

综述

浅谈变压吸附技术在焦炉煤气制氢中的应用

徐世洋 张敏 朱亚军

宝山钢铁股份有限公司冷轧厂 (上海 201900)

摘要 介绍了变压吸附 (PSA) 制氢技术的基本原理, 对 PSA 的典型工艺及其相应的工艺参数进行了详细的说明, 指出 PSA 技术因其具有工艺流程简单、产品纯度高以及成本低的特点成为当前制氢方式的首选, 具有良好的推广应用价值。

关键词 变压吸附 制氢技术 焦炉煤气 吸附剂

中图分类号 TQ 028.1*5

0 前言

随着社会经济的快速发展及人们对环保意识的增强, 对氢能源的需求越来越大, 氢广泛用于石油、化工、汽车、电子、冶金等行业, 在制氢原料价格不断上涨的新形势下, 为降低氢气成本, 增强市场竞争能力, 国内外研究者对制氢方法及净化方面做了大量的研究工作^[1], 在化学制氢、电解水制氢、生物制氢及变压吸附制氢 (Pressure Swing Adsorption, PSA) 等 4 种制氢模式中, 变压吸附制氢因其工艺流程简单、产品纯度高、规模变化灵活以及生产成本低的特点而成为当前制氢方式的首选^[2]。变压吸附制氢的原料气有天然气、炼油厂的炼厂气以及焦炉煤气等, 随着石油、天然气的减少, 其价格不断上涨, 致使氢气的生产成本居高不下, 人们将注意力转移到从钢铁企业副产气体中提取氢气, 尤其注重从焦炉煤气中提取氢气, 一方面可作为高纯度冷轧钢的保护气, 另一方面还可作为合成化工原料甲醇、甲酸的原料气。

1981 年西南化工研究院在国内建成第一套工业化 PAS 制氢装置^[3], 1995 年宝钢从德国引进了变压吸附制氢装置, 随后武钢、鞍钢、攀枝花钢铁公司、天津石化、神华集团等钢铁及化工企业也成功地应用了变压吸附制氢技术, 我国现已建成各种 PSA 装置 400 余套, 制氢规模由 500 Nm³/h 到 28 万 Nm³/h, 产品氢气的纯度可达 99.999 9%, 吸附系统可由 4~16 台吸附器等组合而成。随着对氢能源需求的不断加大, 变压吸附技术必将在我国得到更大的发展

与应用。

1 变压吸附的基本原理

变压吸附分离技术^[4-5]基于气体在固体吸附剂上的物理吸附平衡的原理, 以吸附剂在不同压力条件下对混合物中不同组分平衡吸附量的差异为基础, 在高压下进行吸附, 在低压下脱附, 从而实现混合物分离的化工循环操作过程。

当吸附剂给定之后, 气体组分的吸附量是温度和压力的函数, 图 1 给出了 A、B 两种气体在同一温度下的吸附等温线, 由图 1 可知, 当 A 和 B 的混合气通过填充吸附剂的吸附床时, 在相对高压下, 由于组分 A 的平衡吸附量 $Q_{A,H}$ 远高于组分 B 的平衡吸附量 $Q_{B,H}$, 故被优先吸附, 组分 B 则在流出气流中富集。为使吸附剂再生, 将床层压力降低, 在达到新吸附平衡过程中, 脱附量分别为 $Q_{A,H} - Q_{A,L}$ 和 $Q_{B,H} - Q_{B,L}$ 。这样周期性地变化床层压力, 即可达到将 A、B 的混合气进行吸附分离的目的。

