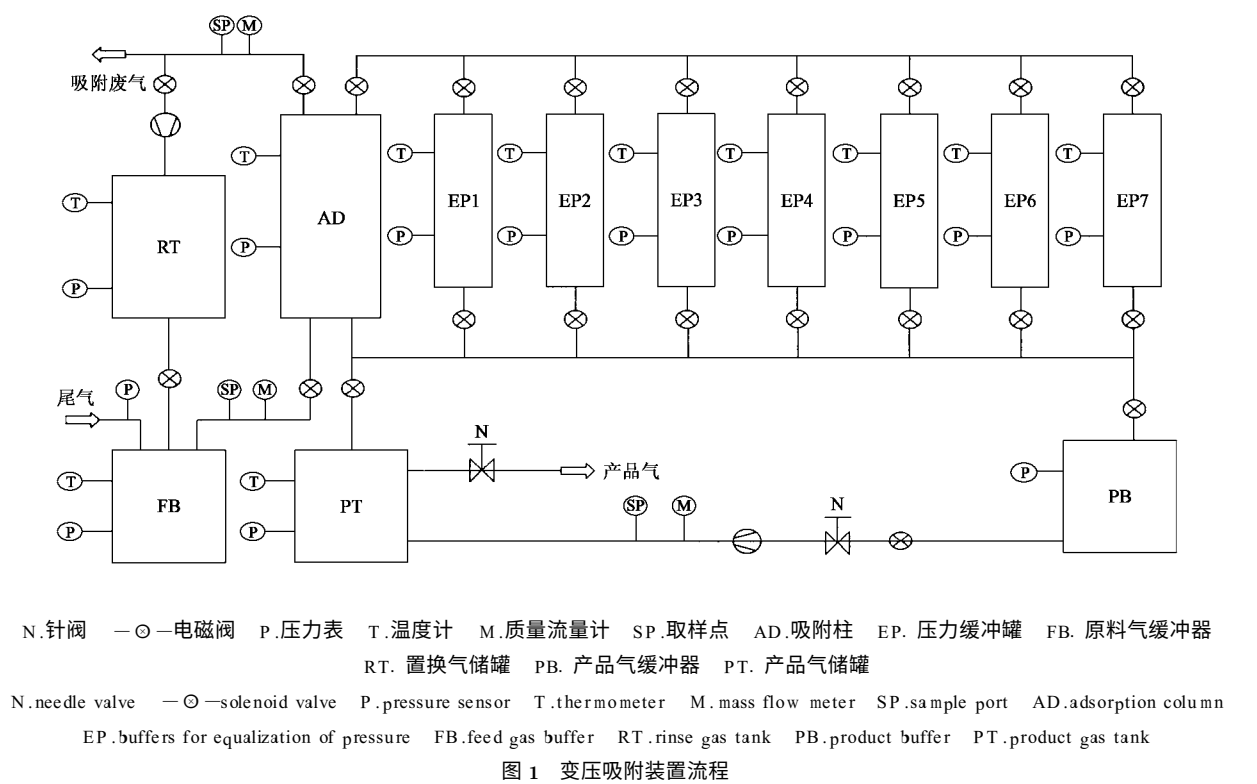


Fig. 1 Schematic flow diagram of the PSA process

吸附床由不锈钢制成,床层外缠绕加热装置和保温棉,以保证床层内的温度,吸附塔长 0.45 m ,直径 0.1 m ,可耐压 0.1 ~ 1.5 MPa ,配有 3 个热电偶、程控阀门(Pn0.6 , Dn6 , Cg1.3)、真空泵(FY-1 C)及流量计,采用 TRCO-1/1-7 型程控机和 Fix32 MMI 软件进行数据采集和吸附床的控制,通过质谱对气体混合物进行定性和定量分析.除吸附床外,还有 7 个缓冲罐($V=0.0035\text{ m}^3$),分别介于吸附压力和解吸压力之间的不同压力水平,用于压力均衡.

