

合成氨弛放气变压 吸附提浓技术

宁 平 陈玉保 陈云华 杨 皓 著

HECHENG'AN
CHIFANGQI BIANYA
XIFU TINONG JISHU



冶 金 工 业 出 版 社
Metallurgical Industry Press

合成氨弛放气变压吸附提浓技术

宁 平 陈玉保 著
陈云华 杨 皓

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2009

内 容 提 要

本书主要介绍了变压吸附提浓 CO 技术;建立了非等温变压吸附过程的数学模型,并进行了数值模拟与分析,本书为含 CO 工业尾气的大规模综合利用打下了实验和理论基础。

本书可供环境工程、化学工程、能源工程等相关部门的科技人员和高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

合成氨弛放气变压吸附提浓技术/宁平等著. —北京:
冶金工业出版社,2009.8

ISBN 978-7-5024-5003-8

I. 合… II. 宁… III. ①合成氨生产 ②工业废气
—废物综合利用 IV. TQ113.2 X701

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 121058 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmp. com. cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 李 新 版式设计 葛新霞

责任校对 白 迅 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5003-8

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009 年 8 月第 1 版,2009 年 8 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 5.75 印张; 154 千字; 173 页; 1-1000 册

22.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

高浓度 CO 是碳一化工的重要原料。许多在工业生产过程中产生的尾气里均含有大量的 CO,但一般工厂排放的尾气中所含 CO 的浓度较低,而且回收尾气中的 CO 需耗用较高成本,因此大部分尾气没有进行 CO 回收再利用。若能将这些尾气中的 CO 提浓后用于合成碳一化工产品,不仅可以避免环境污染,还可以降低生产费用,而且能够增强企业在市场经济中的竞争能力。因此,寻求一种高效、经济的分离提浓方法来回收利用工业尾气中的 CO,使其成为碳一化工的廉价原料,已成为合理使用资源、减排温室气体、变废为宝的重要课题,这对碳一化工及羰基合成工业的发展具有十分重要的意义。

为了从工业尾气中有效地综合利用 CO,必须开发和应用高效的提浓 CO 方法。本书在分析含 CO 工业尾气治理技术的基础上,采用低能耗、自动化程度高、操作容易和维修方便的变压吸附技术提浓工业尾气中的 CO,将所得的高浓度 CO 产品作为生产碳一化工的原料。变压吸附提浓 CO 技术主要由变压吸附工艺循环过程和吸附剂的吸附分离性能决定,而本书对具有国际领先水平的、

高吸附容量和高选择性的 CuCl /分子筛吸附剂工业推广应用展开研究,开发和研究变压吸附提浓 CO 技术,建立了非等温变压吸附过程的数学模型,进行数值模拟并进行分析。

首先,本书根据选定工业尾气的特点,确定先进的一段法变压吸附提浓 CO 工艺,研制一套变压吸附提浓 CO 小试装置及其控制系统,研究平衡吸附和动态吸附分离的内在机理,探索低浓度进料的工艺条件及各种工艺参数对实验结果的影响。实验结论表明,一段法变压吸附提浓 CO 工艺能够很好地应用于工业尾气中的 CO 分离和提浓,并为后续的中试装置设计提供可靠的实验依据。

其次,本书在小试研究的基础上,改进和优化了四塔变压吸附提浓 CO 装置操作程序,把压力均衡分为直接均压和间接均压,取消了置换步骤和最终升压步骤,研制了一套 $120\text{m}^3/\text{h}$ 工业尾气变压吸附提浓 CO 中试装置,并开发了一套适合工业生产的控制系统。该中试阶段的创新点主要有:解决了工艺路线及最佳工艺条件、研制了一套中试装置和开发了一套适合工业生产的控制系统。实验结论表明,开发的控制系统能较好地完成各项控制功能,研制的中试装置在最佳工艺条件下均能保证获得合格的产品气体以及 CO 回收率较高。

