

变压吸附法脱碳用活性炭性能的实验研究*

梅 华,陈道远,姚虎卿

(南京工业大学 化学化工学院,江苏 南京 210009)

摘 要:对一种煤质活性炭吸附脱附含氮混合气中 CO₂ 的性能进行了研究,测定了活性炭对 CO₂ 的平衡吸附量,实验对比了不同稀释气体下 CO₂ 的动态吸附容量,对含氮混合气中影响 CO₂ 吸附选择性的因素进行了实验分析。考察了脱附条件对活性炭 CO₂ 吸附容量的影响。结果表明,该活性炭吸附 CO₂ 容量大,对 CO₂ 的吸附选择性也比较高,是性能优良的变压吸附脱碳用吸附剂。

关键词: 变压吸附; 活性炭; 吸附; 脱附; CO₂

中图分类号: TQ028.1⁺5

文章标识码: A

文章编号: 1671 - 7463(2003)06 - 0020 - 05

湿法脱碳作为合成氨工业中成熟的技术已有几十年的历史,主要有热碳酸钾法、甲基二乙醇胺(MDEA)法、碳酸丙烯酯法等。但湿法脱碳工艺需要复杂的预处理系统,操作比较繁琐;流体需要周期性升温、降温,溶剂再生必须消耗大量的外供热能,这些使得湿法脱碳能耗十分巨大;而且湿法操作过程设备腐蚀和环境污染问题也很严重^[1,2]。

近年来,变压吸附(PSA)法由于具有干法操作易于实现自动化的特点,已经成功地应用于工业装置上。变压吸附法不消耗热量,也不存在溶剂损失和回收问题,工艺过程简单,装置规模小,操作灵活简便,能耗低,无腐蚀,应用前景非常广阔^[3,4]。

尽管 PSA 法用于脱碳过程具有较大的优势,但也存在一些问题,如当 CO₂ 脱除越干净,即产品气纯度要求越高,氢氮回收率下降,文献[5]报道,因 PSA 法脱除 CO₂ 的同时,N₂ 也被吸附,导致氨合成反应前需要补充 N₂,这就增加了操作成本。因此,研究 PSA 法脱碳过程,其关键是研究开发 CO₂ 吸附容量大,而且选择性高的吸附剂。

活性炭是最常用的脱碳吸附剂,但由于原料及加工方法的不同,吸附性能差异很大。本文报道一种煤质活性炭对 CO₂ 的平衡及动态吸附性能,并用柱动态法研究其压力变化时的动态吸附行为,测定了不同压力、不同组成条件下 CO₂ 选择性,考察了不同脱附条件对 YC 活性炭吸附容量的影响。

1 实 验

1.1 实验原料

活性炭(YC型,以下称为 YC 活性炭):煤质,圆柱状,粒径 2~4 mm,破碎至 20~30 目,其理化性质指标见表 1。

表 1 实验用活性炭的物理性质

Table 1 The physical characters of active carbon used in experiment

比表面 /(m ² /g)	孔 容 /(mL/g)	碘吸附值 /(mg/g)	堆积比重 /(kg/m ³)	w(灰 份) / %
1 200	0.35	1 025	467	5.14

实验用气体:实验所用的吸附质 CO₂ 及配气用 N₂、H₂ 纯度均 99.99%,本文中吸附质含量均为体积分数。

1.2 吸附平衡的测定

1.2.1 定容法

采用 OMINSORP100CX 微孔测试仪测定活性炭在 273 K 和 311 K 两个温度下对 N₂ 和 CO₂ 的吸附平衡数据,测定方法及步骤见文献[6]。

1.2.2 动态法

实验装置及流程见图 1。

吸附前用 H₂ 充压至吸附压力,原料气经干燥后进入吸附柱,吸附尾气从吸附柱的下端经过六通阀和皂沫流量计后排放。在吸附过程中,每隔一定的

* 收稿日期:2003-01-14

作者简介:梅 华(1970-),男,江苏泰兴人,讲师,博士,主要研究方向为传质与分离。

时间间隔通过六通阀将气路切换至气相色谱仪,对尾气进行分析检测。在吸附床层穿透之后当排出气体组成恒定时认为已达到吸附平衡。记录吸附后气体浓度与时间的关系,得到吸附穿透曲线,依据穿透曲线进行数值积分计算出动态吸附量。用皂沫流量计校验流量,吸附柱的尺寸为 20 mm × 280 mm, YC 活性炭装填量为 44.5 g,吸附温度为 298 K。

