

煤制合成气中温变压吸附 H₂/CO₂ 分离研究与示范

李爽^{1,2}, 张婧^{1,2}, 王冬冬^{1,2}, 王路^{1,2}, 史翊翔^{1,2}, 蔡宁生^{1,2}

(1.清华大学 能源与动力工程系 热科学与动力工程教育部重点实验室,北京 100084;2.清华大学山西清洁能源研究院,山西 太原 030032)

摘要:煤制合成气净化段位于水气变换后,脱除 H₂S、CO₂等气体杂质,获取较高纯度的工业 H₂。目前成熟净化工艺为以低温甲醇洗、液氮洗为代表的湿法以及变压吸附脱碳为代表的干法技术。中温变压吸附(ET-PSA)技术在与来流变换气一致的中温温度区间运行,采用自行合成的疏水富氮活性炭吸附剂,将传统变压吸附操作温度提升至 170~220 °C,实现中温高湿环境下的硫碳共脱。引入 N₂冲洗和低压 N₂清洗 2 个新变压吸附步序,可使 H₂回收率提高至 99%。以丰喜泉稷厂煤制变换气为中试侧线原料,搭建了原料气处理量 5 000 m³/h(标况下)的中温变压吸附 H₂/CO₂分离中试试验装置,H₂经两级中温变压吸附纯度达到燃料电池 H₂水平(含有效气 N₂),中试装置已累计运行超过 2 800 h。并以公用工程运行数据计算中试装置能耗,仅折算电耗,中试 H₂净化运行成本相比丰喜泉稷厂内低温甲醇洗 H₂净化电耗可节约成本约 35%。该技术突破了常规固体吸附净化温度限制,采用中温下选择性吸附性能好的吸附剂实现 H₂中杂质定向脱除,为实现高效高品质 H₂净化提供新的工艺路线。

关键词:煤制氢;氢气净化;中温变压吸附;活性炭;中试装置

中图分类号:TK91 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2023)03-0092-10

Study and demonstration of H₂/CO₂ separation of syngas from coal by elevated temperature pressure swing adsorption

LI Shuang^{1,2}, ZHANG Jing^{1,2}, WANG Dongdong^{1,2}, WANG Lu^{1,2}, SHI Yixiang^{1,2}, CAI Ningsheng^{1,2}

(1. Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Shanxi Research Institute for Clean Energy, Tsinghua University, Taiyuan 030032, China)

Abstract: Purification section of syngas from coal is located after water gas shift to remove hydrogen sulfide, carbon dioxide as the main gas impurities and obtain high purity hydrogen. At present, the mature purification processes include wet method represented by low temperature methanol scrubbing and liquid nitrogen scrubbing, and dry method represented by pressure swing adsorption decarburation. The operating temperature of the elevated temperature pressure swing adsorption technology proposed is consistent with the temperature of the incoming shift gas. Self-made hydrophobic nitrogen-rich activated carbon adsorbent was deployed to achieve desulfurization and carburation by increasing the traditional pressure swing adsorption operating temperature to 170–220 °C and high humidity environment. Two new PSA steps, high pressure steam rinse and low pressure nitrogen purge, were adopted to improve H₂ recovery to above 99%. The elevated temperature pressure swing adsorption H₂/CO₂ separation demonstration with a processing capacity of 5 000 m³/h (standard condition) was built and operated using coal based shift gas from Quanji Plant as the feedstock for the pilot plant. The purity of hydrogen reaches the hydrogen fuel level (including N₂) through two-stage ET-PSA, and the pilot plant has been running for more than 2 800 hours in total. In addition, the energy consumption of the pilot plant was calculated based on the utilities expenses. When taking power consumption into consideration, the operation cost of H₂ purification for the pilot test can be significantly reduced by about 35% compared with the power consumption of H₂ purification by low temperature methanol scrubbing at Fengxi Plant. This technology breaks through the limitation of temperature of conventional adsorption and purification for solid adsorbents, and realizes directional removal of impurities in hydrogen by

收稿日期:2023-01-01;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.H23010101

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52176190);山西省科技重大专项资助项目(MH2015-06);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2022ZJFH04)

作者简介:李爽(1989—),男,江苏南京人,助理研究员,博士。E-mail:shuangli@mail.tsinghua.edu.cn

通讯作者:史翊翔(1982—),男,内蒙古鄂尔多斯人,教授,博士。E-mail:shyx@mail.tsinghua.edu.cn

引用格式:李爽,张婧,王冬冬,等.煤制合成气中温变压吸附 H₂/CO₂ 分离研究与示范[J].洁净煤技术,2023,29(3):92-101.

LI Shuang, ZHANG Jing, WANG Dongdong, et al. Study and demonstration of H₂/CO₂ separation of syngas from coal by elevated temperature pressure swing adsorption [J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(3): 92-101.



移动阅读

using adsorbents with preferred selective adsorption performance at elevated temperature, which confirms a new process route for efficient and high-quality hydrogen purification.

Key words: hydrogen production from coal; hydrogen purification; elevated temperature pressure swing adsorption; activated carbon; on-site demonstration

0 引言

氢能是双碳背景下一种重要的能源载体,目前自然界中几乎没有单质H₂,化石气体燃料转化和煤气化是目前最具成本效益和实用性的制氢方法^[1]。我国目前H₂最主要来源为煤制氢,即煤气化后通过净化工段获得目标H₂。为避免后续催化剂中毒,满足燃料电池级别H₂使用要求,需深度脱除合成气中CO₂、CO、H₂S等杂质^[2]。以煤为原料的能源化工、发电、多联产技术行业中,水气变换后H₂/CO₂分离纯化及提取的作用不可替代。目前已有多 种H₂/CO₂分离传统工艺路线,主要是常温或低温湿法(如溶液吸收^[3]、低温甲醇洗技术^[4])和变压吸附技术(Pressure Swing Adsorption, PSA)。然而净化工段能耗占整个煤制氢的约20%,是节能降耗重要环节之一。目前,溶液吸收和低温甲醇洗工艺共性问题是吸收温度低、溶剂昂贵、脱硫和脱碳需设置独立的吸收和再生系统^[5-6],湿法脱碳工艺流程复杂,设备投资和电耗增加,维护和操作费用增加;而常规PSA运行温度不超过70℃,需将原料气降温,增加设备投资与流程复杂性,此外无法脱除中温变换气中含硫杂质、NH₃、CO等杂质^[7],无法一步到位提取高纯H₂。