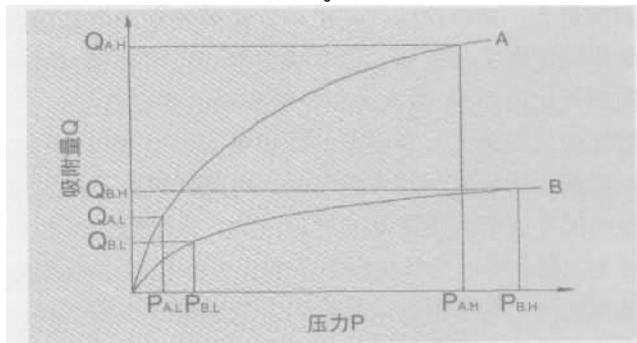


图 1 变压吸附的基本原理

第一作者简介: 徐世洋 男 1974 年生 热能工程硕士 现从事制氢、煤气净化工作

一个完整的变压吸附过程主要包括 5 个步骤, 由图 2 可知, 变压吸附的过程主要包括升压过程 (A B), 吸附过程 (B C), 顺向降压过程 (C D), 逆向放压过程 (D E) 和冲洗过程 (E A)。升压可分为 2 个阶段: 均压升和最终升压。均压降 (顺向降压) 及均压升是需降压的吸附床向需升压的吸附床进行升压直至两床压力相等, 而多次均压是需降压的吸附床逐级分别向需升压的若干个吸附床进行升压。均压的作用是回收降压吸附床中的有用气体, 用于升压吸附床的压力, 提高有用气体的回收率。均压次数越多, 产品的回收率越高。最终升压是用产品气体从吸附器上部 (产品出口端) 对其进行升压, 使床层压力达到最终吸附压力。逆向放压是完成最后一次均压降的吸附床从吸附床下端 (与进料方向相反) 向外排气降压。冲洗是用顺向放压排出的解吸气通过需再生的吸附床, 被吸附组分的分压随冲洗而逐渐下降。

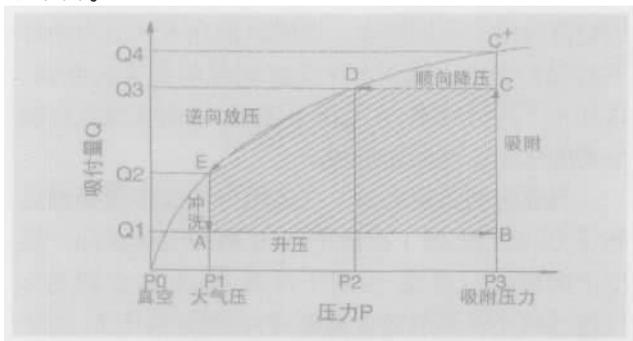


图 2 变压吸附过程示意图

2 吸附剂

吸附剂是吸附工艺的基础和核心, 在对原料气进行分离提纯之前首先要选择合适的吸附剂, 吸附法制氢所用的吸附剂必须满足以下 3 个条件: (1) 吸附容量大, 即单位体积或单位重量的吸附剂应能吸附尽可能多的吸附质, 通常吸附剂的吸附容量与吸附剂的比表面积、微孔体积及吸附剂的密度有关, 一般比表面积越大, 吸附剂的体积吸附量也就越大^[6]。所以选用比表面积较大的吸附剂可降低吸附分离设备的尺寸或增大吸附器的处理能力, 从而降低运行成本。表 1 所示为常用吸附剂的比表面积。(2) 吸附选择性高, 即吸附剂应具有对含氢原料气中的一种或几种杂质成分进行选择性吸附而对其他组分基本不吸附或吸附量很小的性能, 吸附剂的选择性能通常用分离系数 来表征, 如组分 A 对 B 的分离系

数 $\alpha_{AB} = X_A Y_B / X_B Y_A$ ^[7], 式中 x 和 y 分别是吸附相和气相的组成, 模拟研究表明当分离系数不小于 3 时, 吸附分离工艺才会体现出经济效益。(3) 吸附剂再生容易, 因为吸附剂再生的难易程度不但会直接影响产品氢气的纯度和回收率, 而且会增加分离工艺的操作费用, 从而影响吸附分离工艺的经济效益, 另外, 吸附剂要有良好的机械强度和热稳定性, 因为吸附剂的机械强度和热稳定性会影响吸附剂的使用寿命及运行费用。