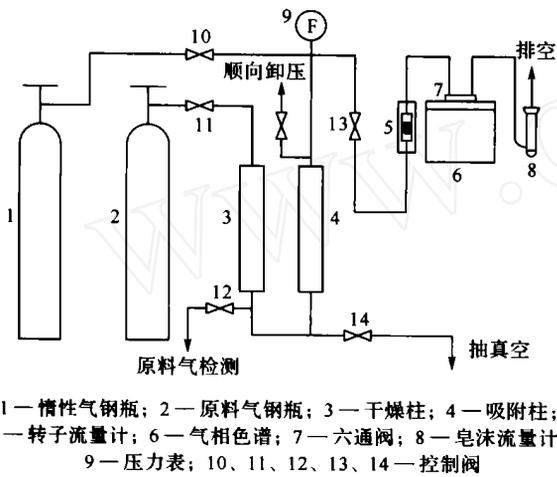


图 1 动态吸附装置简图

Fig. 1 Flow chart of dynamic adsorption experiment set

2 结果与讨论

2.1 YC 活性炭对 CO₂ 和 N₂ 的吸附平衡

在 OMNISORP-100CX 微孔测试仪上测定了活性炭在 273 K 和 311 K 两个温度下对 N₂ 和 CO₂ 的吸附平衡,见图 2。

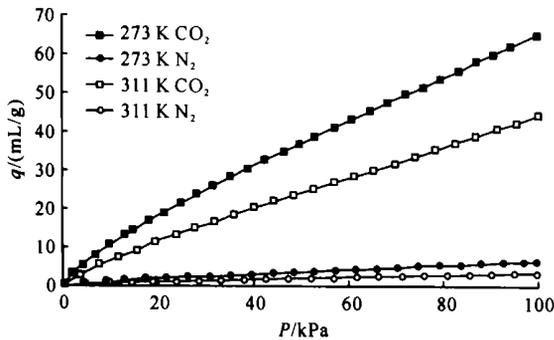


图 2 273 K 和 311 K 时 CO₂ 和 N₂ 在活性炭上的吸附平衡

Fig. 2 The adsorption isotherms of carbon dioxide and nitrogen on the active carbon under temperature of 273 K and 311 K

从图 2 可知, 273 K 时 CO₂ 分压为 100 kPa 下在活

性炭上的吸附量为 65 mL/g, 吸附容量比较大, 而且吸附容量随 CO₂ 分压的提高而增大, 说明 YC 活性炭不仅具有较大的吸附容量, 而且具备良好的变压吸附特性。用 Langmuir 方程拟合平衡曲线, 其数学表达式为:

$$q = \frac{q_m B P}{1 + B P}$$

式中: q 为平衡吸附量, P 为被吸附组分分压, q_m 、 B 为模型参数, 可以用平衡数据拟合得到, 见表 2。

表 2 Langmuir 方程拟合参数

Table 2 Fitting parameters with Langmuir equation			
气体	q_m /(mL/g)	B /(L/kPa)	相关系数
CO ₂ (273 K)	1.98E2	4.71E-3	0.945
CO ₂ (311 K)	1.80E2	3.15E-3	0.945
N ₂ (273 K)	1.93E1	4.17E-3	0.949
N ₂ (311 K)	7.21E0	8.37E-3	0.955

图 2 的曲线是由表 2 拟合参数从平衡模型计算得到的, 从图 2 中可以看出, 曲线与实验点符合很好, 说明 Langmuir 方程可以很好地拟合实验数据, 得到的参数可以用于吸附过程模拟计算。

静态平衡吸附数据对于吸附剂的开发和应用是非常重要的参考依据, 这是由于静态吸附数据比较准确, 但这些数据并不能直接用来进行工业设计。因为吸附容量不仅受到吸附质分压的影响, 而且还受到其他组分以及吸附剂实际脱附程度的影响。图 3 是稀释气分别为 N₂ 和 H₂ 时的 CO₂ 动态吸附平衡曲线, 活性炭吸附剂每次实验前均经过 120 再生, 比较图 2 和图 3 可见, 在稀释气为 H₂ 时, CO₂ 的动态吸附容量要小于静态平衡吸附容量; 而稀释气为 N₂ 时, CO₂ 的动态吸附容量下降更多。这说明稀释气体对 CO₂ 的吸附容量有影响, 而且 N₂ 对 CO₂ 动态吸附的影响要强于 H₂, 这是由于 N₂ 在活性炭上的吸附能力远大于 H₂。