再次,本书在实验研究的基础上,从建立床层中传质、传热和动量传递的非等温过程的数学模型入手,对变

压吸附提浓 CO 过程进行模拟和分析。变压吸附提浓 CO 过程的数学模型主要由轴向扩散流动模型、能量平衡模型、扩展的 Langmuir 吸附平衡模型和线性推动力 (LDF) 方程的传质模型等组成。按变压吸附提浓 CO 的步骤,其数学模型总体可划分为吸附阶段、均衡降压阶段和均衡升压阶段。利用半离散格式把数学模型的偏微分方程组转化为微分代数方程组,并用 X_{cur} 微分代数方程求解程序、求解所构造的微分代数方程组,采用 Mathematica 数学软件编写非等温变压吸附提纯 CO 计算程序。在建立的数学模型中,其创新点在于以质量守恒、动量守恒和能量守恒为基础建立了压力均衡阶段的数学模型,克服了以往根据实验数据而拟合的局限性。

最后,通过数学模拟与比较分析,表明模拟结果与实验数据比较吻合,得到了各参数在不同空间、不同时刻的分布情况;验证了所建立的数学模型和计算方法以及模型参数合理;为优化过程工艺参数和变压吸附提浓 CO 技术的工业应用提供了理论基础。本书的研究为含 CO 工业尾气的大规模综合利用打下了实验和理论基础。

本书是国家自然科学基金项目“含高浓度 CO 黄磷尾气全量部分变换制甲醇合成气”(项目编号:50768006)和“含高浓度 CO 电石炉气全量部分变换制甲醇合成气”(项目编号:50878101)以及云南省科学技术厅省院省校科技合作重大项目“一氧化碳低压气相合成草酸二甲酯”

(项目编号:00YT03)的研究成果之一,在此感谢国家自然科学基金委员会、云南省科学技术厅、云南解化集团有限公司和昆明理工大学的大力支持。本书在编写过程中,还得到昆明理工大学、北京大学和成都天人化学技术研究所有关前辈和同仁的支持和帮助,在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,时间仓促,书中不妥之处,敬请读者批评指正。

著 者

2009年5月

目 录

1 绪论	1
1.1 含 CO 工业尾气的产生与环境问题	1
1.2 含 CO 工业尾气治理与利用技术现状	3
1.3 变压吸附原理及技术	8
1.3.1 吸附的基础理论	8
1.3.2 变压吸附的基本原理和步骤	22
1.3.3 变压吸附技术进展	25
1.3.4 变压吸附技术的工业应用概况	27
1.3.5 变压吸附循环的性能表征	29
1.3.6 变压吸附提浓 CO	30
1.4 CO 吸附剂的研究进展及选择	31
1.4.1 CO 吸附剂的研究进展	31
1.4.2 吸附剂的选择	37
1.5 变压吸附数学模型及研究进展	38
1.5.1 常规变压吸附数学模型	39
1.5.2 其他变压吸附数学模型	46
1.6 本书目的、意义及研究内容	47
参考文献	50
2 变压吸附提浓 CO 小试研究	64
2.1 实验部分	64
2.1.1 原料气来源及其成分	64
2.1.2 实验原料与装置	65
2.1.3 实验装置控制系统	71

2.1.4	实验设计思路	71
2.1.5	实验研究方法	74
2.2	平衡吸附结果与模型关联	76
2.3	小试结果与分析	78
2.3.1	吸附剂活化处理	78
2.3.2	吸附穿透曲线	79
2.3.3	再生解吸曲线	81
2.3.4	吸附温度的影响	83
2.3.5	吸附阶段床层温度变化	84
2.3.6	均压次数对实验结果的影响	86
2.3.7	吸附床均衡降压过程中顶部压力与 时间的关系	86
2.3.8	吸附床抽真空过程中顶部压力与 时间的关系	87
2.3.9	吸附床均衡升压过程中顶部压力与 时间的关系	89
2.3.10	原料气浓度变化对实验结果的影响	91
2.3.11	变压吸附循环过程床层温度的变化	92
2.3.12	产品气浓度和 CO 回收率	94
2.4	本章小结	94
	参考文献	95
3	120m ³ /h 变压吸附提浓 CO 中试研究	97
3.1	实验部分	97
3.1.1	实验原料与装置	97
3.1.2	中试装置控制系统	101
3.1.3	实验设计思路	102
3.1.4	实验研究方法	103
3.2	中试装置操作规程	104
3.2.1	岗位任务及工艺原理	104