表 1 常用吸附剂的比表面积 m²/g

吸附剂	细孔 硅胶	活性 氧化铝	活性炭	A 型 分子筛	X、Y 型 分子筛
比表 面积	500~600	230~380	800~1 050	750~800	800~1 000

在焦炉煤气制氢的吸附分离中, 常用的吸附剂有活性炭、沸石分子筛、活性氧化铝和硅胶。吸附器中一般设 3 层不同的吸附剂, 气体由下而上流动, 按流动方向依次为活性氧化铝或硅胶、活性炭、分子筛, 这是因为活性氧化铝或硅胶主要用于吸附焦炉煤气中的水分和大分子的烃类, 从而对后面的活性炭或分子筛等主要吸附剂起保护作用。

3 焦炉煤气变压吸附制氢的典型工艺

焦炉煤气变压吸附制氢的工艺流程简叙如下: 焦炉煤气经煤气增压机将压力升到吸附所需的压力, 再经过冷却系统使煤气的温度达到吸附所要求的温度, 焦炉煤气中的重烃杂质 (如焦油、苯和萘等) 将在预吸附系统中被吸附, 初步净化的焦炉煤气再经吸附系统进行杂质吸附, 吸附系统由 6 台吸附器组成, 吸附压力大约控制在 0.65~0.8 MPa, 从吸附器中出来比较纯净的氢气, 再经脱氧器和干燥器除去氧和水, 产品氢气的纯度可达 99.998% 以上, 而传统的水电解制氢的纯度只能达到 99.8%^[8]。

在焦炉煤气变压吸附制氢工艺流程中, 对氢气的提纯起关键作用的是预吸附系统及吸附系统, 如图 3 所示, 由冷却系统来的焦炉煤气进入由 2 台预吸附器组成的预吸附系统, 焦炉煤气中的硫化物、萘、HCN、苯和其他高烃组分将被除去。预吸附系统的 2 台吸附器中, 总是有 1 台处于吸附步骤, 另 1 台处于再生步骤, 再生所用的气体来自变压吸附系统排出的解吸气。