燃烧前碳捕集(正常运行温度在150~350℃)^[8]为中温变压吸附(Elevated Temperature Pressure Swing Adsorption, ET-PSA)提供了类似煤制氢的工艺背景。针对煤气化后的H₂净化,前期研究主要基于新型固体吸附剂改性开发,以满足中温下从含较多水蒸气、CO₂等多组分中脱硫脱碳需求。美国Air Product and Chemicals, Inc.^[9-10]以钾修饰的复合镁铝氧化物为吸附剂、400℃下通过吸附增强水气变换实现了IGCC中煤制合成气同时变换与CO₂捕集;美国TDA Research Inc.^[11]以改性椰壳活性炭吸附剂实现模拟煤制变换气或碳氢燃料重整气在100~300℃下分离CO₂;美国MIT的GREEN课题组采用镁基活性炭在180~240℃下分离H₂/CO₂^[12],在10⁶Pa和200℃时CO₂吸附量为1.3mmol/g。此外,氧化镁的改性衍生物^[13-15]和氧化铝^[16]也被用于中温吸附剂。

在相应示范领域,荷兰ECN研究所^[17]于

2011—2019年基于水滑石吸附剂,开发了吸附增强水气变换技术,在300~350℃实现了处理量800m³/h(标况下)的高炉煤气中温脱除CO及CO₂,是国际最早开展示范中温富氢气体脱碳示范的单位。美国TDA公司^[11]后于2015—2018年合成了改性介孔碳吸附剂,并搭建了CO₂捕集量0.2kg/h的水气变换-变压吸附装置,在240℃实现了中温下变换气中含碳杂质的高效脱除。上述燃烧器碳捕集示范场景初步证明了中温直接脱碳的可行性以及初步经济性,但该技术尚未完全实现产业化,亟需通过现场更大规模中试进一步证明其可行性。

鉴于此,笔者研究改性煤基活性炭,并对其进行氮掺杂,使其更适用于中温高湿环境下H₂/CO₂分离净化;搭建并运行中温变压吸附H₂/CO₂分离净化中试装置,实现关键吸附剂、中温变压吸附工艺突破,通过中试工程示范和验证证明该技术产业化的可行性。

1 试验

1.1 氨基活性炭的合成与表征

考虑到泉稷煤制气经过二次水气变换,来流温度为216℃,选用改性后煤基活性炭作为中温吸附剂。采用国家能源集团宁夏煤业有限责任公司洗选中心CTC-80活性炭产品,符合GB/T 213—2003《煤的发热量测定方法》,含碳量为90%;在尿素醇溶液中进行热浸渍,然后在N₂气氛下550℃高温活化实现氮掺杂。掺杂后的吸附剂命名为U-80C-N-550。通过引入氨基官能团N-Q、N-5、N-6,增强吸附剂U-80C-N-550的疏水性及其对CO₂选择性。使用Thermo SCIENTIFIC公司ESCALAB 250Xi的X射线光电子能谱仪表征材料表面元素分布以及氮掺杂类型、比例和官能团种类;使用北京恒久HCT-1型热重分析仪测试中温代表温度下(200℃)材料对CO₂的吸附量;使用德国KRÜSS的DSA255型煤接触角测量仪对吸附剂进行疏水性能测试;使用实验室自主搭建的固定床反应器进行吸附剂中温高湿环境下CO₂固定床突破试验。

1.2 中试示范装置

1.2.1 工艺原理

中温变压吸附H₂/CO₂分离技术是净化提纯合

成气的关键技术,是常温变压吸附升温后的技术拓展延伸,符合干法净化低能耗低成本的发展方向,适用于各类化石燃料气化或重整气中CO₂及少量CO、H₂S的可逆脱除。其基本原理与常规常温PSA基本相同,即在特定温度不变的条件下,在加压情况下吸附,减压(抽真空)或常压条件下解吸。可见变压吸附是通过改变压力实现吸附和解吸,中温变压吸附是使温度提升至对应气体露点温度以上(150℃),其吸附机理从物理吸附向改性物理吸附甚至吸附热较低的弱化学吸附转变。煤制合成气变换后(原料气)不经大幅降温直接进入净化单元,借助固定床吸附塔内填充的弱化学吸附剂,按照特定中温变压吸附工艺,循环选择性吸附原料气中CO₂

及H₂S分离得到高纯度H₂。

1.2.2 工艺流程

中温变压吸附H₂/CO₂分离中试示范装置于2020年8月在山西潞安丰喜泉稷能源有限公司建成投入使用,通过中温变压吸附工艺对送入界区的煤制合成气提取高纯H₂。煤制合成气二次变换后气体组分约为40%H₂,30%CO₂,30%水蒸气,1000×10⁻⁶H₂S,少量CO、CH₄、N₂;考虑到煤制气成分复杂,原料气中还有微量NH₃、煤焦油蒸汽、碳酸氢铵蒸汽等。本装置由预处理、除氧、复温换热、中温变压吸附脱硫和中温变压吸附脱碳5个工序构成,对原料气中H₂进行净化和提纯。装置的净化和提纯工艺流程如图1所示。