3.2.2	岗位职责	104
3.2.3	开车前的准备工作	104
3.2.4	正常开车	105
3.2.5	正常停车	107
3.2.6	临时停车	107
3.2.7	全系统长时间停车	108
3.2.8	常见故障及处理方法	108
3.2.9	干燥剂、净化剂再生及吸附剂升温 活化方案	108
3.3	中试结果与分析	109
3.3.1	四塔工作时序优化	109
3.3.2	吸附剂活化情况研究	113
3.3.3	吸附穿透曲线	114
3.3.4	吸附时间的确定	117
3.3.5	均压次数对实验结果的影响	117
3.3.6	流量对实验结果的影响	120
3.3.7	原料气浓度波动对实验结果的影响	121
3.3.8	实验操作的稳定性分析	123
3.3.9	吸附阶段床层温度分布	124
3.3.10	变压吸附循环过程床层温度的变化	125
3.4	本章小结	127
4	非等温变压吸附过程数学模型	129
4.1	物理模型	129
4.2	非等温变压吸附数学模型	132
4.2.1	吸附阶段	132
4.2.2	压力均衡阶段	136
4.3	数值解法	141
4.3.1	半离散格式	141
4.3.2	代数微分方程组求解程序	142

4.3.3 数值计算	142
4.4 数学模型参数估算方法	144
4.4.1 传质系数	144
4.4.2 轴向扩散系数	146
4.4.3 轴向热分散系数	147
4.5 本章小结	148
参考文献	149
5 非等温变压吸附提浓 CO 过程数值模拟与分析	152
5.1 模型基础数据参数	152
5.1.1 气相物性数据参数	152
5.1.2 吸附剂和床层特性参数	155
5.1.3 吸附平衡及动力学参数	156
5.1.4 变换 Langmuir 模型	157
5.1.5 变压吸附操作工艺参数	157
5.2 数值模拟与分析	158
5.2.1 小试吸附穿透曲线模拟与分析	158
5.2.2 中试吸附穿透曲线的模拟与分析	162
5.2.3 均衡降压过程中相关参数的变化情况	165
5.3 本章小结	170
参考文献	170
主要符号说明	171

1 绪 论

1.1 含 CO 工业尾气的产生与环境问题

现代经济建设和社会活动对能源和合成材料的需求不断增加,而世界能源和有机合成工业 85% 左右是建立在石油、煤炭、天然气这三种可燃性矿物资源的基础上^[1]。自工业革命以来,人类过度使用煤炭、石油和天然气等化石燃料,这些燃料燃烧排放出大量的温室气体是导致全球变暖的主要原因^[2,3]。目前,在各种温室气体中,CO₂ 对温室效应的作用约占 55%^[4],而大气中的 CO₂ 有 70% 是燃烧化石燃料排放的。主要温室气体对温室效应的作用见图 1-1^[5]。

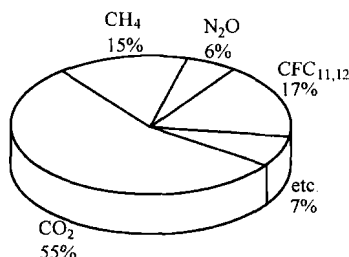


图 1-1 主要温室气体对温室效应的作用

全球气候变化是当今人类社会所面临的最为重大的全球性环境问题之一。无论从已经发生的事实还是从科学的测量和预测来看,都能够证明全球气候变化已经并且还将对人类造成重大的威胁^[5,6]。从实际发生的事实来看,随着全球变暖趋势的进一步加剧,它的威胁首先表现在天气和气候极端事件的数量在大量