变压吸附系统采用 6-2-1 (6 台吸附器, 2 台吸

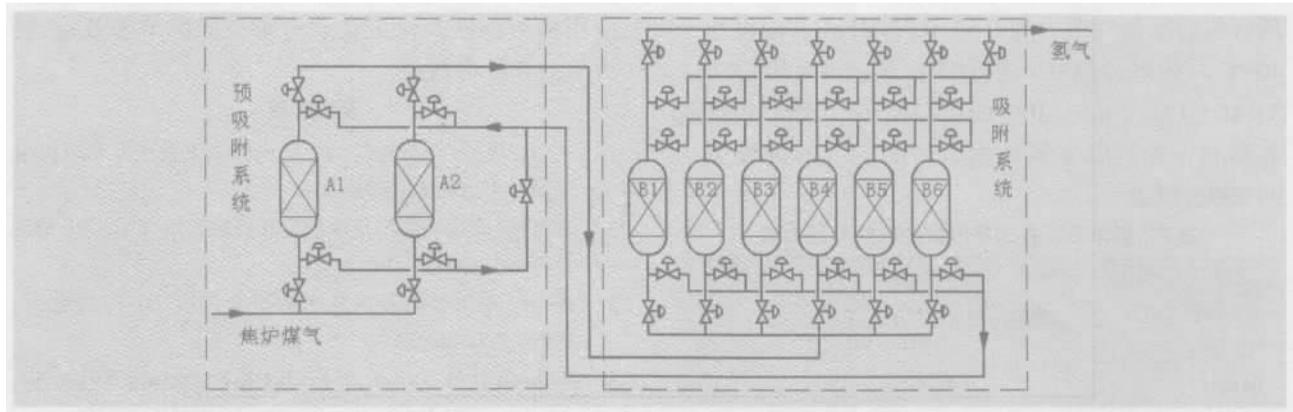


图 3 预吸附及吸附系统流程图

附, 1 次均压) 的运行方式, 在任一时刻总是有 2 台吸附器处于吸附步骤。每台吸附器在不同的时间依次经历吸附(A)、均压降(ED)、顺向放压(PP)、逆向放压(D)、冲洗(P)、均压升(ER)和最终升压(FR)。吸附器均压降排出的气体用于别的吸附器的均压升, 以回收将被再生的吸附器中的氢气。顺向放压的气体用于别的吸附器的冲洗。逆放步骤和顺放冲洗步骤排出了吸附器中吸留的杂质组分, 这股气流称为解吸气, 用于预吸附器的冲洗再生。6 台吸附器交替切换循环操作, 产品氢气连续稳定输出, 切换操作由 DCS 自动控制完成, 其工作的时序安排如表 2 所示。

表 2 吸附系统的工作时序

周期	B1	B2	B3	B4	B5	B6
T1	ED	PP	PP	D	P	P
T2	ER	FR	A	A	A	A
T3	A	A	A	ED	PP	PP
T4	D	P	P	ER	FR	A
T5	A	A	A	A	A	ED
T6	PP	PP	D	P	P	ER

表中: A- 吸附 D- 逆向放压 P- 冲洗 ED- 均压降 ER- 均压升 FR- 最终升压 PP- 顺向放压 (提供冲洗气体)

为确保系统的稳定运行, 如出现设备故障需维修时, 本系统可在计算机程序控制下将 6-2-1 的运行方式改为 5-2-1 或 4-1-1 的方式运行, 在切除故障吸附器之后可对故障吸附器进行检修 (如: 氮气置换、更换阀门、动火等)。

4 主要工艺参数

在预吸附及吸附系统中, 焦炉煤气各成分的含量、吸附工序步骤的安排、不同工序所需时间及压力

的分配等参数对于氢气的回收率、纯度及产量有着重要的影响。

(1) 焦炉煤气的组成

焦炉煤气是炼焦过程中的副产物, 除含大量氢、甲烷外, 其他组分相当复杂, 随原料煤的不同有较大的差别, 宝钢焦炉煤气主要成分见表 3, 其中的微量杂质含量见表 4。

表 3 焦炉煤气成分表

组分	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆
体积 %	58.8	0.4	3.8	25.6	5.9	2.1	2.3	0.9	0.2

表 4 焦炉煤气微量杂质含量表 mg/m³

成分	含量	成分	含量
焦油雾	5	H ₂ S	10
萘	200	有机硫	200
苯馏分 (轻油分)	2 000	HCN	150
洗油雾 (吸收油雾)	200~300	NH ₃	100

(2) 预吸附工序

在预吸附系统中, 一台吸附器进行吸附的同时, 另一台进行再生, 再生包括逆放、冲洗和升压。各工序所需时间及压力的分配如表 5 所示。预吸附后焦炉煤气杂质的含量见表 6。

表 5 预吸附系统各工序所需的时间与压力表

工序	吸附	逆放	冲洗	升压
时间/h	6	0.5	5	0.5
压力/MPaG	0.65~0.8	0.025~0.05	0.025~0.05	0.65~0.8

表 6 预吸附后焦炉煤气杂质含量表 mg/Nm³

成分	H ₂ S	HCN	NH ₃	苯馏分	萘	有机硫
含量	5	50	30	30	20	120

(3) 吸附工序

在吸附系统中, 6 台吸附器采用 6-2-1 运行方式, 各工序所需时间及压力的分配如表 7 所示。经变

压吸附后的氢气压力为 0.57~0.72 MPaG, 温度小于 40℃, 杂质含量: O₂ 为 0.62%, N₂ < 4 × 10⁻⁶, CO < 3 × 10⁻⁶, CO₂ < 0.5 × 10⁻⁶, CH₄ < 2 × 10⁻⁶。然后再经脱氧器和干燥器除去氧和水, 产品氢气的纯度可达 99.999% 以上。

表 7 吸附系统各工序所需的时间与压力表

工序	吸附	均压	冲洗	逆放	升压
时间/s	180	30	90	40	60
压力 /MPaG	0.6~0.75	0.31~0.4	0.025~0.05	0.025~0.05	0.6~0.75