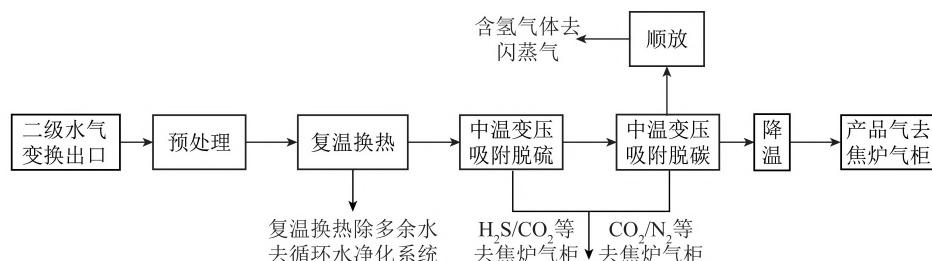


图1 中温变压吸附H₂/CO₂分离中试流程

Fig.1 Flow chart of ET-PSA H₂/CO₂ separation pilot test

原料气首先经过预处理、除氧及复温换热,除去原料气中夹带的油、尘和微量氧气等杂质,并使原料气温度降至178℃。预处理工序中气体由预处理过滤塔C0001底部进入,气体中油、尘等杂质被截留后从过滤塔顶部流出,进入除氧过滤塔C0002在催化剂作用下脱除原料气中微量O₂。除氧后原料气经过复温调温器E0001、水冷器E0002除去原料气中过多水后进入中温变压吸附脱硫工序。从水冷器E0002出来的原料气进入粗脱硫塔C0003A/B和精脱硫塔C0004脱除原料气中微量H₂S与微量NH₃,脱硫后半成品气由精脱硫塔C0004底部排出,进入中温变压吸附脱碳工序。在中温变压吸附脱碳工序中,原料气从中温吸附塔C1001底部进入,从吸附塔顶部流出。CO₂等气体被吸附剂选择性吸附,由于掺填部分变换催化剂,微量CO和H₂O反应进一步生成H₂,最终产品H₂从塔顶流出,经过一段尾气缓冲罐V1001和产品气调温器E3001降温后流出界区。经过一系列均压过程后CO₂等杂质气体通过逆放和抽真空方式排出吸附塔,吸附剂得到再生。

1.2.3 运行规程

结合来流温度并考虑侧线管道温度损失,本中试装置拟在180℃下运行;据小试结果^[18],中温变压吸附工艺步序引入N₂充洗、顺充和低压N₂清洗、

真空等步序提升H₂收率及纯度。中温变压吸附脱硫工序可实现可逆脱除H₂S,流程见表1。复温换热后的原料气经进口阀进入脱硫工序粗脱硫塔,粗脱硫后的原料气从粗脱硫塔顶部流出进入精脱硫塔,精脱后的原料气进入中温变压吸附脱碳工序。粗脱硫塔可除去绝大部分H₂S和NH₃,精脱硫进一步除去在粗脱硫中未除去的H₂S气体,确保进入脱碳工序气体中无H₂S和NH₃气体。脱硫工序装置由2台粗脱硫塔、1台精脱硫塔、1台脱硫冷却器、1台脱硫真空泵及12台程序控制阀门和相应的调节阀组成。其中2台粗脱硫塔交替工作从而连续脱硫。1个周期中每个粗脱硫塔均经历吸附(AD)、逆放(BD)、冲洗(P)、抽真空冲洗(P+V)、终充(FR)工艺过程。

可逆脱除H₂S后,原料气进入七塔中温变压吸附脱碳工序,脱除其中CO₂及CO,具体流程见表2。中温变压吸附脱碳工序由7台吸附塔、1台解吸气冷却器、1台除水冷却器、1台产品气调温器、1台脱碳真空泵及56台程控阀门和相应调节阀组成。其中每台吸附塔与8排程序控制阀门相连,吸附塔的进气端有3排,出气端有5排。在一个周期中每个粗脱硫塔均经历吸附(AD)、吸附塔均压降压1(ED1)、吸附塔均压降压2(ED2)、吸附塔均压降压3(ED3)、吸附塔均压降压4(ED4)、吸附塔顺向降

表1 中温脱硫 PSA 工艺流程

Table 1 Flow chart of ET-PSA desulfurization

项目	T1	T2	T3	T4	T5	T1	T2	T3	T4	T5
塔1	AD	AD	AD	AD	AD	BD1	BD2	P	P+V	FR
塔2	BD1	BD2	P	P+V	FR	AD	AD	AD	AD	AD

压(CD)、吸附塔N₂顺向冲洗(R)、逆向放压(BD)、清洗(P)、抽空清洗(P+V)、吸附塔均压升压4(EP4)、吸附塔均压升压3(EP3)、吸附塔均压升压2(EP2)、吸附塔均压升压1(EP1)、吸附尾气对吸附塔最终升压(FR)工艺过程。由于七塔做4次均压且每次吸附占用1塔,故简称7-4-1工艺。

表2 中温脱碳 PSA 工艺流程

Table 2 Flow chart of ET-PSA decarbonization

时间	塔1	塔2	塔3	塔4	塔5	塔6	塔7
T1	AD	ED1	EP3	P	CD	ED3	ED1
T2	AD	ED1	EP3	P+V	R	ED3	ED1
T3	AD	FR	EP2	EP4	BD	ED4	ED2
T4	AD	FR	EP2	EP4	BD	ED4	ED2
T1	ED1	AD	ED1	EP3	P	CD	ED3
T2	ED1	AD	ED1	EP3	P+V	R	ED3
T3	ED2	AD	FR	EP2	EP4	BD	ED4
T4	ED2	AD	FR	EP2	EP4	BD	ED4
T1	ED3	ED1	AD	ED1	EP3	P	CD
T2	ED3	ED1	AD	ED1	EP3	P+V	R
T3	ED4	ED2	AD	FR	EP2	EP4	BD
T4	ED4	ED2	AD	FR	EP2	EP4	BD
T1	CD	ED3	ED1	AD	ED1	EP3	P
T2	R	ED3	ED	AD	ED1	EP3	P+V
T3	BD	ED4	ED2	AD	FR	EP2	EP4
T4	BD	ED4	Ed2	AD	FR	EP2	EP4
T1	P	CD	ED3	Ed1	AD	EP1	EP3
T2	P+V	R	ED3	Ed1	AD	EP1	EP3
T3	EP4	BD	ED4	Ed2	AD	FR	EP2
T4	EP4	BD	ED4	Ed2	AD	FR	EP2
T1	EP3	P	CD	Ed3	ED1	AD	EP1
T2	EP3	P+V	R	Ed3	ED1	AD	EP1
T3	EP2	EP4	BD	Ed4	ED2	AD	FR
T4	EP2	EP4	BD	Ed4	ED2	AD	FR
T1	ED1	EP3	P	CD	ED3	ED1	AD
T2	ED1	EP3	P+V	R	ED3	ED1	AD
T3	FR	EP2	EP4	BD	ED4	ED2	AD
T4	FR	EP2	EP4	BD	ED4	ED2	AD