PUI 型吸附剂或 ZMS-5 A 型吸附剂均需预处理,在 160 ~ 170 ℃ 下烘干 10 h ,用纯氩气吹扫吸附床去除湿气和杂质.入口气体直接入吸附床,流量为 0.2 ~ 0.5 m³/ h ,压力为 0.3 MPa ,一个循环过程的时间约 12 min ,包括六个步骤:吸附、均衡降压、置换、抽真空解吸、均衡升压及最终升压.

吸附:在 0.3 MPa 的压力下,含 CO 气流由进气阀进入吸附床 AD ,此过程中,绝大部分 CO 被选择性吸附,其它杂质随气流作为吸附废气从排气阀

排出。

均衡降压:吸附过程停止后,通过与吸附床相连的 7 个压力缓冲罐 EP1-EP7 依次进行 7 级降压,EP1-EP7 中压力递减。均衡降压结束时,EP7 中压力值为 0.1 MPa。

置换:该步骤是将产品气通入吸附床,将吸附床层死空间内的杂质气体排出,同时提高 CO 气体的分压,使少量被吸附的杂质气体从吸附剂中解吸,从而提高 CO 产品气的纯度。由于置换流出气中的 CO 浓度比原料气的 CO 浓度高,故将其贮存在置换气储罐 RT 中,随后通过循环压缩机返回原料气重新进行吸附,这样既可充分利用资源,又可避免含有高浓度 CO 的置换流出气排入大气,污染环境。

抽真空解吸:置换过程结束后,将吸附床底部与真空泵连通,抽真空进行解吸,被吸附的高浓度 CO 产品气抽出进产品气缓冲器 PB,经取样分析合格后,入产品气储罐 PT。再生后的吸附床处于压力最低的状态,需要进行充压。

均衡升压:吸附床解吸后,按 EP7-EP1 的次序依次与吸附床进行 7 级均衡升压。此过程结束后,吸附床内压力约为 0.28 MPa,已接近吸附压力。

最终升压:吸附床经过均衡升压后,塔内压力尚未达到吸附步骤的工作压力,需利用原料气对其进行最终升压,直到吸附床内达到吸附压力为止。至此,吸附床在一次循环中的各步骤全部结束,紧接着进行下一次循环。

本试验研究了吸附平衡以及空速、置换压力、抽空时间和抽空方式对吸附的影响。

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡

纯气体的平衡数据对变压吸附过程设计是很重要的一个因素。通过典型的吸附容量测定装置,可得 PU1 型吸附剂在 293 K 下的吸附平衡数据^[10,11]。293 K 时 PU1 和 ZMS-5A 对 CO、CO₂、CH₄、N₂ 和 H₂ 的吸附等温线分别列于图 2 和图 3。

由图 4 可知,这 2 种吸附剂对 CO、CO₂、CH₄、N₂ 和 H₂ 的静态吸附容量均有显著差异,尤其是对 CO 的静态吸附容量差异更大。相对 ZMS-5A 而言,PU1 对 CO 的吸附选择性更高,因此,分离 CO 和 CH₄、H₂、N₂ 更加有效。

不同温度下 PU1 对 CO 的吸附等温线如图 4 所示。由图 5 可知,随着温度升高,PU1 对 CO 的吸附容量降低。

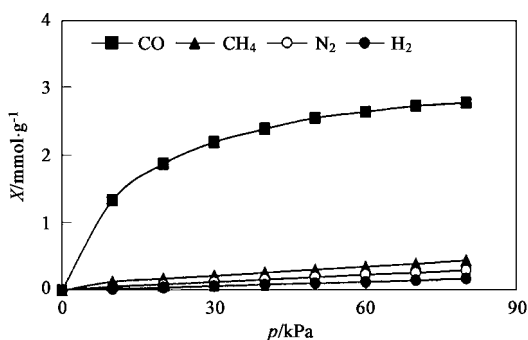


图 2 293 K 时 PU1 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms on PU1 at 293 K