5 结束语

氢气是一种重要的化工原料和工业保护气体, 目前化工企业及钢铁企业对氢气的需求越来越大, 为降低生产氢气成本, 国内外大多采用变压吸附制氢的方式。在阐述变压吸附原理的基础上, 对变压吸附制氢所用的吸附剂及典型工艺进行了说明。实际运行经验表明预吸附系统及吸附系统的各道工序所需时间及压力参数的设定对于氢气的回收率、纯度及产量有着重要的影响。总之, 利用焦炉煤气变压吸附制氢是冶金企业制氢技术上的一次革命, 其推广

应用将给钢铁及化工企业带来良好的节能效益、经济效益和社会效益。

参考文献

- 1 王卫, 程玉春, 郝树仁, 等. 国内外制氢技术专利分析[J]. 上海化工, 1999(16): 28-30
- 2 李群柱. 变压吸附与化学净化法提浓氢组合工艺[J]. 炼油设计, 2001(8): 17-20
- 3 杨云. 变压吸附分离技术的研究进展[J]. 广西化工, 1999, 28(1): 26-29
- 4 Ruihven D M, Farooq S, Knabel K S. Pressure Swing Adsorption. VCH Publishers, New York, 1994.235-237
- 5 Jasra R V, Choudary N V, Bhai S G T. Separation of gases by pressure swing adsorption. Separation Science and Technology, 1991,26(7):885-930
- 6 李梦青, 范壮军, 周亚平, 等. 椰壳炭制备高比表面活性炭方法比较[J]. 天津大学学报, 2000, 33(1): 44-47
- 7 Jasra R V, Choudary N V, Bhat S G T. Separation of gases by pressure swing adsorption. Separation Science and Technology, 1991, 26(7):885-930
- 8 王岩. 焦炉煤气变压吸附制氢工艺的应用[J]. 鞍钢技术, 2002(2): 42-52

收稿日期: 2006年2月

Application of the Pressure Shift Absorbing Technique in Hydrogen Generation from COG

Xu Shiyang Zhang Min Zhu Yajun

Abstract: The basic principle of the pressure shift absorbing technique is introduced, then the classic PSA technique and the technical characteristic parameter are described in detail. It is pointed out that the PSA technique is very simple and economical on hydrogen making process, meanwhile the product's purity is high. It should be expanded and applied widely.

Keywords: Pressure shift absorbing (PSA); Hydrogen generation; Coke oven gas (COG); Sorbent

戴姆勒克莱斯勒和 PPG 签署长期协议

——在全球范围内推荐使用 PPG 汽车修补漆系统

戴姆勒克莱斯勒公司和美国 PPG 公司签署合作协议, 在全球范围内使用 PPG 汽车修补漆产品对戴姆勒克莱斯勒出产的车辆进行修补。协议约定, 戴姆勒克莱斯勒公司会向他们所有的客户推荐使用指定的 PPG 公司产品。并且这项协议长期有效。

戴姆勒克莱斯勒公司推荐的

PPG 汽车修补漆产品包括 CeramiClear™ 抗刮擦纳米陶瓷清漆, 这个产品原先是专为修补使用纳米清漆的梅赛德斯 - 奔驰汽车而开发的。而梅赛德斯 - 奔驰汽车生产线上使用的纳米清漆产品也是由 PPG 独家提供。从 2004 年起, 产品编号为 D 8105 的 PPG CeramiClear™ 纳米陶瓷清漆通过了梅赛

德斯 - 奔驰修补用漆的原厂认证。“能和戴姆勒克莱斯勒公司签署这项协议使我们深受鼓舞”, PPG 公司客户经理 Riesser 表示, “多年以来, PPG 公司一直是戴姆勒克莱斯勒公司的原厂高温漆供应商同时也是修补漆产品的指定供应商。这项协议的签署体现了他们对于我们修补漆产品的一贯信任并且为以后的长期战略合作打下了坚实的基础。”(Grace Tu)