

变压吸附法脱除甲醇裂解气中 CO₂ 研究

刘吉顺, 何 芬, 李可彬

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘 要:以活性炭和 5A 分子筛为吸附剂,建立双塔吸附试验,对变压吸附法脱除甲醇裂解气中 CO₂ 进行研究。测定了 293 K 时 CO 和 CO₂ 分别在活性炭和 5A 分子筛上的吸附等温线和动态穿透曲线,并考察了复合床的填料比和再生方法对吸附性能的影响。结果表明,所选活性炭和 5A 分子筛对 CO 和 CO₂ 具有较大的静态和动态吸附量,且利用活性炭吸附 CO₂,5A 分子筛吸附 CO 时甲醇裂解气中 CO₂ 和 CO 吸附和脱附效果更好;复合床活性炭/5A 分子筛在填料比为 40/20 时床层利用率和杂质吸附量最高;H₂ 吹扫法的再生效果优于抽真空法,吹扫气量为 2.92 L/min 时杂质脱除率较高且 H₂ 的消耗量合理,在变压吸附中将顺放气用作吹扫,可有效降低 H₂ 的消耗。

关键词:变压吸附法;脱碳;复合床层;吸附等温线

中图分类号:TQ028.15

文献标志码:A

引 言

氢气是重要工业气体,广泛应用于电子、化工、新能源、光纤及燃料电池等领域^[1]。目前主要的制备方法有烃类、天然气转化法,重油、煤气转化法,电解水法,甲醇水蒸汽转化法和氨分解法^[2]。甲醇制氢法因其工艺流程简单、原料气杂质种类少、产品纯度高以及甲醇运输方便,受到了许多中小规模氢气用户的青睐^[3]。原料气组成为 73% ~ 74.5% H₂、23% ~ 24.5% CO₂、1% CO、CH₃OH、二甲醚和饱和水,脱除难易关系是二甲醚 > CH₃OH > H₂O > CO₂ > CO > H₂,其中制约氢气纯度的关键是 CO 和 CO₂ 的精度脱除。与传统的深冷法、吸收法和膜分离法相比,变压吸附法具有能耗低、纯度高及规模适应性好等特点,得到大量推广和应用^[4-5]。变压吸附的关键之一是吸附剂,常用硅胶、活性炭、5A 分子筛和 13X 分子筛,在一定程度上都可吸附 CO₂ 和 CO。硅胶是由多聚硅酸经分子内脱水而形成的一种多孔性物

质,对水、甲醇等极性分子具有较强的吸附性^[6]。温木胜^[7]等用静态称重法和流动法测定了 CO₂ 和 CO 在活性炭和分子筛上的吸附等温线,指出 13X 对 CO₂ 的吸附优于 5A 分子筛,但其未说明 CO₂ 在 13X 的脱附性能。南京工业大学姚虎卿^[8]等开发的 NA 型 CO 吸附剂将氨合成气中的 CO 降低至 ppm 级,但 CO 与吸附剂络合,吸附热大,脱附困难。郝树仁^[9]等给出硅胶类、活性炭类和 5A 类对 H₂ 的分离系数,表明活性炭比表面积大,孔隙发达,对 CO₂ 的吸附性较强,5A 分子筛孔径均一,选择性强,对 CO 具有较好的吸附性。变压吸附是一个经历多个步骤实现连续生产的复杂动态过程,体系中的压力、浓度和温度等参数复杂多变,测量困难,而目前也还未有完善的数学模型对该过程进行准确的描述^[10-13]。因此选择合适的吸附剂,通过试验的方法对影响变压吸附的不同因素进行研究,对过程设计和优化具有重要意义。

为此本文选用活性炭和 5A 分子筛,对变压吸附复

收稿日期:2015-06-01

基金项目:四川理工学院研究生创新基金(y2014016)

作者简介:刘吉顺(1988-),男,四川遂宁人,硕士生,主要从事气体分离与净化方面的研究,(E-mail)liujishun11@163.com;

李可彬(1964-),男,四川荣县人,教授,主要从事化工分离技术方面的研究,(E-mail)lkb@suse.edu.cn

合床脱除甲醇裂解气中 CO 和 CO₂ 进行研究。测定了 293 K 时 CO₂ 和 CO 在活性炭和 5A 分子筛上的吸附等温线和动态法穿透曲线,对吸附剂在甲醇裂解气的吸附性能进行了分析;建立双塔吸附实验,考察了复合填料比和再生方法对吸附性能的影响,为甲醇制氢变压吸附工艺设计及优化提供一定参考。