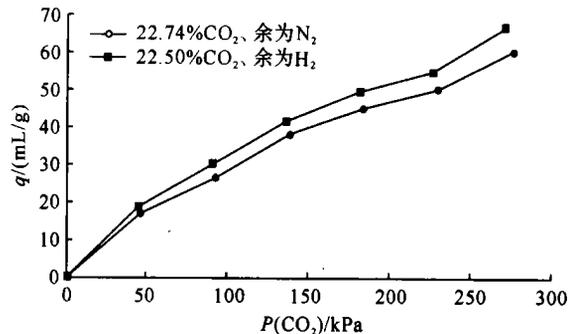


图 3 CO₂ 动态吸附平衡曲线

Fig. 3 Dynamic adsorption equilibrium curve of carbon dioxide

2.2 YC 活性炭对 CO₂ 的吸附选择性

活性炭作为吸附剂用于脱碳过程,必须具有很高的 CO₂ 吸附选择性(在含氮混合气中,CO₂ 吸附选

择性用分离系数 s 表示,计算公式为 $s = \frac{q(\text{CO}_2)}{q(\text{N}_2)}$.

$\frac{y(\text{N}_2)}{y(\text{CO}_2)}$),本文采用柱动态法测得 N₂ 和 CO₂ 双组

分混合气在 YC 活性炭上穿透曲线,见图 4。

图 4 表明,在两种不同 CO₂ 组成的含氮混合气中,在吸附压力(1.2 MPa)和吸附温度(298 K)相同的条件下,穿透曲线形状差异很大。N₂ 最先穿透,并很快达到饱和,由于置换效应,N₂ 不断被吸附能力更强的 CO₂ 置换出来,使其出口浓度大于进口浓度,形成“驼峰”。CO₂ 质量分数从 5% 增加至 20%,穿透曲线中“驼峰”显著变高,“驼峰”最高点(C/C_0)值从 1.1 增加到 1.45。说明由于 CO₂ 体积分数的增加,增强了置换效应,降低了 N₂ 的吸附量。

为考察吸附压力及不同混合气组成对活性炭吸附 CO₂ 选择性的影响,依据双组分混合气的穿透曲线计算得到 CO₂ 和 N₂ 分别在活性炭上的吸附量,并计算分离系数,结果见表 3。

从表 3 可知,随着吸附压力的增加,CO₂ 和 N₂ 的吸附量均增加,对 CO₂ 的吸附选择性增大;随着

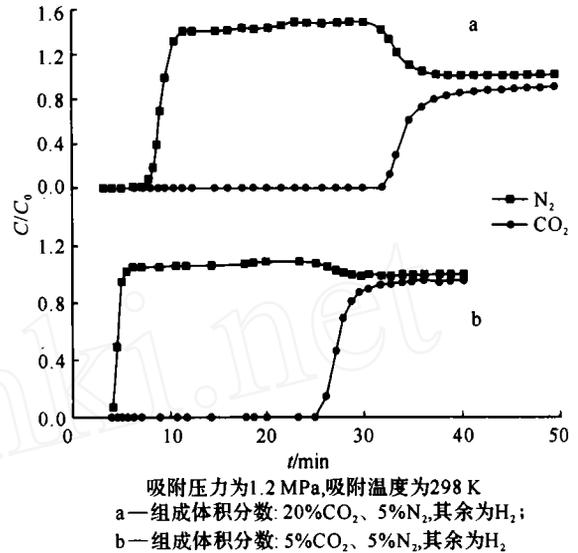


图 4 双组分穿透曲线

Fig. 4 Break-through curve of dual components

CO₂ 的体积分数增加,CO₂ 的吸附量增大,N₂ 的吸附量下降,CO₂ 吸附选择性显著增大。从工业脱碳应用的角度看,本文选用的 YC 活性炭对 CO₂ 的动态吸附容量大,吸附选择性好,特别适宜脱除 CO₂ 浓度较大的原料气。

表 3 不同组成气中 CO₂ 的吸附选择性

Table 3 Adsorption selectivity for carbon dioxide in gas mixtures in different compositions

吸附压力 /MPa	被吸附气体组成					
	(CO ₂) = 5%, (N ₂) = 5%、(H ₂) = 90%			(CO ₂) = 20%, (N ₂) = 20%、(H ₂) = 60%		
	CO ₂ 吸附量 /(mL/g)	N ₂ 吸附量 /(mL/g)	s	CO ₂ 吸附量 /(mL/g)	N ₂ 吸附量 /(mL/g)	s
1.2	17.685	2.141	8.26	56.549	0.634	22.27
1.0	14.619	1.832	7.98	44.329	0.592	18.72
0.8	12.746	1.651	7.72	35.552	0.509	17.45
0.6	8.962	1.187	7.55	27.749	0.417	16.64
0.4	5.775	0.771	7.49	22.170	0.358	15.48
0.2	4.586	0.637	7.21	4.830	0.261	14.20