1.3 H₂回收率及纯度计算

1.3.1 H₂收率计算

H₂纯度及收率是净化过程的重要参数。N₂是合成氨的另一种重要产物,本文记作有效气体。H₂S、氧气氩气合峰、N₂、CH₄、CO和CO₂使用气相色

谱仪和分析仪检测,H₂使用分析仪检测。由于直接测量H₂纯度不精确,因此H₂纯度采用式(1)扣除法,用100%减去杂质组分计算得到H₂(含有效气N₂)纯度:

$$c(H_2 + N_2) = 100 - \sum c_i, \quad (1)$$

式中, $c(H_2+N_2)$ 为 H_2 (含有效气 N_2) 纯度, %; c_i 为各类杂质气体体积分数, %。

1.3.2 H_2 回收率计算及误差

1) H_2 回收率计算。装置运行时, 各工序的气体流量、温度和压力可被中控系统采集、存储, 定时对各工序气体采样测试气体成分, 用于检测装置系统运行情况和 H_2 回收率 y , 具体为

$$y = \frac{F_{\text{out}} c_{\text{out}}(H_2)}{F_{\text{in}} c_{\text{in}}(H_2)} \quad (2)$$

其中, F_{in} 为进入系统气体的流量, 即原料气流量, m^3/h ; $c_{\text{in}}(H_2)$ 为进入系统气体 H_2 体积分数, %; F_{out} 为出系统气体的流量, 出系统的气体包括产品气和顺放气, m^3/h ; $c_{\text{out}}(H_2)$ 为出系统气体 (产品气和顺放气) H_2 体积分数, %。式(2)可表示为

$$y = \frac{F_p c_p(H_2) + F_{\text{CD}} c_{\text{CD}}(H_2)}{F_{\text{in}} c_{\text{in}}(H_2)}, \quad (3)$$

式中, F_p 为进入系统气体的流量, 即产品气流量, m^3/h ; $c_p(H_2)$ 为产品气 H_2 体积分数, %; F_{CD} 为顺放气流量, m^3/h ; $c_{\text{CD}}(H_2)$ 为顺放气的 H_2 体积分数, %。

2) H_2 回收率误差分析。函数误差关系见表 3。

表 3 函数误差关系

Table 3 Function error calculation table

函数表达式	误差传递公式
$m = n_1 + n_2$	$\Delta m = \pm (\Delta n_1 + \Delta n_2)$
$m = n_1 n_2$	$\Delta m = \pm (n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1)$
$m = \frac{n_1}{n_2}$	$\Delta m = m E_r(m),$ $E_r(m) = \pm \left(\left \frac{\Delta n_1}{n_2} \right + \left \frac{\Delta n_2}{n_1} \right \right)$

注: m 为函数, n_1 、 n_2 为自变量; 误差传递公式表示由于 n_1 、 n_2 误差而导致函数 m 的误差变化情况。

H_2 回收率为

$$y = \frac{f_1 c_1 + f_2 c_2}{f_3 c_3}, \quad (4)$$

式中, f_1 、 f_2 、 f_3 、 c_1 、 c_2 、 c_3 分别为产品气流量、顺放气流量、原料气流量、产品气 H_2 浓度、顺放气 H_2 浓度和原料气 H_2 浓度。

依据表 3 误差计算公式, H_2 回收率误差为

$$\Delta y = \frac{f_1 c_1 + f_2 c_2}{f_3 c_3} E_r(y), \quad (5)$$

式中, $E_r(y) = \pm \left(\left| \frac{\Delta(f_1 c_1 + f_2 c_2)}{f_1 c_1 + f_2 c_2} \right| + \left| \frac{\Delta(f_3 c_3)}{f_3 c_3} \right| \right)$,

$\Delta(f_1 c_1) = \pm (f_1 \Delta c_1 + c_1 \Delta f_1)$, $\Delta(f_2 c_2) = \pm (f_2 \Delta c_2 + c_2 \Delta f_2)$, $\Delta(f_3 c_3) = c_3 \Delta f_3$ 。 c_3 变化甚微, 可作为常数处理。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂疏水性及 CO_2 选择性

活性炭中氮掺杂形式主要是吡咯型氮(N-5), 吡啶型氮(N-6)和石墨型氮(N-Q)3类。其中N-6可作为活性位点捕获 CO_2 , 因为N-6的N有孤对电子, 可贡献给酸性 CO_2 分子的亲电位点形成氨基甲酸酯化合物^[19]。原料和吸附剂XPS结果如图2所示。由图2可知, 合成的U-80C-N-550的N含量明显高于原料CTC-80活性炭产品。总氮含量最多, N/O比最高可达1.22, 氨基官能团取代酸性氨基官能团, 使表面极性吸附位点减少, 且与水分子生成氢键的氧元素含量降低^[20], 对水的吸附性减弱, 其疏水性增强。