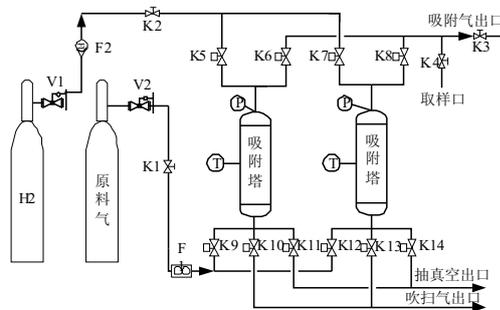
1 实验部分

1.1 静态平衡数据的测定

静态容积法^[13-14]测定 CO₂ 和 CO 纯组分气体 293 K 时在活性炭和 5A 分子筛的吸附等温线,吸附压力为 30 ~ 650 kPa,压力精度 ±0.25% FS。

1.2 动态吸附量及复合床层实验测定

实验装置如图 1 所示,该装置主要包括气源、固定床吸附柱、抽空系统、控制系统和检测系统几个部分。吸附塔为 φ108 × 4 × 600 mm 的钢制容器,原料气为配置的标准气,当完成一个条件的吸附实验后,需对吸附剂进行充分解析,以保证吸附剂在相同的状态下进入下一条件的实验。



K1-4:手动调节阀;K5-14:电磁控制阀;V1、V2:减压阀;
P:压力显示;T:温度显示;F1、F2:流量计

图 1 吸附实验装置示意图

1.3 实验材料与方法

1.3.1 吸附剂

活性炭:(柱状 2 ~ 3 mm,堆密度 ≥ 0.58 g/mL,空隙率 0.4 ~ 0.5,CO₂ 吸附量 ≥ 70 mL/g;5A 分子筛:粒状 1 ~ 2 mm,堆密度 0.74 ~ 0.78 g/mL,空隙率 0.3 ~ 0.4,静态 CO₂ 吸附量 ≥ 17.5 wt%,由成都科特瑞兴有限公司提供。)真空干燥箱中 120 °C 下干燥 12 h,自然冷却,称量质量差 0.01 g 为合格,密相装填。

1.3.2 原料气

原料气由重庆瑞信气体有限公司配置的模拟甲醇裂解气组成的 CO₂-CO-H₂ 的标准气,组成见表 1。置换气是由自贡鼎泰能源有限公司提供的 ≥ 99.99% H₂。

表 1 原料气组成

组 分	CO ₂	CO	H ₂
百分比/%	23.5	1.96	平衡气

1.3.3 样品采集及分析方法

气体取样袋和取样筒取样,气相色谱仪为上海天美 GC-7900 型,六通阀进样,检测器包括 TCD 和 Ni 转化炉 + FID 检测。色谱条件为:色谱柱为 TDX-01,60 - 80 目,2 m;柱箱温度 50 °C,进口温度 60 °C;TCD 检测器温度 200 °C;载气 He。

1.3.4 实验方法

(1) 静态、动态吸附量测定

静态吸附量测定:测定了 CO₂ 和 CO 纯组分气体 293 K,吸附压力为 30 ~ 650 kPa,分别测定活性炭和 5A 分子筛的吸附等温线,压力精度 ±0.25% FS。

动态吸附量测定:测定原料气在 293 K,11.6 L/min (标况下),吸附压力为 3.5 bar、5.5 bar 和 7.5 bar 时,分别测定活性炭和 5A 分子筛的动态穿透曲线,并计算得到动态平衡吸附量^[15]:

$$q^* = \frac{(V_{in} - V_{end}) \times \frac{273.15}{T_0} - V_d \times \frac{P}{101.325} \times C_i}{22400 \times m} \quad (1)$$