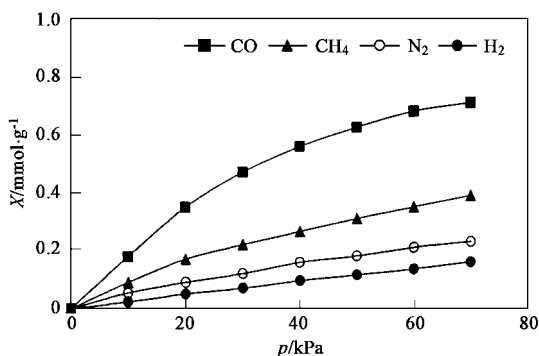


图 3 293 K 时 ZMS-5A 的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms on ZMS-5A at 293 K

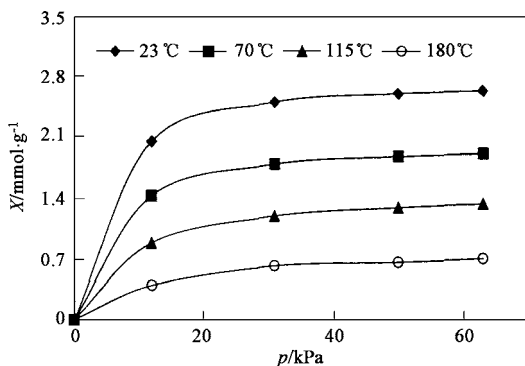


图 4 不同温度下 PU1 对 CO 的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms for CO on PU1 at different temperatures

不同压力下 PU1 对 CO 的吸附等压线如图 5 所示。由图可知,随着压力升高,PU1 对 CO 的吸附容量增大。此外,低压时吸附容量降低的更加明显,因此,通过提高和降低压力对 CO 进行吸附和解吸是可行的。试验室中吸附压力常取为 0.3 MPa 以内。

2.2 空速对吸附的影响

由 CO 去除效率 η 可计算出动态吸附容量,去

除效率 η 计算如下:

$$\eta = \frac{c_i - c_o}{c_i} \times 100\%$$

c_i 及 c_o 分别为 CO 的进、出口浓度。

0.3 MPa、25℃、入口 CO 浓度 30% 时,空速范围 40~200 h⁻¹ 内的 CO 去除效率绘于图 6 及图 7。

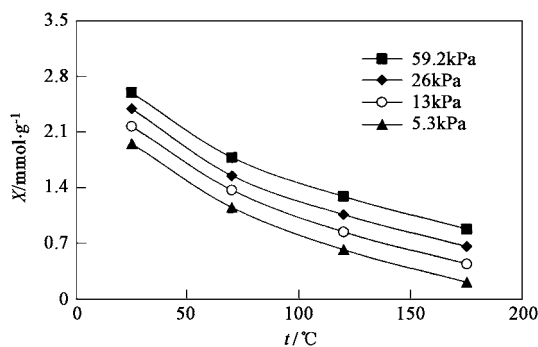


图 5 不同压力下 PUI 对 CO 的吸附等压线

Fig. 5 Adsorption isobars for CO on PUI sorbent

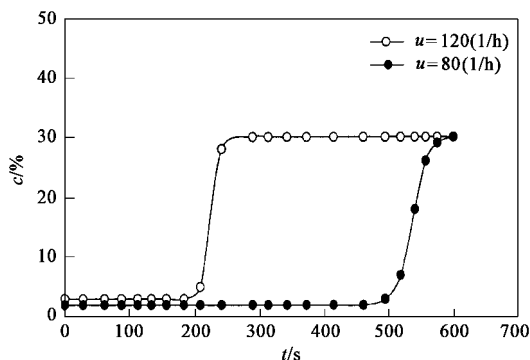


图 6 不同空速下 PUI 的吸附穿透曲线

Fig. 6 Influence of space velocity on the breakthrough with PUI

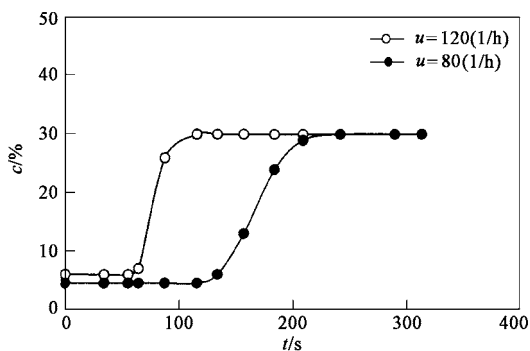


图 7 不同空速下 ZMS-5A 的吸附穿透曲线

Fig. 7 Influence of space velocity on the breakthrough with ZMS-5A

由图 6 可知,采用 PUI 吸附剂进行变压吸附,

空速 120 h⁻¹ 时,出口吸附废气中 CO 浓度为 3%,穿透时间 208 s;空速 80 h⁻¹ 时,出口 CO 浓度为 2%,穿透时间 518 s。

但由图 7 可知,若采用 ZMS-5A 为吸附剂,空速 120 h⁻¹ 和 80 h⁻¹ 时对应的出口 CO 浓度分别增至 6% 和 4.5%。

空速对 CO 去除效率的影响绘于图 8。

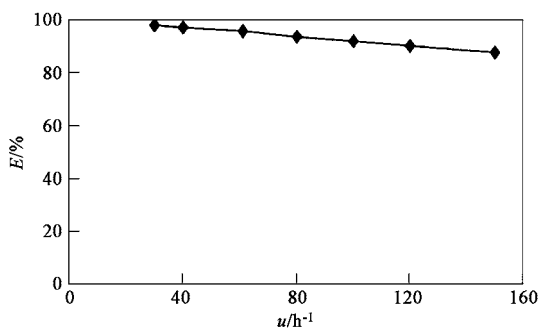


图 8 空速对 CO 去除效率的影响

Fig. 8 Influence of space velocity on removal efficiency of CO

由图 8 可知,动态吸附容量随着空速增大而降低。较低空速下 ($u = 30 \text{ h}^{-1}$), CO 去除效率可达 98%。当空速由 120 h⁻¹ 降至 80 h⁻¹ 时, CO 去除效率提高了 2%,达穿透时的处理气量增大了 74.5%,但穿透时间增长了 149%,即单循环时间增长,将会导致小时比动吸附量降低,床层局部温度波动较大,设备体积增大及动力消耗增加,因此,空速为 120 h⁻¹ 较为适宜。

2.3 置换压力对吸附的影响

置换过程是在均衡降压过程结束后,用 CO 产品气冲洗床层,通过进一步去除不纯气体,提高 CO 分压,达到提高 CO 产物纯度的目的。由此可见,置换压力对提高 CO 产品纯度起重要作用。为了获得置换压力对 CO 产品纯度的影响,在吸附温度 70℃、空速 120 h⁻¹、原料气 CO 浓度 30% 的条件下,对 0.007~0.07 MPa 的压力范围下进行了试验,结果如图 9 所示。

由图 9 可知,较低置换压力对变压吸附过程有利,在相同的置换流出气量下,置换压力降低可提高 CO 产品纯度。置换压力为 0.007 MPa 时,出口 CO 浓度在置换流出气量约 8 L 时即可达到 98%。若空速为 180 h⁻¹,置换时间约为 60 s。