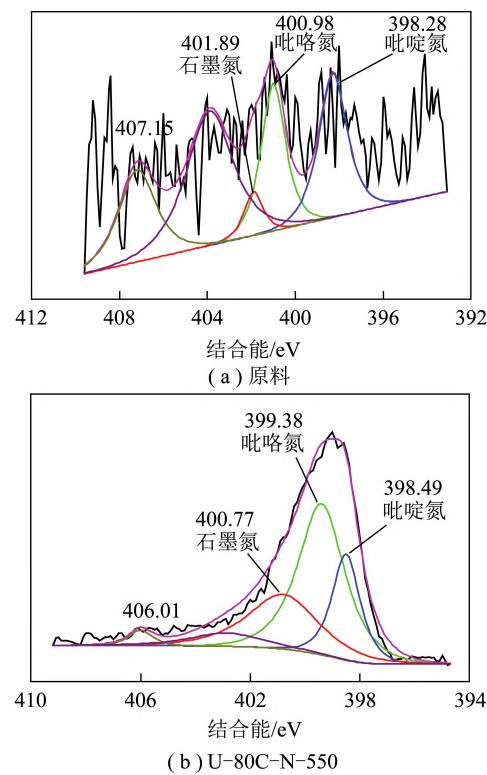
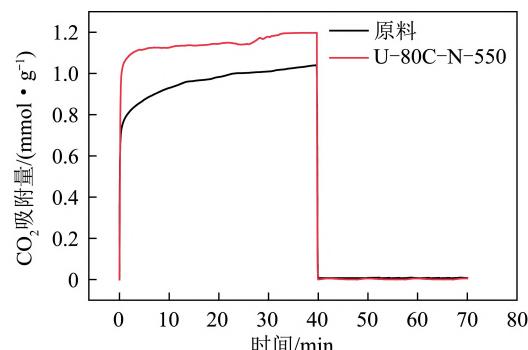


图2 原料和U-80C-N-550 N 1s能谱对比

Fig.2 Comparison of energy spectra of raw material and U-80C-N-550 N 1s

使用综合热重分析仪测试材料 CO_2 吸附量, 以材料质量变化测得吸附量。材料 CO_2 吸附量的TGA测试结果如图3所示。原料在200 °C下, CO_2 吸附量为1.040 mmol/g, 最优样品U-80C-N-550的 CO_2 吸附量可达1.197 mmol/g, 对 CO_2 吸附性能明显增强, 主要是由于样品表面氮官能团含量不同, 活性炭表面的N-5、N-6可作为活性位点捕获 CO_2 。

增强疏水性能可提升吸附剂在工业高湿气体中对 CO_2 的吸附选择性, 原料CTC-80活性炭产品与

图3 CO₂的吸附量对比Fig.3 Comparison of CO₂ adsorption capacity

氨基活性炭 U-80C-N-550 的水接触角如图 4 所示。可知 U-80C-N-550 石墨化程度增加, N-Q 的掺杂量和掺杂比例有利于提升材料的疏水性能, 接触角拓展到 132.3°, 明显大于原料。疏水性能提高有利于增强高湿度富氢气氛中 CO₂ 的吸附选择性。按照泉稷公司二次变换出口工业气体成分比例, 在 200 °C、101 325 Pa 高温高湿环境下, 开展富氮活性炭对水蒸气耐受性及其对 CO₂ 吸附性能测试, 测试结果如图 5 所示, 可知与原料 CTC-80 活性炭相比, 富氮活性炭对 CO₂ 的吸附性能明显较强, CO₂ 穿透时间延长; 对比不同条件合成的富氮活性炭, U-80C-N 系列吸附剂对应 CO₂ 穿透时间最长且突破斜率最低, 说明其在高湿环境中对 CO₂ 吸附性能最好。

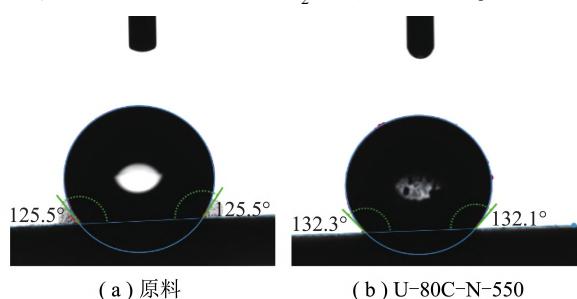
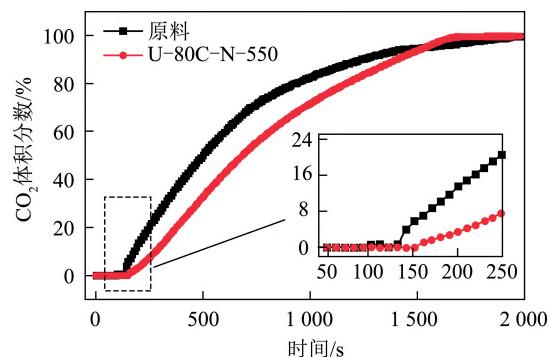


图4 原料和U-80C-N-550水接触角对比

Fig.4 Comparison of contact angles between raw material and U-80C-N-550

图5 CO₂穿透曲线Fig.5 CO₂ penetration curves

2.2 中温脱硫脱碳工序

装置最初设计时, 预计先脱硫再脱碳; 但现场试验发现实际来流原料气中含有 NH₃, 中试研究改变为中温下先脱除 NH₃ 和 H₂S, 再脱除碳。NH₃ 使用氨气报警仪检测, H₂S、O-Ar、N₂、CH₄ 使用气相色谱仪检测, CO 和 CO₂ 使用气相色谱仪和气体分析仪检测, H₂ 使用气体分析仪检测。

2.2.1 中温变压吸附脱硫脱氨

经测量, 原料气中 H₂S 体积分数为 $1\ 000 \times 10^{-6} \sim 2\ 000 \times 10^{-6}$, NH₃ 体积分数为 $500 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6}$ (随时间波动)。

首先验证了 NH₃ 突破时间, 设置粗脱过程脱硫脱氨周期为 T1 (逆放 1): 15 min, T2 (逆放 2): 5 min, T3(N₂ 清洗): 15 min, T4(N₂ 清洗+抽真空): 3 min, T5(终充): 35 min。在终充(T5)环节不同时间取样测试 NH₃ 及 H₂S 含量, 见表 4。可知终充 1 900 s 后, NH₃ 实现突破。终充结束后切换 B 塔进行脱硫脱氨, B 塔中终充 700 s 后取样测试 NH₃ 体积分数突增至 131×10^{-6} , 说明 NH₃ 在 B 塔终充实现突破的时间为 1~15 min。中试运行另一时间段采样测试的 NH₃ 及 H₂S 体积分数见表 5, 可知通过 AB 塔多次循环切换, 脱硫塔 A 终充剩余 200 s 时 NH₃ 为 0, 脱硫 B 塔终充全部为 0(NH₃)。证明多次循环后,