其中, q^* —标准状态下待测吸附组分的动态平衡吸附量, mol/kg。

V_{in} —进气中待测吸附组分的体积, mL。

V_{end} —尾气中待测吸附组分的体积,由穿透曲线积分计算获得, mL。

V_d —吸附床的死体积, mL。

C_i —待测吸附组分的体积分数, %。

T_0 —吸附温度, °C。

P —吸附压力(表压), kPa。

m —吸附塔中吸附剂的装填量, kg。

(2) 复合床层填料比测定

实验条件为:原料气量为 11.6 L/min (标况下),吸附压力为 5.5 bar,活性炭/5A 分子筛填料比为 45/15、40/20 和 30/30,单位 cm/cm,测定 CO 和 CO₂ 的穿透曲线。

(3) 再生方法测定

抽真空:吸附塔活性炭/5A 分子筛填料比为 40/20,吸附压力 5.5 bar,床层接近饱和后逆放到 1.02 bar,分别抽空 5 min 和 10 min,测定解吸气 CO 和 CO₂ 平均浓度和抽空气体流量变化;抽真空结束后, H₂ 充压至 5.02 bar,通原料气测 CO 和 CO₂ 的二次穿透点。

H₂ 吹扫:吸附塔活性炭/5A 分子筛填料比为 40/20,

吸附压力 5.5 bar,床层接近饱和后逆放到 1.02 bar,分别在 1.46 L/min、2.92 L/min 和 5.85 L/min 下 H₂ 吹扫 5 min,测定吹出气中 CO 和 CO₂ 浓度的变化曲线;吹扫结束后,H₂ 充压至 5.02 bar,通原料气测 CO 和 CO₂ 的二次穿透点。

2 结果与讨论

2.1 吸附性能分析

2.1.1 293 K 时 CO₂ 和 CO 静态吸附平衡

图 2、图 3 分别为 293 K 时 CO₂ 和 CO 在活性炭和 5A 分子筛上的吸附等温线。由图 2 和图 3 可知,CO₂ 在 5A 分子筛上接近于 Brunauer^[12] 的 I 型吸附等温线,在活性炭上接近于直线型;CO 在活性炭和 5A 分子筛上的吸附等温线都接近于直线型。两种吸附剂对 CO₂ 和 CO 均具有较大的静态吸附量,而 CO₂ 的吸附量明显高于 CO。当吸附压力较低时,5A 分子筛对 CO₂ 和 CO 的吸附量均高于活性炭,吸附压力增高时,吸附量将更大。当吸附压力在 2.5 bar 左右时,CO₂ 在 5A 分子筛上吸附将趋于饱和,而在活性炭上仍在继续增加。从以上分析可知,活性炭和 5A 均可用于 CO₂ 和 CO 的吸附。

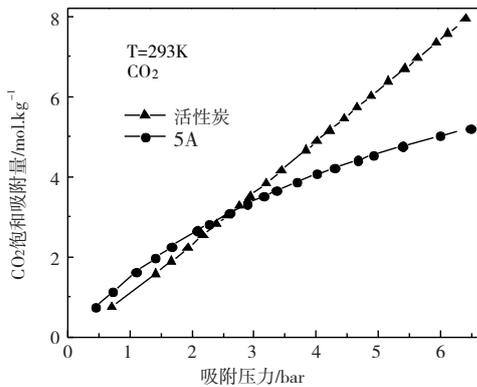


图 2 293 K CO₂ 在活性炭和 5A 分子筛的吸附等温线

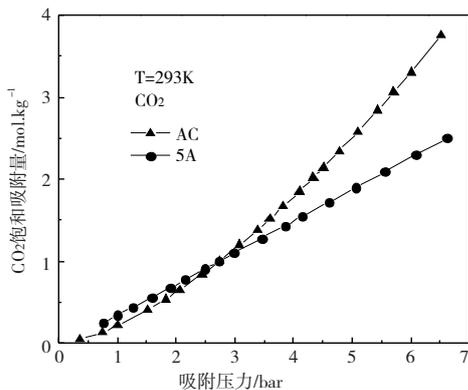


图 3 293 K CO 在活性炭和 5A 分子筛的吸附等温线

2.1.2 293 K 时 CO₂ 和 CO 的动态吸附

测定原料气在不同吸附压力时 CO 和 CO₂ 的穿透曲线,设定穿透点和耗尽点分别为 0.05 C₀ 和 0.9 C₀,小于 0.05 C₀ 为饱和区,0.05 ~ 0.9 C₀ 为传质区,大于 0.9 C₀ 为未饱和区,如图 4、图 5 所示。