2.4 抽空时间、抽空方式对吸附容量的影响

如前所述,置换过程结束后,通过抽真空进行解吸。图 10 为抽空时间与抽空流出气流速的关系。

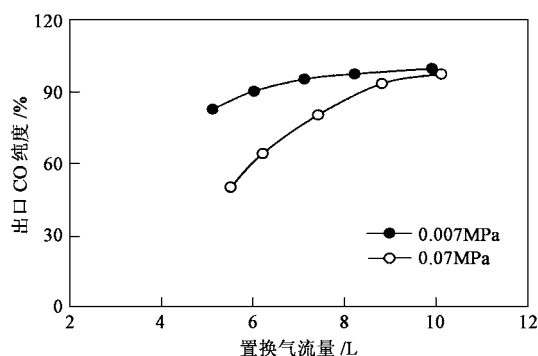


图 9 置换压力对 CO 产品纯度的影响

Fig.9 Influence of rinse step on purification of the product gas

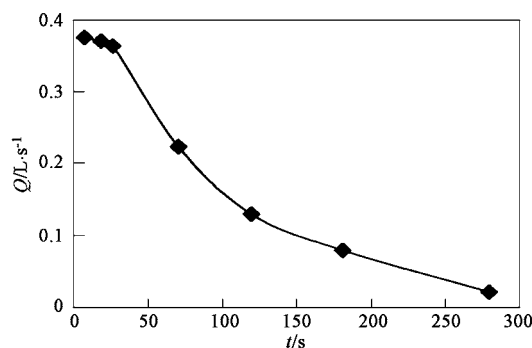


图 10 抽空时间与抽空流出气流速的关系

Fig.10 Influence of evacuation time on the desorption at PUI

由图 10 可知,抽空时间增长能使解吸更加完全,但真空泵消耗功率增高,循环时间也增长。图中数据表明,在抽空前 30s 抽空气流速最快,为 0.37 L/s,这时真空泵的利用效率最高,30s 后抽空气流速减慢,真空泵利用效率也随之减慢,抽空至 120s 时,出现一个拐点,此时抽空气流速为 0.13 L/s,而抽空至 280s 时,抽空气流速仅为 0.022 L/s,真空泵利用效率已很低,因此,抽空时间 120s 较为合适。

图 11 为抽空方式对吸附容量的影响,此时无置换过程,直接进行抽空。抽空方式有两种:一是从吸附床底部进行抽空,即图中的 BP,此时循环时间为 360s;二是从吸附床顶部进行抽空,即图中的 TP,此时循环时间为 283 s。

由图 11 可知,底部抽空至压力 0.005 MPa 时,吸附剂比动吸附容量为 11 L/kg,循环时间 360s,即循环的小时比动吸附容量为 110 L/(kg·h);顶部抽空至压力 0.005 MPa 时,吸附剂的比动吸附容量为 7 L/kg,循环时间 283s,即循环的小时比动吸附容量

为 89 L/(kg·h)。底部抽空和顶部抽空的动态吸附容量差异为 3 L/kg,且底部抽空所得抽空气中 CO 的累积平均浓度为 93%,而顶部抽空气中仅为 86%,因此,底部抽空方式比顶部抽空方式有利。

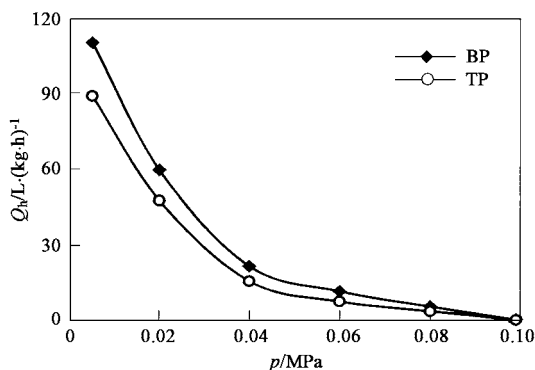


图 11 抽空方式对吸附容量的影响

Fig.11 Influence of evacuation type on adsorption capacity of CO

2.5 最佳的产品回收率和纯度

通过试验得到最佳的循环时间,即总循环时间 12 min,其中:吸附过程 4 min、均衡降压 2 min、置换 1 min、抽真空解吸 2 min、均衡升压 2 min、最终升压 1 min。在最佳操作条件下,采用变压吸附一段法可获得最佳的产品回收率和纯度,如图 12 所示。

