

CO Purification from Purge Gas from Liquid Nitrogen Washing Section in Ammonia Synthesis by Pressure Swing Adsorption

Yubao CHEN^{1,2}, Ping NING^{2,*}, Haiyan SUN³, Wudi ZHANG¹, Fang YIN¹, Jianchang LI¹, Rui XU¹

¹ Key Laboratory of Advanced Technique & Preparation for Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Yunnan Normal University,

Kunming, China; ² College of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, China;

³ Yunnan Academy of Science and Technology Development, Kunming, China

Email: c20072007@163.com

Abstract: Experimental study was done about change of breakthrough curve and adsorbent bed temperature, CO purity in product gas and CO recovery rate, relationship between adsorbent bed and time in depressurization process, evacuation process and pressurization process. The experimental result indicated that: with increase of adsorption pressure, breakthrough time of adsorbent bed changed little, while with increase of feed gas flow, breakthrough time of adsorbent bed was shortened. When breakthrough curve reached breakthrough point, it went up in straight and sharp line, which gained balance in short time. Meanwhile, temperature of lower part of adsorbent bed increased firstly, next to the middle and the upper parts, which explained that mass transfer zone moved from down to up. The purity of product gas was greatly affected by low concentration feed gas CO, when it was above 20%, the purity of product gas was kept more than 95%. While with concentration increasing in feed gas CO, CO recovery rate decreased on the contrary, when it exceeded 40%, CO recovery rate decreased greatly. The decreasing rate of top pressure in adsorbent bed slowed with prolonging of time in depressurization process, and the decreasing trade of pressure was almost the same in every pressure equalization step. The better evacuation time was 120s, which can be seen from top pressure changing with time in evacuation process of adsorbent bed. The increasing rate slowed with time of top pressure in adsorbent bed in every pressurization step, while changed greatly in the final pressurization step.

Keywords: pressure swing adsorption (PSA); purge gas; purification; carbon monoxide

变压吸附提纯合成氨液氮洗弛放气中 CO

陈玉保^{1,2}, 宁平^{2,*}, 孙海燕³, 张无敌¹, 尹芳¹, 李建昌¹, 徐锐¹

¹ 云南师范大学可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650092; ² 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093; ³ 云南省科学技术发展研究院, 云南 昆明 650051

Email: c20072007@163.com

摘要: 针对弛放气变压吸附提纯 CO 中试研究中吸附穿透曲线及床层温度变化、产品气 CO 纯度和 CO 回收率、吸附床在均压降过程中、抽真空过程中和均压升过程中顶部压力与时间的关系等方面进行了试验研究。实验结果表明: 随着吸附压力的升高, 吸附床的穿透时间变化不大, 而随着原料气流量的增大, 吸附床的穿透时间有所缩短; 穿透曲线达到穿透点后, 几乎直线上升, 形状比较陡峭, 较短的时间内就达到了平衡; 同时, 吸附床下部温度先升高, 其次是中部和上部, 从而表明吸附传质区是由下而上向前推移; 当原料气 CO 浓度很低时, 产品气的纯度会有很大的影响, 而当原料气 CO 浓度在 20% 以上时, 产品气的纯度基本保持在 95% 以上; 但随着原料气 CO 浓度的提高, CO 回收率反而下降, 当超过 40% 时, CO 回收率大幅度下降; 在均压降过程中, 吸附床顶部压力下降速率随着时间的延长而逐渐减缓, 每次均压阶段的压力下降趋势基本相同; 从吸附床抽真空过程中顶部压力随时间的变化来看, 抽真空时间为 120s 较佳; 在每步均衡升压内, 吸附床顶部压力上升速率随着时间的延长而逐渐减缓, 而在最终升压阶段, 压力上升速率幅度较大。