表4 NH₃及H₂S体积分数Table 4 Volume fraction of NH₃ and H₂S

项目	A 塔				切换	B 塔			切换	A 塔				切换		
	T5- 开始 100 s	T5- 700 s	T5- 1 300 s	T5- 1 900 s		B 塔 90 s	T4- 100 s	T5- 700 s	T5- 1 300 s	T5- 1 900 s	A 塔 前: 199 后: 12	T5- 0 s	T5- 700 s	T5- 1 300 s	T5- 1 900 s	B 塔 100 s
NH ₃ 体积分 数/ 10^{-6}	0	0	0	0	25	17	11	36	131	157	185	0	0	0	0	0
H ₂ S 体积分 数/ 10^{-6}	0	0	0	0	0	39	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

装置在可逆脱硫的同时,实现了可逆脱氨且自净。以多次采样结果为依据,考虑实际操作中压力释放

时间,最终确定脱硫时序为T1:16 min,T2:5 min,T3:17 min,T4:1 min,T5:36 min,半周期共75 min。

表5 另一时间段NH₃及H₂S体积分数Table 5 Volume fraction of NH₃ and H₂S in another time

项目	B塔				切换 A塔	A塔				切换 B塔	B塔				切换 A塔
	T5- 100 s	T5- 700 s	T5- 1 300 s	T5- 1 900 s		T5- 300 s	T5- 900 s	T5- 1 500 s	T5- 2 000 s		T5- 100 s	T5- 700 s	T5- 1 300 s	T5- 1 900 s	
NH ₃ 体 积分 数/ 10 ⁻⁶	19	102	143	149	前:167 后:0	36	131	157	185	前:199 后:12	0	0	0	0	前:0 后:0
H ₂ S 体 积分 数/ 10 ⁻⁶	0	0	0	0	39	0	0	0	0	前:639 后:1 022	0	0	0	0	前:0 后:0

2.2.2 中温变压吸附脱碳

实现可逆脱除NH₃和H₂S后,研究了原料气进入七塔中温变压吸附脱碳工序,脱除其中CO₂及CO。一个塔脱碳时序为T1:50 s,T2:50 s,T3:30 s,T4:25 s,共计155 s,全周期共1 086 s。中试某日,对原料气、产品H₂、顺放、逆放等典型点位采样测试各组分含量,精细组分采用色谱重复测量,H₂和CO₂用实时气体流量计测试(分析仪均为0~100%量程,中间值组分测量误差较大),结果见表6、7。顺放气

中H₂含量高,后期压缩后接至原料气以提升H₂收率;第1段脱硫逆放和第2段脱碳逆放均富含杂质气体,可考虑H₂S、特别是CO₂进一步富集与利用。2段后的产物气中,除N₂、Ar外各类杂质气体基本脱除,浓度处于色谱检测限下。

2.3 中试现场试验结果

2020年10月开始在泉稷现场开展中试试验。2022年初,该中试已经累计运行2 886 h,期间未更换吸附剂。

表6 各组分含量色谱仪测试结果

Table 6 Content of each component measured by chromatograph

项目	次数	CO ₂ 体积 分数/%	氧气-氩气合并峰 体积分数/%	N ₂ 体积 分数/%	CH ₄ 体积 分数/%	CO 体积 分数/%	H ₂ S 体积 分数/10 ⁻⁶
原料气	1	39.49	0.120	0.740	0.860	0.310	2 112
	2	38.67	0.120	0.760	0.860	0.170	2 112
顺放	1	2.811	0.142	6.092	1.177	0	0
	2	0.733	0.154	5.919	1.021	0	0
一段脱硫逆放	1	38.35	0.310	1.420	0.590	0.004	2 230
	2	38.37	0.120	0.710	1.720	0.690	1 354
二段脱碳逆放	1	93.45	0.230	2.220	0.940	0.060	0
	2	90.71	0.410	2.770	1.250	0.070	0
产品气	1	0.07	0.220	1.610	0	0	0
	2	0.05	0.270	1.650	0	0	0

表7 各组分含量分析仪测试结果

Table 7 Content of each component measured by analyzer

项目	H ₂ 体积 分数/%	CO 体积 分数/%	CO ₂ 体积 分数/%
原料气	48.0	0.5	33.2
顺放	91.7	1.3	3.5
一段脱硫逆放	45.6	0.4	33.6
二段脱碳逆放	2.5~7.0	0.2	54.8
产品气	99.8	0.1	0

2.3.1 H₂纯度计算结果

中试运行试验期间,对原料气和各工序出口气

体成分进行定时点检,包括原料气、脱硫气(精脱出口气或粗脱出口气)和产品气成分检测,确保各控制点组分符合设计值,各工序正常运行。其中,变压吸附脱硫工序出口气体中无NH₃且H₂S需小于10×10⁻⁶,中温变压吸附脱碳工序入口无H₂S检出。中试运行调试时,使用气袋采样并利用气体分析仪检测H₂体积分数,均在99.9%左右。中试正式运行期间,为进一步确认产品气H₂成分及其组分的准确性和可信度,现场采集产品气送至第三方检测,检测结果见表8。结果发现产品H₂中总烃体积分数0.66 μmol/mol,O₂体积分数<0.5 μmol/mol,He体积

分數 114 μmol/mol、Ar 体积分数 9.3 μmol/mol、N₂ 体
积分数 2 553 μmol/mol、CO₂ 体积分数 <0.3 μmol/mol、
CO 体积分数 <0.1 μmol/mol、H₂S 体积分数
<0.000 5 μmol/mol、卤素体积分数 <0.01 μmol/mol、

NH₃ 体积分数 <0.03 μmol/mol。扣除法计算得到 H₂
纯度为 99.987 5% (含有效气 N₂)，不仅满足合成氨，
且满足 GB/T 37244—2018《质子交换膜燃料电池汽
车用燃料 氢气》燃料电池用氢标准。