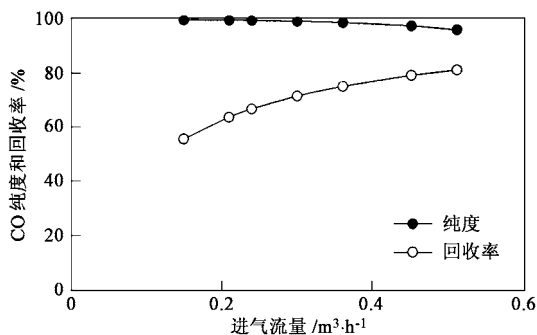


图 12 最佳操作条件所得 CO 产品纯度和回收率

Fig.12 Recovery and purity at the optimal operation conditions

由图 12 可知,最佳操作条件下,随着进气流量增加,CO 产品气纯度降低、CO 回收率增大。冲洗气循环再利用可提高产品纯度,但回收率降低。空速为 120 h⁻¹ 时,CO 回收率可高于 75%,且 CO 纯度可达 98% 以上。

3 结论

本文对变压吸附一段法工艺提纯制氮厂尾气中的 CO 进行了研究,吸附剂采用 PUI 型吸附剂,并

比较了 PUI 型吸附剂和 ZMS-5A 沸石吸附剂的性能.通过试验研究了变压吸附的工艺过程对 CO 产品纯度和回收率的影响,找出了最佳的循环次序和工艺条件.结果表明:

(1) 该工艺效果较好,有广泛的应用前景,可用于放大为从制氨厂尾气中提纯回收 CO 的多床变压吸附工艺.

(2) PUI 型吸附剂提纯 CO 的性能优于 ZMS-5A 沸石吸附剂.通过试验表明,在低压下选用 PUI 型吸附剂的变压吸附工艺有很好的分离性能.

(3) 在最佳操作条件下,随着进气流量增加,CO 产品气纯度降低,CO 回收率增大.冲洗气循环再利用可提高产品纯度,但回收率降低.置换压力和置换气流量对提高 CO 纯度和回收率起重要作用.在最佳操作条件下得到的产品气可用来合成碳一产品,也可直接用作碳一化工的原材料.

参考文献:

- [1] Lee H, Choi J H, Yeo Y K. Effect of Evacuation and Rinse Conditions on Performance in PSA Process for CO₂ Recovery [J]. Hwahak Konghak, 2000, **38**: 809 ~ 816 .
- [2] Xie Y Ch, Zhang J P. Adsorption Isotherms for PUI and Its Application in Industry[C]. In: K. Kaneko Proceed. Seventh International Conference of Fundamentals of Adsorption. Nagasaki, Japan: Elsevier, 2001. 561 ~ 563 .
- [3] Teng Y Ch. Recovery of Hydrogen from Methanol Flue Gas by PSA and Its Cost Efficiency for Industrial Application[J]. Petrochem. Technol., 1987, **16**: 502 ~ 508 .
- [4] Yang R T. Gas Separation by Adsorption Processes[M]. London: Butterworth, 1987. 173 .
- [5] Humphrey J L, Keller G E. Adsorption Separation Process Technology[M]. New York: McGraw-Hill, 1997. Chapter 4 .
- [6] Crittenden B, Thomas W J. Adsorption Technology and Design [M]. Oxford: Butterworth Heinemann, 1998 .
- [7] Zhou L, Zhou Y P. Experimental and Modeling Study on of the Adsorption of Supercritical Methane on a High Surface Carbon [J]. Langmuir, 2000, **16**: 5955 ~ 5960 .
- [8] Sircar S. Publications on Adsorption Science and Technology [J]. Adsorption, 2000, **6**: 359 ~ 365 .
- [9] 谢有畅, 刘军. 高效吸附剂及其制备方法和用途[P]. B01J20/02: 86102838, 1987 .
- [10] 周理, 周亚平. 关于氢在活性炭上高压吸附特性的实验研究 [J]. 中国科学 B 辑, 1996, **39**: 598 ~ 602 .
- [11] Malek A, Farooq S, Knaebel K S. Study of a six-bed pressure swing adsorption process[J]. AIChE J, 1997, **43**: 2509 ~ 2603 .