增加,造成的损失也逐渐加大^[5]。因此,联合国环境署确定 2007 年 6 月 5 日——第 36 个世界环境日的主题为“冰川消融,后果堪忧”(Melting ice-a hot topic?),这个主题旨在促使各国更加坚定采取行动防止气候变暖的决心,实施控制温室气体排放的中、长期战略,以扭转全球气候变暖的危险趋势。为呼应这一主题,国家环保总局确定该年世界环境日中国主题为“污染减排与环境友好型社会”。

同时,随着世界性石油危机的爆发,人们清醒地认识到,能源和有机物合成工业不能再过多地以供应不稳定的、且资源终归有限的石油为基础。而应调整原料路线和产品结构,向原料和产品的多元化方向发展,油、煤、气并举,优化利用这三种可燃性矿物资源,既生产液体、气体燃料和大吨位的化工产品,也注意发展中小吨位的、高附加值的专用及精细有机合成产品,以提高经济效益。

以煤和天然气为主的碳一化工正是在石油资源必将出现世界性枯竭的形势下发展起来的新学科,成为沟通煤化工、天然气和石油化工的重要桥梁。2006 年,国内以 CO 为原料生产的有机产品年产值接近 200 亿元人民币,全球产值已超过千亿元人民币,市场对羰基合成品及其基础原料 CO 的需求仍在逐年增加^[7]。高浓度 CO 是碳一化工的重要原料,许多工业生产过程产生的尾气中均含有大量 CO^[8~10],其产生状况及典型组成如表 1-1 所示,但由于一般工厂排放的尾气中含 CO 浓度较低,且回收其尾气的工艺过程需耗用较高成本,因此大部分尾气没有再利用^[11,12]。在当前能源紧张、化工原料短缺,特别是石油资源消耗速度加快的情况下,若能将这些尾气提浓后用于合成碳一化工产品,不仅可以避免因 CO 燃烧而转化为 CO₂ 所产生的温室效应,还可以降低生产成本、产生经济效益^[13],真正实现高附加化及资源、能源、环保的高度统一,推动化工的可持续发展^[14]。

表 1-1 含 CO 工业尾气产生状况及典型组成

CO 废气	$\varphi(\text{CO})$ /%	$\varphi(\text{CO}_2)$ /%	$\varphi(\text{N}_2)$ /%	$\varphi(\text{O}_2)$ /%	$\varphi(\text{H}_2)$ /%	$\varphi(\text{CH}_4)$ /%	其他	热值 (标态) $/\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$	废气量 (标态) $/\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$	吨产品 CO 量/t
黄磷 尾气	85 ~ 95	2 ~ 4	3	0.1	3	微量	磷、砷、氟、 硫等 1.57 ~ 4.58 g/m^3 (标态)	11700	3000	3.34
电石 炉气	70 ~ 85	1 ~ 3	3 ~ 8	0.5	3 ~ 10	0.2 ~ 2	含碳、钙、 镁类粉尘 50 ~ 150 g/m^3 (标 态), 含焦 油	12100	400	0.34
炼钢 转炉气	50 ~ 70	16 ~ 20	18 ~ 23	0.3 ~ 0.6	1 ~ 2	微量	硫化物、 氰化氢、 粉尘	8400	80	0.06
氨厂 铜洗 再生气	55 ~ 70	25 ~ 27	3.5 ~ 10	微量	0.5 ~ 5	0.1 ~ 0.5	氨、氫、水 等 2% ~ 5%	8800	175	0.14
乙炔 尾气	25 ~ 30	2 ~ 5	<1	微量	55 ~ 65	3 ~ 5	少量乙 炔、烃	12500	10000	3.42
炼钢 高炉气	24 ~ 26	14 ~ 16	55 ~ 60	微量	1 ~ 2	0.3 ~ 0.8	硫化物、 氰化氢、 粉尘	3500	2300	0.78
炭黑 尾气	12 ~ 16	3 ~ 5	50 ~ 70	0.7 ~ 1.5	5 ~ 7	1 ~ 2	烃、硫化 物、氮化 物、炭黑	3300	12000	2.39
焦炉气	5 ~ 9	2 ~ 3	2 ~ 6	0.4 ~ 0.6	50 ~ 65	20 ~ 32	焦油、硫 化物、烃、 氰化氢	16700	430	0.04
合成氨 液氮洗 弛放气	20 ~ 50	无	40 ~ 65	无	2 ~ 10	5 ~ 20	-	5500	85	0.04