表 8 运行产品气检测结果

Table 8 Test result of product hydrogen

项目	检测结果/ (μmol · mol ⁻¹)	检出限/ (μmol · mol ⁻¹)	标准
总烃(按甲烷计)	0.66	0.5	GB/T 8984—2008《气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱》
O ₂	—	0.5	GB/T 6285—2016《气体中微量氧的测定 电化学法》
He	114	5	GB/T 27894.3—2011《天然气 在一定不确定度下用气相色谱法测定组分 第 3 部分:用两根填充柱测定氢、氦、氧、氮、二氧化碳和直至 C ₈ 的烃类》
Ar	9.3	0.5	GB/T 3634.2—2011《氢气 第 2 部分:纯氢、高纯氢和超纯氢》
N ₂	2 553	1.0	GB/T 3634.2—2011《氢气 第 2 部分:纯氢、高纯氢和超纯氢》
CO ₂	—	0.3	GB/T 8984—2008《气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱》
CO	—	0.1	GB/T 8984—2008《气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱》
总硫(按 H ₂ S 计)	—	0.000 5	GB/T 14678—1993《空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法》
NH ₃	—	0.03	HJ 533—2009《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》
总卤化物(按卤离子计)	0.11	0.01	HJ 27—1999《固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞分光光度法》

2.3.2 H₂回收率计算结果

现以 1 d 优化顺放时间后工况为例,2021-10-10 记录结果见表 9,平均每 4 h 采样测试 1 次,

取 1 d 中 5 次计算平均 H₂回收率为当天回收率,防止偶然性因素对结果的影响,可知 H₂收率超过 99%。

表 9 中试运行 H₂收率计算Table 9 H₂ yield calculation of pilot operation

时刻	原料气		顺放气		产品气		H ₂ 回收 率/%
	流量/ (m ³ · h ⁻¹)	H ₂ 体积 分数/%	流量/ (m ³ · h ⁻¹)	H ₂ 体积 分数/%	流量/ (m ³ · h ⁻¹)	H ₂ 体积 分数/%	
4:07	6 061	36.5	1 524	73.7	1 100	99.7	100±4
8:11	6 063	36.0	1 501	76.0	1 081	99.8	102±4
12:09	6 134	36.5	1 539	78.2	1 007	99.8	99±4
16:03	6 112	37.9	1 524	75.1	1 096	99.7	97±4
20:17	6 193	36.9	1 519	70.3	1 106	99.8	95±4

2.3.3 H₂回收率误差计算结果

计算 H₂回收率误差时,f₁、f₂、f₃、c₁、c₂ 和 c₃ 取平
均值分别为 1 078.0、1 521.4、6 112.6 m³/h (标况下)
和 0.998、0.747 和 0.367。孔板流量计误差为 1%,
气体分析仪误差为 2%,所以流量 f 误差为 1%,浓
度 c 误差为 2%。于是 Δf₁、Δf₂、Δf₃、Δc₁ 和 Δc₂ 分别
为 0.01f₁、0.01f₂、0.01f₃、0.02c₁ 和 0.02c₂。代入式
(2) 得到 H₂回收率误差为 ±4%。

2.3.4 中温变压吸附 H₂/CO₂ 分离能耗分析

中试装置 2021-08-26—2021-09-07 运行期间

(24 h 连续不间断运行)公用工程相关数据见表 10,
每 8 h 记录公用工程消耗数值,以此为核算依据,平
均每小时电耗 64.3 kWh;中压蒸汽 0.48 t;低压 N₂体
积分数为 149 m³ (标况下);仪表空气 33.5 m³ (标况
下)。

仅折算电耗,中试净化 H₂净化运行成本约为
0.051 kWh/m³ (主要为真空泵消耗),相比丰喜泉穆
厂内低温甲醇洗 H₂净化电耗 0.079 kWh/m³ (主要
为运输液相工质及冷量电耗)可以节约净化运行
成本约 35%。

表 10 中试公用工程能耗
Table 10 Utilities expenses of the pilot plant

日期	时刻	低压 NH ₃ 消耗量/m ³	仪表空气消耗量/m ³	蒸汽消耗量/t	电消耗量/kWh
2021-08-26	15:00	623	141	2	143
	23:00	1 167	236	4	342
2021-08-27	7:00	1 356	296	3	454
	15:00	1 456	260	4	417
2021-08-28	23:00	2 137	252	3	477
	7:00	1 567	260	3	465
2021-08-29	15:00	1 300	249	4	449
	23:00	1 373	248	4	454
2021-08-30	7:00	1 413	262	4	448
	15:00	1 186	230	3	444
2021-08-31	23:00	1 025	229	3	443
	7:00	1 635	246	4	490
2021-09-01	15:00	1 620	253	4	484
	23:00	1 126	268	3	483
2021-09-02	7:00	990	253	4	457
	15:00	1 033	266	3	505
2021-09-03	23:00	1 053	253	4	446
	7:00	1 025	258	4	484
2021-09-04	15:00	1 021	235	3	448
	23:00	982	252	4	494
2021-09-05	23:00	1 320	209	4	527
	7:00	899	238	4	478
2021-09-06	15:00	1 038	268	4	541
	23:00	1 213	254	4	430
2021-09-07	7:00	687	267	4	477
	15:00	876	150	2	478
2021-09-08	23:00	908	227	3	463
	7:00	904	239	4	475
2021-09-09	15:00	921	245	3	478
	23:00	954	237	4	478
2021-09-10	7:00	759	285	4	488
	15:00	821	263	4	531
2021-09-11	23:00	724	238	3	452
	7:00	798	290	4	489
2021-09-12	15:00	648	259	3	463
	23:00	292	167	3	409
12 d 总耗		39 428	8 854	127	16 972
平均每日消耗		3 584.36	804.909	11.545 5	1 542.91
平均每小时消耗		149.35	33.54	0.48	64.29

3 结 论

1) 开发并合成了新型富氮活性炭吸附剂, 通过表面氮官能团改性, 所合成的 U-80C-N-550 在 200 ℃下 CO₂吸附量可达 1.197 mmol/g, 并实现了高水蒸气含量下 CO₂的选择脱除。