关键词: 变压吸附; 弛放气; 提纯; 一氧化碳

1 引言

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，发展起来了以煤和天然气为主的碳一化工，成为沟通煤化工、天然气和石油化工的重要桥梁。而高纯度 CO 是碳一化工的重要原料，许多工业过程产生的尾气中均含有大量 CO^[1-3]，但大部分尾气没有再利用^[4,5]。若能将这些尾气提纯后用于合成碳一化工产品，不仅可避免因 CO 燃烧而转化 CO₂ 所产生的温室效应，还可降低生产成本、产生经济效益^[6]，真正实现高附加值化及资源、能源、环保的高度统一，推动化工可持续性发展^[7]。因此，为了从工业尾气中有效地利用 CO，必须开发和应用高效的提纯 CO 技术。本文开发和应用了高效、经济的变压吸附技术来回收合成氨弛放气中的 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；对碳一化工及羰基合成工业的发展也具有十分重要的意义。

2 实验装置及方法

本文采用 PSA 中试装置来考察 CO 专用吸附剂的吸附性能，其装置流程如图 1 所示。

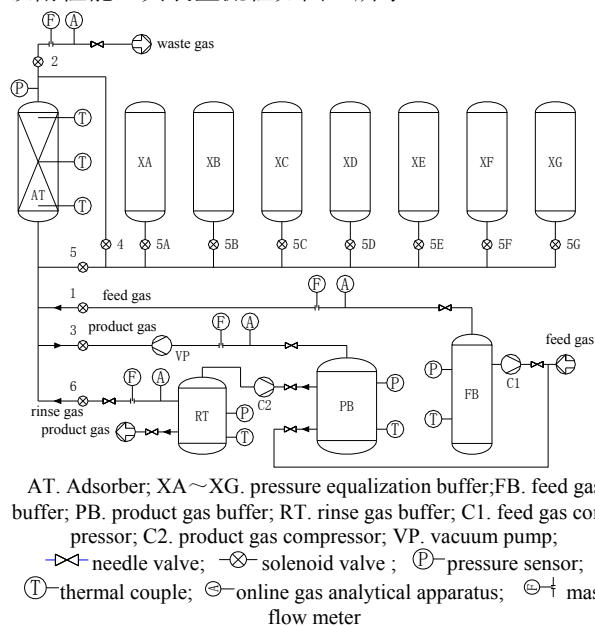


Figure 1. Flow chart of pilot-scale experimental devices of PSA process

图 1. PSA 中试装置流程图

基金项目：云南省应用基础研究面上项目（酶法制备脂肪酸及酯化合成生物柴油的研究）和云南省省院省校科技合作重大项目（00YT03）

吸附塔 AT 装填 CO 专用吸附剂主要参数见表 1。

Table 1. Main parameters of CO adsorbent filled in the adsorber
 表 1. 吸附塔装填 CO 专用吸附剂主要参数

名称	体积/mL	CO 专用吸附剂装填量/g	吸附剂填充密度/kg·L ⁻¹	床层空隙率
吸附塔 AT	3000	2841	0.947	0.29

本中试 PSA 提纯 CO 装置操作程序如表 2 所示。

Table 2. Operational procedure of PSA in the pilot-scale experimental devices

表 2. 本 PSA 提纯 CO 中试装置操作程序

步骤	1	2	3	4	5	6
名称	AD	DP1-DP7	PG	EV	RP7-RP1	FR
	↑	↑	↑	↓	↑	↑

[Note] AD. adsorption DP. depressurization PG. purge EV. evacuation RP. repressurization FR. final pressurization ↑. cocurrent flow ↓. countercurrent flow

合成氨弛放气成分分析见表 3。

Table 3. Ingredients analysis of purge gas from liquid nitrogen washing section in ammonia synthesis
 表 3. 合成氨液氮洗弛放气成分分析

成分	CO	N ₂	CH ₄	H ₂
体积分数/%	25~45	41~64	9.3~17.8	2.5~8

3 实验结果及分析

3.1 吸附穿透曲线及床层温度变化

穿透曲线是 PSA 过程动态的重要特性曲线^[8]。因此，在一个既定的吸附床系统中为确定合适的 PSA 操作条件，必须预先确定穿透曲线。图 2 和图 3 为原料气 CO 浓度 38.6% 在相同的流速以及不同吸附压力下吸附床的动态穿透特性。由图 2 和图 3 可知，随着吸附压力的升高，吸附床的穿透时间变化不大，而随着原料气流量的增大，吸附床的穿透时间有所缩短。试验测定中发现，穿透曲线达到穿透点后，几乎直线上升，形状比较陡峭，较短的时间内就达到了平衡，这表明 CO 专用吸附剂吸附 CO 所需的传质区（吸附前沿）长度较短，这一动态特性对工业应用是非常有利的。