1.2 含 CO 工业尾气治理与利用技术现状

目前含 CO 工业尾气的治理与利用技术主要有直接燃烧法、催化法、液氮洗涤法、深冷分离法、膜分离法、吸收法及固体吸附分离法。

(1)直接燃烧法。直接燃烧是利用可燃的有害气体作为燃料,将其完全燃烧转化成无害气体的过程。对于 CO 废气,一部分工厂采用火炬法,将 CO 废气在烟囱顶部经火炬燃烧器燃烧后排入大气。这种方法很简便,造价和运行费用低,但既不回收热值,又浪费了 CO 资源,并且会因 CO 的不完全燃烧造成二次污染^[15]。

由于 CO 氧化燃烧能放出大量热量,故治理含 CO 尾气的另一直接燃烧法是除尘后作为燃料使用,回收热值。对 CO 含量较低的尾气,燃烧时则需配入部分燃料,使其燃烧完全,将热值较好的释放出来。

(2)催化法。催化法是指在催化剂作用下使尾气中的有害气体发生化学反应,并转化为易于回收利用或无害物质的一种方法。常用的有催化氧化法和催化还原法^[16]。催化氧化法是由于 CO 与水蒸气在催化剂作用下生成 H_2 和 CO_2 ;催化还原法是指 CO 可与氢气生成甲烷和水,因此可以通过加氢的方法使 CO 甲烷化。

催化法可以达到较高的净化度,但在催化反应中会生成新的物质,有可能造成二次污染,因此,催化法主要应用于制氢或制甲烷。

(3)液氮洗涤法。液氮洗涤法主要是利用物质冷凝温度的差异,将冷凝温度高于液氮的物质冷凝转入液氮中,而冷凝温度低于液氮的物质仍呈气态存在,从而达到分离的目的。CO 的冷凝温度为 81K,氮气则为 77.4K,因此 CO 可以通过液氮洗涤除去^[17]。此法原理简单,工艺上容易实现,但在用液氮洗涤 CO 的同时,尾气中的甲烷、氩气等也同时冷凝下来,因此,此法不利于制取高纯度 CO,而常常被用于合成氨生产中去除氨中少量的 CO 杂质,所得气体一般作为煤气使用。

(4)深冷分离法。1925 年由德国林德公司(Linde)开发成功的深冷分离法是一种物理分离方法,原理是利用各种气体组分沸点的差异,通过低温精馏来分离提纯 CO^[18]。此法工艺成熟,处理量大,回收率高,但缺点较多,如混合气中的水、 CO_2 等组分在低

温下以固态存在,易堵塞管道,因此此法需要复杂的预处理系统脱除低温精馏过程中可能结晶的组分,设备复杂,投资大。而混合气中 N_2 与 CO 沸点接近,难于分离,适用于原料气中不含有 N_2 的特殊气源,对原料气及造气系统要求高,而且此法的冷冻、热回收系统复杂,因此不普遍应用^[19]。

(5)膜分离法。膜分离法是 20 世纪 60 年代后发展起来的一种分离技术,70 年代后开始用于气体分离。气体膜分离的基本原理是由于混合气体在压力梯度作用下,透过薄膜时,不同的气体具有不同的透过速度,从而使气体混合物中的不同组分达到分离的效果。膜分离法具有设备紧凑、简单、处理量大、节能、投资费用较低和分离操作简单等优点,但薄膜易于损坏,要求原料气不含固体微粒和油滴,制膜技术有待不断改进,且气体的压力较高,维修费用高,可靠性较差。迄今为止,CO 选择性透过的分离膜尚未开发出来,因此工业化的装置主要是用 H_2 分离膜进行合成气中 CO 的浓缩或 CO/ H_2 摩尔比组成的调整。