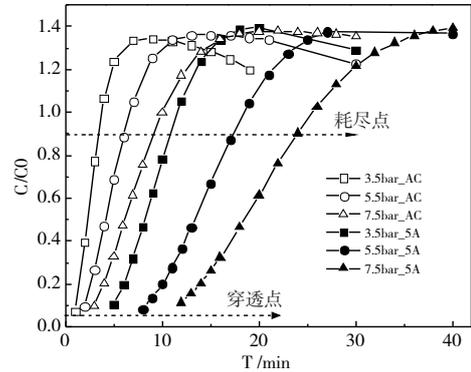


图 4 不同压力时 CO 的穿透曲线

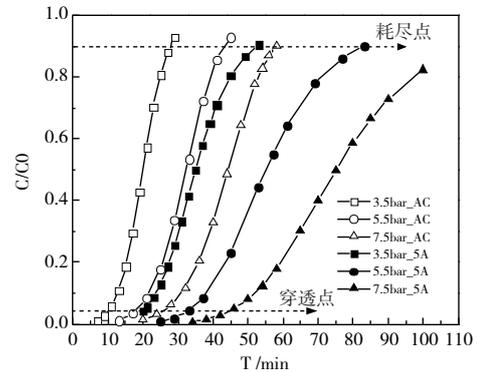


图 5 不同压力时 CO₂ 的穿透曲线

由图 4、图 5 可知:在两种吸附剂床层中,CO 均优先穿透床层,同时在 CO 穿透曲线中出现了“驼峰”,说明 CO₂ 的吸附能力高于 CO,在竞争吸附过程中,将 CO 从吸附剂中置换出来。吸附压力相同时,CO 和 CO₂ 在活性炭中的穿透点均早于 5A 分子筛,说明在一定吸附压力范围内,5A 分子筛对杂质气体的吸附量更大,这与吸附等温线结论一致;吸附压力升高,CO 和 CO₂ 在两床层中的穿透点时间均增大,表明杂质在两床层中的吸附量增加。由动态穿透曲线,计算出各组分的动态吸附量,见表 2。

表 2 CO 和 CO₂ 动态吸附量

P/kPa	分压/kPa		活性炭/(mol/kg)		5A/(mol/kg)	
	CO	CO ₂	CO	CO ₂	CO	CO ₂
350	7	82.25	0.004	0.809	0.019	1.339
550	11	129.25	0.007	1.299	0.031	2.110
750	15	176.25	0.012	1.773	0.040	2.874

由表 2 可知,原料气中 CO 仅为 2%,气体分压较小,使其吸附量远小于 CO₂,CO 在 5A 分子筛上吸附量是活

性炭3~4倍。 CO_2 气体分压相对较高,在5A分子筛上的吸附量是活性炭1~2倍,相差不大。此外,由图4可知,在一定吸附压力范围内, CO 在5A分子筛上穿透点时间更长,饱和区更宽,同等吸附压力下,两种床层的穿透曲线趋于平行,传质区间相当,因此5A分子筛更有利于对 CO 的吸附。

同时,由图5可知,在一定吸附压力范围内,两者饱和区均较宽, CO_2 的吸附量相差不大,而5A分子筛的传质区明显宽于活性炭,存在较长的“拖尾”,又由吸附等温线(图2), CO_2 在5A分子筛上呈Brunauer的I型吸附等温线,不利于 CO_2 的脱附,因此利用活性炭吸附 CO_2 时不仅能有效吸附,而且脱附性更好,床层的利用率更高。

由此可见,当原料气同时含有 CO 和 CO_2 时,利用活性炭吸附 CO_2 和5A分子筛吸附 CO 对甲裂气制氢更合理。

2.2 复合床层填料比的影响

采用复合床层结构,下段填装活性炭,用于吸附 CO_2 ,上段填装5A分子筛,用于吸附 CO 。对甲裂原料气组分,设置合理活性炭和5A分子筛的填料比例,不仅能针对性的脱除杂质,还能够有效的简化工艺和降低成本^[16-17]。测定混合气体在不同填料比下 CO 和 CO_2 的动态穿透曲线,设定穿透点和耗尽点分别为 $0.05 C_0$ 和 $0.9 C_0$, $0.05 \sim 0.9 C_0$ 为传质区,大于 $0.9 C_0$ 为未饱和区,如图6、图7所示。