吸附过程一般伴随放热现象，CO 专用吸附剂吸附原料气而产生的热量主要是由于 CO 与 Cu⁺ 之间形成 π 键络合而产生。由图 2 和图 3 可知，吸附床下部温度先升高，其次是中部和上部，从而表明吸附传质区是由下而上向前推移，图 3 中的下部温度达到最大后略有下降，主要是原料气流量影响。

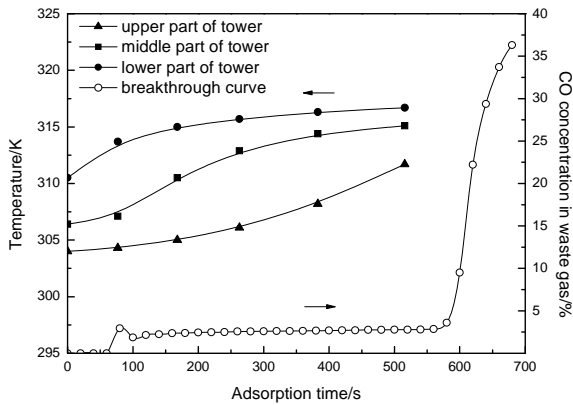


Figure 2. Temperature of adsorption bed at 210kPa and 340L/h
图 2. 210kPa、340L/h 吸附阶段床层的温度变化

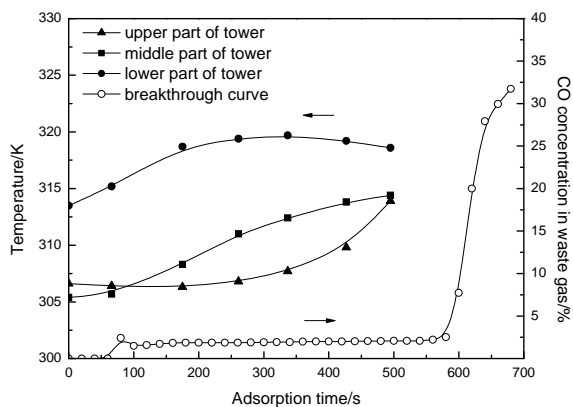


Figure 3. Temperature of adsorption bed at 300kPa and 370L/h
图 3. 300kPa、370L/h 吸附阶段床层的温度变化

3.2 产品气纯度和 CO 回收率

因原料气浓度在一定范围内的波动而影响产品气纯度和 CO 回收率。在表 4 的操作条件下，原料气浓度变化对产品气纯度和 CO 回收率的影响情况如图 4 所示。由图 4 可知，当原料气 CO 浓度很低时，产品气的纯度会有很大的影响，而当原料气 CO 浓度在 20% 以上时，产品气的纯度基本保持在 95% 以上；但随着原料气 CO 浓度的提高，CO 回收率反而下降，当超过 40% 时，CO 回收率大幅度下降，其影响因素是吸附时间。

3.3 吸附床均压降过程中顶部压力与时间的关系

在均压降过程中，吸附床压力变化较大；同一时间而不同位置的压力是不一样的，同一位置的压力而随着时间的变化而变化。根据本中试装置的情况，本文研究了吸附床均压降过程中顶部压力与时间的关系如图 5 所示。由图 5 可知，分别在 DP1、DP2、DP3、DP4 和 DP5 内，吸附床顶部压力下降速率随着时间的

延长而逐渐减缓；而在整个均压降过程中，每次均压阶段的压力下降趋势基本相同。

Table 4. Experimental conditions of product gas purity and CO recovery
表 4. 产品气纯度和 CO 回收率实验操作条件