2.3 YC 活性炭再生特性的研究

对一个吸附过程而言,吸附剂的再生过程要占用大部分的能耗,因此对再生过程的考察十分重要。良好的可再生性是衡量一种吸附剂性能的重要指标,工业上多塔吸附流程一般采用均压气或产品气

常压清洗(吹扫)的方法使活性炭脱附再生。然而文献中对于再生特性研究的报道并不多见,本文通过抽真空和氢气常压吹扫对 YC 活性炭进行再生,考察抽真空时间和氮气常压吹扫时间对 YC 活性炭 CO₂ 动态吸附容量的影响。

2.3.1 抽真空时间对吸附容量的影响

很多吸附剂采用抽真空的方法脱附再生,但是抽真空时间太长增加吸附循环的周期,太短影响再生效果。本文选取 3 个再生时间,在吸附压力 1.2 MPa 下吸附至穿透,每个抽真空条件连续进行 6 次,得到吸附容量和抽真空时间的关系,见图 5,真空泵抽真空可使吸附柱内压力降至 10 kPa。

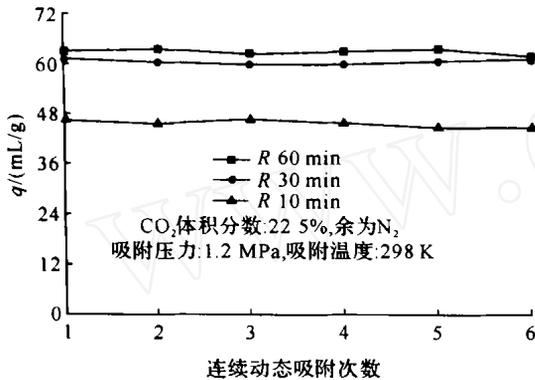


图 5 不同抽真空再生时间下的吸附容量

Fig. 5 Adsorbed amount under different time of vacuumizing

由图 5 可知,随着抽真空时间的增加,吸附容量上升,抽真空时间从 10 min 增到 30 min,吸附容量增加了约 14 mL/g,而从 30 min 增加到 60 min,吸附容量为 63 mL/g,只增加了约 2 mL/g,综合考虑抽真空 30 min 比较合理。相同抽真空时间下动态吸附容量波动很小,表明 YC 活性炭具有良好的吸附脱附稳定性。

2.3.2 吹扫时间和吹扫气流速对吸附容量的影响

在很多实际的工艺流程中,吸附质是在吹扫的气流中脱附的,从而实现吸附剂的再生。这个过程吸附质的解吸受外扩散步骤控制,吹扫气的流量选择至关重要;吸附质被吹扫气从吸附剂微孔中置换出来,需要一定的吹扫气量,因此吹扫时间也是一个重要的影响因素。本文采用氢气常压吹扫使活性炭再生,氢气流量为 $4.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 。选择不同的吹扫时间,得到吸附容量和吹扫再生时间的关系,见图 6。并且考察在吹扫时间为 30 min 时不同吹扫气流量下吸附剂再生后吸附容量,见图 7。

从图 6 可知,随吹扫时间的增加,吸附容量增大,到 30 min 时吸附容量逐渐趋于稳定,随再生时间(再生气量)的延长变化值很小。由图 7 可见,随吹扫气流量的增大,吸附容量增大,当吹扫气量超过 $4.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 吸附容量趋于稳定。为了节约吹扫气又能获得

较好的再生效果,合适的吹扫气流量应该为 $4.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$,吹扫时间为 30 min,吹扫气总量(=吹扫时间 \times 吹扫气流量)不少于 $7.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。