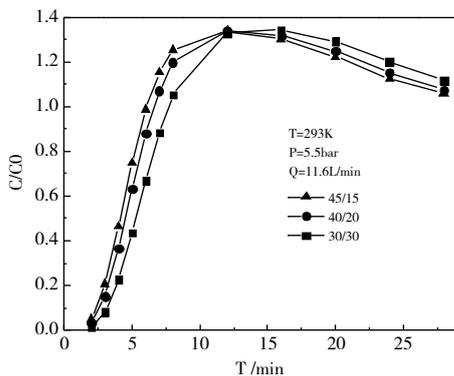


图6 不同填料比下 CO 的动态穿透曲线

由图6、图7可知,填料比分别为45/15、40/20和30/30时, CO 和 CO_2 的穿透点分别为2 min、2.4 min、2.8 min和11.5 min、12.5 min、13.5 min,传质区间分别为3.5 min、3.7 min、4.3 min和18 min、18 min、20 min。可知,45/15和40/20的穿透曲线趋于平行,传质区间接接近;填料比减小至30/30时,穿透曲线坡度变缓,气体的吸附量有所增加,而传质区间明显变宽,使传质阻力增

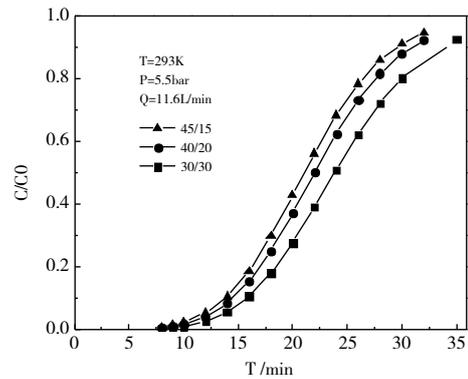


图7 不同填料比下 CO_2 的动态穿透曲线

加,床层吸附剂的利用率将下降。又由 CO 和 CO_2 的竞争吸附关系可知, CO_2 在5A分子筛的吸附等温线更优惠,5A分子筛比例过高将对 CO 的吸附和 CO_2 的脱附不利。同时,由原料气组分含23.5% CO_2 ,分压较高,所以活性炭的比例也不能过低。

由此可知,对于甲裂原料气组分,将活性炭/5A分子筛填料比控制在40/20时,对 CO 和 CO_2 吸附量和床层的利用率比较有利。

2.3 吸附剂再生方法的影响

吸附剂除了较好的选择吸附性能外,良好的脱附再生性能也至关重要,因此,合适的再生方法对变压吸附法的工业应用具有重要作用^[18-19]。本文对常用的抽真空脱附和吹扫脱附法进行了实验分析。

2.3.1 抽真空脱附法

由图8可知,随着吸附床层真空度增大,杂质出口浓度升高,浓度比 C/C_0 均大于1,在40 s后逐渐趋于稳定,这是由于床层空隙中的气体接近原料气组成,抽真空使吸附的 CO 和 CO_2 从吸附剂中解吸出来,导致 CO 和 CO_2 浓度高于原料组成。从出口流量变化曲线也可看出,出口流量出现陡增,在40 s后逐渐降低至0,吸附塔压力稳定在 $-70 \text{ kPa}(\text{G})$,说明此时塔内气体已不再流动,出口杂质浓度不会再增加。

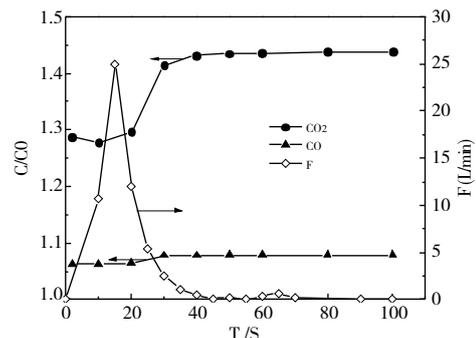


图8 抽出气体平均浓度及流量变化曲线

将抽真空时间由 5 min 增至 10 min,测出两次床层 CO 和 CO₂ 的二次穿透时间点,得到两次抽真空的杂质脱除率:CO 分别为 8.6% 和 11.3%,CO₂ 分别为 13.9% 和 14.6%。可见,抽真空法对饱和床中的 CO 和 CO₂ 脱除率较低,吸附剂的再生能力有限,而且延长抽真空时间对脱除效果提升较小,但流量变化较快,杂质脱除速率较高。