吸附压力 /kPa	原料气流量 /L·h ⁻¹	吸附时间 /s	吸附床初始温度/K		
			下部	中部	上部
300	350	450	325.5	321.3	318.7

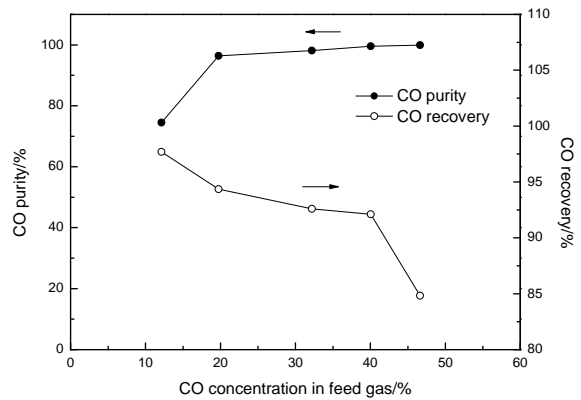


Figure 4. Influence of CO concentration in feed gas on product gas purity and CO recovery

图 4. 不同原料气 CO 浓度对产品气纯度和 CO 回收率的影响

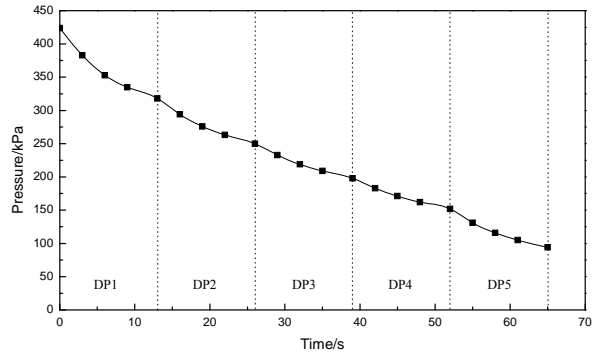


Figure 5. Pressure variation of top adsorption bed with time during depressurization process

图 5. 均衡降压过程中吸附床顶部压力与时间变化的关系

3.4 吸附床抽真空过程中顶部压力与时间的关系

吸附床抽真空过程中顶部压力与时间的关系如图 6 所示。由图 6 可知，吸附床顶部压力并不是很快到达产品真空泵的最低压力，其原因是吸附床在抽真空过程中发生解吸现象，使得吸附床可维持一定压力；但随着抽真空时间的增加，吸附质解吸量逐渐减少，吸附床压力也随之逐渐降低；80s 后吸附床顶部压力变化很小，产品真空泵利用效率也随之减慢，120s 后

吸附床顶部压力基本不变化，产品真空泵利用效率也是最低。因此，从吸附床抽真空过程中顶部压力随时间的变化来看，抽真空时间为 120s 较佳。

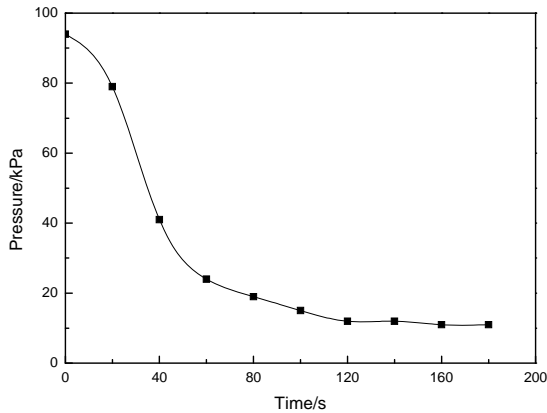


Figure 6. Pressure variation of top adsorption bed with time during evacuation process

图 6. 抽真空过程中吸附床顶部压力与时间变化的关系

3.5 吸附床均压升过程中顶部压力与时间的关系

图 7 是吸附床均压升过程中顶部压力与时间的关系。由图 7 可知，吸附床由抽真空解吸步骤的最低压力逐步升高；分别在 RP5、RP4、RP3、RP2 和 RP1 内，吸附床顶部压力上升速率随着时间的延长而逐渐减缓；而在 FR 阶段，压力上升速率幅度较大，其原因是原料气向吸附床充压，而非两容器相连通发生压力均衡。对比图 5 可得，在吸附床均压升过程中的压力上升幅度比在相应的均压降过程中的压力下降幅度要小，究其原因是压力均衡前的容器压力状态不同。