(6)吸收法。吸收法是使混合气体与适当的液体接触,气体中的一个或几个组分溶解于液体中,不能溶解的气体保留在气相中,于是混合气体组分得以分离。吸收法是比较成熟的单元操作,有设备简单、处理量大等优点,但分离取得气体的纯度不够高,并需要有适合的吸收剂和回收设备。吸收法提浓 CO 的方法主要有铜氨液吸收法、Cosorb 法和 Hisorb 法等^[19]。

1)铜氨液吸收法:最早由 BASF 公司在 1914 年开发成功,是为了从合成氨原料气中除去对催化剂有毒的 CO 而发展起来的,曾广泛用于合成氨原料气净化脱除 CO 杂质。铜氨液脱除 CO 的原理是在高压和低温条件下用铜氨盐水溶液吸收 CO 生成 CO 铜氨络合物,从而使 CO 浓缩,然后降低压力或提高温度使溶液再生,同时获得高浓度的 CO。此法存在一些根本性的缺点:操作时需要高压与低温条件,吸收液是腐蚀性物质,因此对设备要求条件高;吸收液对 CO_2 、 O_2 等其他酸性气体也有吸收作用,因此适用于不含 CO_2 、 O_2 等其他酸性气体;分离的 CO 中混有氨,需要对 CO

产品气再除氨以及吸收液中 Cu^+ 不稳定等;此外,再生条件复杂,整个过程能耗高。

2) Cosorb 法:是由铜氨液吸收法发展起来的,1974 年由美国 Tenneco 公司开发用于分离转炉气中的 CO,获得成功。此法是利用 Cosorb 溶剂可络合吸收 CO,而不与 CH_4 、 O_2 、 CO_2 、 H_2 、 N_2 等杂质作用的特点达到提纯分离 CO 的目的。Cosorb 溶剂(AlCuCl_4 甲苯溶液)是芳香族的铜络合物,特点是吸收速度快、吸收能力大、黏度低。Cosorb 法与深冷分离法、铜氨液吸收法相比,在吸收效率、经济效益、工艺操作和环境保护等方面都显示了较大的优越性,但此法中 Cosorb 溶剂的活性会随着与混合气体中的水、硫化物、氨等组分接触时间的增长而迅速下降,因此用此法时需对原料气进行预处理,预处理系统复杂,且得到的 CO 产品气中含有甲苯蒸气,需对 CO 产品气进行再净化。

3) Hisorb 法:是日本布科克日立公司研制成功的,已实行工业化。它所使用的吸收液具有优异的选择性和耐水性特点。吸收液有两类:一类是 Hisorb-A 液,以 CuCl 和金属氯化物的络合物为主要成分的水溶液系吸收液;另一类是 Hisorb-B 液, CuCl 和衍磷酸衍生物的络合物溶于芳烃的非水系吸收液。可根据原料气的性质、压力和温度等条件来选择使用吸收液。两种吸收液均能在常温、常压或加压下吸收 CO,然后在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 下解吸。原料气不经特别的预处理就能直接进入吸收系统,可以减少设备和运转费用,设备紧凑,这是 Hisorb 法的显著特点,比 Cosorb 法先进。

(7) 固体吸附分离法。固体吸附分离法是 20 世纪 70 年代后期开始进行开发研究的,它采用固体吸附剂通过气固接触进行分离,即:利用大表面多孔性固体物质(吸附剂)与气体混合物接触,将有害组分吸附在表面上,使其与气体混合物分离,从而达到净化的目的^[20]。固体吸附分离法有变压吸附(pressure swing adsorption, PSA)和变温吸附(temperature swing adsorption, TSA)两种吸附分离方法,它们的共同特点是,由于气固分离操作被分离的 CO 气体中不混入溶剂蒸气,因此不存在溶剂损失和溶剂回收问题;尤其是变