2.3.2 H₂ 吹扫脱附法

由图 9、图 10 可知,吸附床在 1.46 L/min、2.92 L/min 和 5.85 L/min 的 H₂ 吹扫气量条件下,CO 和 CO₂ 浓度比 C/C₀ 先增大后逐渐降低,增大 H₂ 吹扫气量,CO 和 CO₂ 的脱除速度更快。这是由于 H₂ 吹扫气使床层空隙中的杂质迅速被吹走,CO 和 CO₂ 气相分压迅速降低,使吸附剂中的 CO 和 CO₂ 迅速的解吸出来,被吹扫气不断带走,吹扫气量越大,CO 和 CO₂ 解吸得越彻底,床层再生效果越好。

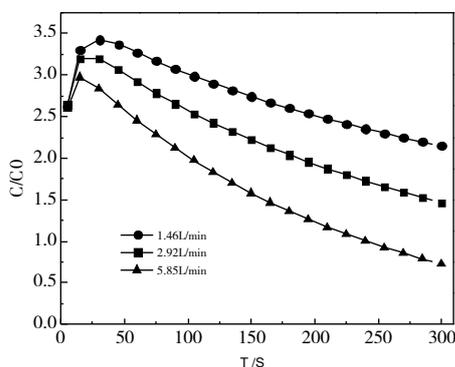


图 9 H₂ 吹扫时 CO₂ 的浓度变化曲线

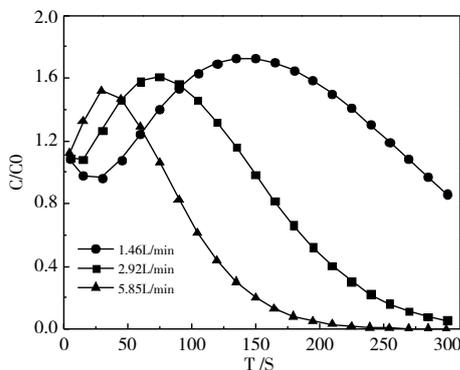


图 10 H₂ 吹扫时 CO 的浓度变化曲线

测得三次吹扫气量下 CO 和 CO₂ 的二次穿透时间点,得到床层的杂质脱除率,CO 分别为 75%、92.9% 和 94.3%,CO₂ 分别为 43.8%、63.1% 和 85.4%,氢气消耗量分别为:7.3 L、14.6 L 和 29.2 L。可见,H₂ 吹扫法比抽真空法的杂质脱除率有较大的提高,杂质脱除效果更好。

由此可见,对于吸附塔饱和床层,抽真空方法床层杂质脱除速率较快,但脱除效率较低;H₂ 吹扫对饱和和吸附床杂质的脱除效率较高,但会增加 H₂ 的消耗,使 H₂ 的收率下降;综合考虑,利用 2.92 L/min 的 H₂ 吹扫法比较经济,同时将顺放气用作吹扫时可有效降低 H₂ 的消耗。

3 结 论

(1) 选用的活性炭和 5A 分子筛对 CO₂ 和 CO 具有较大的静态和动态吸附量,能够用于 CO₂ 和 CO 的吸附脱除。

(2) CO₂ 在 5A 分子筛上的传质区较宽,传质阻力较大,床层利用率较低,故利用活性炭吸附 CO₂,5A 分子筛吸附 CO,对于甲醇裂解气中的 CO₂ 和 CO 的有效脱除更加合理。

(3) 采用复合床层结构,下段填充活性炭,上段填充 5A 分子筛,当活性炭/5A 分子筛为 40/20 时,对 CO 和 CO₂ 的吸附量和床层利用率比较有利。

(4) H₂ 吹扫法的再生效果优于抽真空法,但会增加 H₂ 的消耗量,在变压吸附中将顺放气作为 H₂ 吹扫气,可有效降低 H₂ 消耗量,提高产品收率。

参 考 文 献:

- [1] 冯孝庭,古共伟.变压吸附分离技术推广应用研究[J].现代化工,1996(10):23-26.
- [2] 叶其葳.工厂各种制氢工艺的比较和工业选用研究[D].上海:华东理工大学,2013.
- [3] 陈绳武.甲醇蒸汽转化制纯氢技术[J].化工厂设计,1989(2):10-14.
- [4] 黄永.800Nm³/h 甲醇水蒸汽重整制取氢气工程设计[D].广州:华南理工大学,2013.
- [5] Sol A, Young W, Dong G. Layered two and four-bed PSA processes for H₂ recovery from coal gas Chemical [J].Engineering Science,2012,68:413-423.
- [6] 梅华,陈道远,姚虎卿,等.硅胶的二氧化碳吸附性能及其与微孔结构的关系[J].天然气化工,2004,29(5):21-26.
- [7] 温木盛,陈冰柔,罗文宪.CO₂ 和 CO 在分子筛与活性炭上的吸附平衡[J].化工学报,1982(2):160-167.
- [8] 刘晓勤,马正飞,姚虎卿.变压吸附净化合成氨原料气中 CO 的研究[J].化肥工业,2000,28(2):54-57.
- [9] 郝树仁,董世达.烃类转化制氢工艺技术[M].北京:石油工业出版社,2009.

- [10] 王保珍.二氧化碳/一氧化碳的吸附分离[D].天津:天津大学,2010.
- [11] 陈飞,刘晓勤.活性炭变压吸附脱除二氧化碳的性能研究[J].天然气化工:C1 化学与化工,2007,6(6):37-41.
- [12] Yang R T,著.吸附法气体分离[M].王树森,曾美云,胡竞民,等,译.北京:化学工业出版社,1991.
- [13] 陈道远.变压吸附法脱除二氧化碳的研究[D].南京:南京工业大学,2003.
- [14] Zongbi B,Liang Y,Tao D. Adsorption Equilibrium of CO₂, CH₄, N₂, O₂, and Ar on High Silica Zeolites[J]. Chem Eng Data,2011,56:4017-4023.
- [15] 宁平,陈玉保,陈云华,等.合成氨驰放气变压吸附提浓技术[M].北京:冶金工业出版社,2009.
- [16] 施帆,邹筠,马正飞,等.变压吸附制氢过程吸附剂性能[J].南京化工大学学报:自然科学版,1997,19(3):48-53.
- [17] Casas N,Schell J,Pini R,et al.Fixed bed adsorption of CO₂/H₂ mixtures on activated carbon: experiments and modeling[J].Adsorption,2012,18:143-151.
- [18] Johanna S,Nathalie C,Dorian M,et al.Precombustion CO₂ Capture by Pressure Swing Adsorption (PSA): Comparison of Laboratory PSA Experiments and Simulations[J].Chem.Ind.Eng.Res,2013,52:8311-8322.
- [19] 马正飞,丁艳宾,赵春风,等.变压吸附法净化含 N₂ 气体中微量 CO 的脱附过程[J].南京工业大学学报:自然科学版,2009,31(4):6-11.

Studies on Removal of CO₂ From Methanol Dissociated Gas by Pressure Swing Adsorption

LIU Jishun, HE Fen, LI Kebin

(School of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The twin towers adsorption test was carried out by using activated carbon and 5A molecular sieve as adsorbents, and the removal of CO₂ from methanol dissociated gas by pressure swing adsorption was studied. The adsorption isotherms and breakthrough curves of CO and CO₂ on activated carbon and 5A molecular sieve were investigated at 293 K, meanwhile, the influence of composite bed packing ratio and regeneration method on adsorption performance was also discussed. The results showed that the chose activated carbon and 5A molecular sieve had high static adsorption capacity and dynamic adsorption capacity to CO and CO₂, moreover, a much higher adsorption and desorption efficiency of CO and CO₂ from dissociated methanol gas was achieved when CO₂ was adsorbed by activated carbon and CO was adsorbed by 5A molecular sieve, separately. The highest adsorption capacity and bed use ratio were obtained when the packing ratio of composite bed activated carbon /5A molecular sieve was about 40/20. The regeneration effect of H₂ countercurrent purge was better than vacuum desorption, and the removal efficiency of impurity was higher and the consumption of H₂ was reasonable when the purge gas at 2.92L/min. In the process of pressure swing adsorption, the co-current gas was used to purge, which effectively decreased the consumption of H₂.

Key words: pressure swing adsorption; decarbonization; composite packing; adsorption isotherm