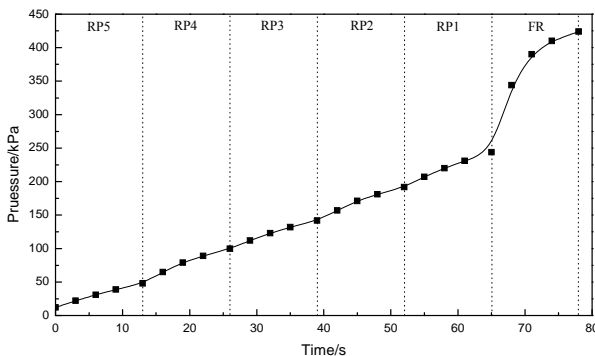


Figure 7. Pressure variation of top adsorption bed with time during repressurization process

图 7. 均衡升压过程中吸附床顶部压力与时间变化的关系。

4 结语

(1) CO 专用吸附剂吸附 CO 所需的传质区（吸附前沿）长度较短，这一动态特性对工业应用是非常有利的；同时，吸附床下部温度先升高，其次是中部和上部，从而表明吸附传质区是由下而上向前推移。

(2) 在一定操作条件下，随着原料气 CO 浓度的提高，产品气纯度也相应提高，当原料气 CO 浓度在 20% 以上时，产品气纯度基本保持在 95% 以上；但随着原料气 CO 浓度的提高，CO 回收率反而下降，当超过 40% 时，CO 回收率大幅度下降。

(3) 在均压降过程中，吸附床顶部压力下降速率随着时间的延长而逐渐减缓，每次均压阶段的压力下降趋势基本相同。

(4) 在抽真空过程中，随着抽真空时间的增加，吸附质解吸量逐渐减少，吸附床压力也随之逐渐降低；80s 后吸附床顶部压力变化很小，产品真空泵利用效率也随之减慢，120s 后吸附床顶部压力基本不变化，产品真空泵利用效率也是最低。因此，从吸附床抽真空过程中顶部压力随时间的变化来看，抽真空时间为 120s 较佳。

(5) 在 RP5、RP4、RP3、RP2 和 RP1 内，吸附床顶部压力上升速率随着时间的延长而逐渐减缓；而在 FR 阶段，压力上升速率幅度较大，其原因是原料气向吸附床充压，而非两容器相连通发生压力均衡；对比均压降过程，在吸附床均压升过程中的压力上升幅度比在相应的均压降过程中的压力下降幅度要小，究其原因是在压力均衡前的容器压力状态不同。

References (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. *Hwahak Konghak*, 2000, 38(6): 809-816.
- [2] Li Z L. Carbon monoxide purification and chemical industry application(I), *Smallness Nitrogenous Fertilizer Design Technique*. 2006, 27(1): 20-27.
- [3] Xie Y C, Zhang J P. Adsorption isotherms for PU1 and its application in industry. In: *Seventh International Conference of Fundamentals of Adsorption*. Nagasaki, 2001.
- [4] Ren Z D, Chen L. The performance and regeneration of the catalyst for removing PH₃ and H₂S from yellow phosphorous tail gas by catalytic oxidation. *Natural Gas Chemical Industry*, 2005, 30(5): 27-33.
- [5] Ning P, Bart H J, Wang X Q, et al. Removal of P₄, PH₃ and H₂S from yellow phosphoric tail gas by a catalytic oxidation process. *Engineering Science*, 2005, 7(6): 27-35.
- [6] Chen Y B, Ning P, Xie Y C, et al. Pilot-scale experiment for purification of CO from industrial tail gases by pressure swing adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(5): 715-721.
- [7] Ye Z H. *Separation Processes by Adsorption in Chemical Industry*, China Petrochemical Press, Beijing, 1992.