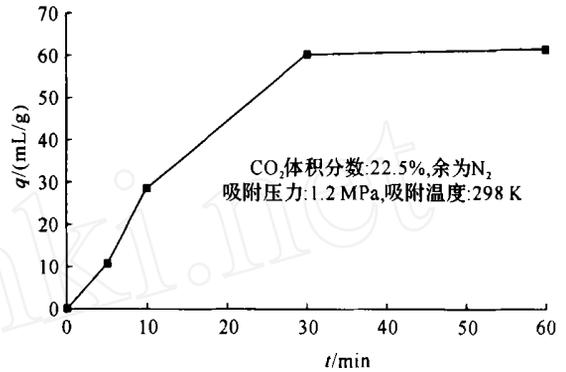


图 6 吸附容量和吹扫再生时间的关系

Fig. 6 Effect of purge time on adsorbed amount

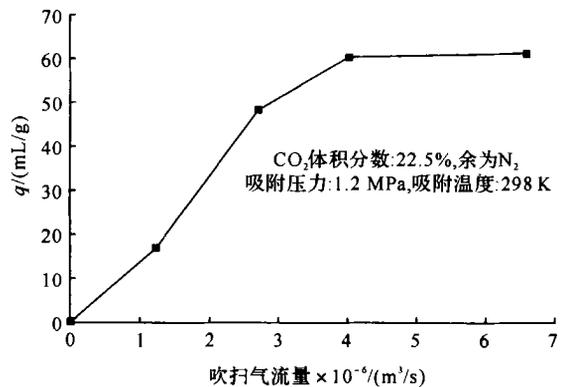


图 7 再生后吸附容量和吹扫气流量的关系

Fig. 7 Effect of rinse flow on adsorbed amount

3 结 论

(1) 采用的 1 种煤质 YC 活性炭,具有较高的吸附容量和良好的变压吸附特性,是性能优良的脱碳用吸附剂。

(2) 活性炭对 2 种不同组成含氮混合气中 CO₂ 的吸附选择性研究,结果表明,吸附压力越大,吸附选择性越高;提高 CO₂ 的浓度,吸附选择性增大。

(3) 研究了 2 种脱附条件(氢气常压吹扫和抽真空)下活性炭对含氮混合气中 CO₂ 吸附容量的影响,在本实验条件下,最佳的抽真空时间为 30 min;在吹扫气量为 $4.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 时,比较适宜的吹扫时间为 30 min。

参考文献:

- [1] 曾宪忠,陈昌和,高保成. 烟气脱碳技术进展[J]. 化工环保, 2000, (6):12-17.
- [2] 吴小明,王日洪. 变压吸附脱碳技术运行总结[J]. 化肥设计, 2001, 39(3):31-32.
- [3] 梁其煜,李式模,邵皓平. 变压吸附技术的发展[J]. 低温工程, 1997, (5):7-11.
- [4] 唐莉,王宇飞,李忠. 变压吸附脱除并回收合成氨变换气中 CO₂[J]. 中氮肥, 2000, (5):21-24.
- [5] 刘玉琪. 变压吸附脱碳在我厂的应用[J]. 江苏化工, 1994, (2):45-47.
- [6] 马正飞,姚虎卿,时钧. 活性炭的微结构与吸附 CO₂ 的关系[J]. 南京化工大学学报, 1998, 20(3):6-9.

Experiment research for capability of active carbon used for removing carbon dioxide by PSA

MEI Hua, CHEN Dao-yuan, YAO Hu-qing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The study was carried out on removal of carbon dioxide from synthesis gas for ammonia production via adsorption on YC active carbon adsorbent prepared from coal. The equilibrium adsorption amount of carbon dioxide on this type of adsorbent was measured. The dynamic adsorption amount of carbon dioxide diluted with different gases was also examined and compared. After adsorption, The desorption conditions on the properties of the adsorbent was investigated. The selectivity for carbon dioxide under different adsorption conditions was researched. The experimental results showed that YC active carbon adsorbent has high selectivity for carbon dioxide and is applicable to remove carbon dioxide in gas mixture.

Key words: PSA; active carbon; adsorption; desorption; CO₂

简讯

“低温烧结多通道多孔陶瓷膜支撑体工业化制备技术研究”通过鉴定

“低温烧结多通道多孔陶瓷膜支撑体工业化制备技术研究”是南京工业大学徐南平教授主持完成的国家“863”项目的子课题之一。该项目主要对以氧化铝和特种烧结促进剂为起始原料,在 1400 的烧成温度下制备出的支撑体进行了系统和深入的研究,得到渗透性能、机械性能和耐腐蚀性能统一的支撑体;从原料性质来预测支撑体的孔结构,以支撑体的制备过程和微观结构为基础,建立了原料性质与支撑体空隙率、孔径分布之间的计算方法,为特定孔结构支撑体的定量制备提供了理论依据;建成了年产 6500 根低温烧结多孔陶瓷膜支撑体生产线,实现了该新型支撑体的工业化生产,并在医药、环保等领域进行了成功应用。专家们一致认为:该研究开发的产品填补了国内空白,开发的技术达到国际先进水平。

(科技处)