2) 提出了 N₂充洗、N₂清洗等新工艺, 提升中温变压吸附净化段 H₂收率至 99%。以丰喜泉稷煤制变换气为侧线原料气, 搭建了原料气处理量 5 000 m³/h(标况下)的中温变压吸附 H₂/CO₂分离中试试验装置, 实现了煤制气的 H₂净化连续示范, 累计运行时间超 2 800 h。经第三方检测, 通过中温

变压吸附中试,H₂纯度达99.987 5%,主要CO₂、CO、H₂S、NH₃等杂质残留均满足燃料电池氢气对杂质要求。

3)依据中试12 d连续运行结果,其制氢电耗比已有低温甲醇洗低35%,净化精度和收率均优于现有低温甲醇洗,验证了中温干法净化技术的工业可行性和经济性。

4)本技术拓宽了能源化工领域传统气体净化温度区间,使净化运行温区更贴近原料气制取温度(如煤气化、水气变换、碳氢燃料重整等),可改善净化工段冷热病、简化净化工艺流程、降低净化设备投资成本、节省净化运行成本。此外,中温变压吸附技术可定向脱除H₂中碳、硫、氮等杂质,为燃料电池级H₂净化提供新方案。中温变压吸附气体净化技术对煤化工富氢气体净化工艺革新及燃料H₂规模净化技术的发展具有重要意义。

参考文献(References):

- [1] NIKOLAIDIS P,POULLIKAS A. A comparative overview of hydrogen production processes [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2017,67:597–611.
- [2] 孙津生,李燕. 低温甲醇洗工艺流程模拟:甲醇洗涤塔的模拟[J]. 甘肃科学学报,2007,19(2):50–53.
SUN Jinsheng, LI Yan, Simulation of low temperature methanol washing process; Simulation of methanol scrubber tower[J]. Gansu Scientific Bulletin,2007,19 (2):50–53.
- [3] QUINTELLA C M,HATIMONDI S A,MUSSE A P S,et al. CO₂ capture technologies: An overview with technology assessment based on patents and articles [J]. Energy Procedia, 2011, 4: 2050–2057.
- [4] 朱兆友,李鑫,徐东芳,等. 低温甲醇洗中变换气脱硫脱碳过程的模拟优化[J]. 能源化工,2015,36(6):20–27.
ZHU Zhaoyou, LI Xin, XU Dongfang, et al. Simulation and optimization of desulphurization and decarbonization process of conversion gas in low temperature methanol washing [J]. Energy Chemical Industry,2015,36(6):20–27.
- [5] 葛志颖. 煤基18/30装置变换气脱硫脱碳工艺技术的选择[J]. 气体净化,2009,9(2):13–16.
GE Zhiying. Selection of conversion gas desulfurization and decarbonization technology for coal-based 18/30 plant [J]. Gas Purification,2009,9(2):13–16.
- [6] 李志娟. 活性MDEA溶液脱碳技术与变压吸附脱碳技术的比较[J]. 新疆化工,2003,3(3):10–14.
LI Zhijuan. Comparison of active MDEA solution decarburization technology and pressure swing adsorption decarburization technology [J]. Xinjiang Chemical Industry,2003,3(3):10–14.
- [7] 管英富,武立新. 常温高效变压吸附提纯一氧化碳新技术[J]. 天然气化工:C1化学与化工,2007,32(1):61–63.
- GUAN Yingfu, WU Lixin. New technology for purification of carbon monoxide by high efficiency pressure swing adsorption at normal temperature [J]. Natural Gas Chemical Industry: C1 Chemistry & Chemical Engineering,2007,32(1):61–63.
- [8] JANSEN D,GAZZANI M,MANZOLINI G,et al. Pre-combustion CO₂ capture[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 40: 167–187.
- [9] CARVILL B T, HUFTON J R, ANAND M, et al. Sorption-enhanced reaction process [J]. AIChE Journal, 1996, 10: 2762–2772.
- [10] HUFTON J R, MAYORGA S,SIRCAR S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production[J]. AIChE Journal,1999, 45(2):248–256.
- [11] ALPTEKIN G O,JAYARAMAN A, DIETZ S, et al. A low cost, high capacity regenerable sorbent for pre-combustion CO₂ capture [R]. Wheat Ridge:TDA Research Inc.,2012.
- [12] LIU Z, GREEN W H. Experimental investigation of sorbent for warm CO₂ capture by pressure swing adsorption [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2013,52(28):9665–9673.
- [13] MEIXNER D L,ARTHUR D A,GEORGE S M . Kinetics of desorption, adsorption, and surface diffusion of CO₂ on MgO(100) [J]. Surface Science,1992,261(3):141–154.
- [14] BHAGIYALAKSHMI M,JI Y L,JANG H T. Synthesis of mesoporous magnesium oxide: Its application to CO₂ chemisorption [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4 (1):51–56.
- [15] GAO W,ZHOU T,GAO Y,et al. Molten salts-modified MgO-based adsorbents for intermediate-temperature CO₂ capture: A review[J]. Journal of Energy Chemistry,2017,3(26):830–838.
- [16] STEPHANE W,PAUL D C,WIM G H,et al. In situ XRD detection of reversible dawsonite formation on alkali promoted alumina: A cheap sorbent for CO₂ capture[J]. European Journal of Inorganic Chemistry,2010,2010(17):2461–2464.
- [17] BOON J,COBDEN P D,VAN DIJK H A J,et al. High-temperature pressure swing adsorption cycle design for sorption-enhanced water-gas shift [J]. Chemical Engineering Science,2015, 122: 219–231.
- [18] LI S,HAO P,ZHU X,et al. On-site demonstration of a two-stage deep desulfurization and decarbonization pressure and temperature swing adsorption unit at elevated temperature for hydrogen production[J]. Adsorption,2019,25:1683–1693.
- [19] MANMUANPOM N,THUBSUANG U,DUBAS S T, et al. Enhanced CO₂ capturing over ultra-microporous carbon with nitrogen-active species prepared using one-step carbonization of polybenzoxazine for a sustainable environment[J]. Journal of Environmental Management,2018,223:779–786.
- [20] LI L,QUINLIVAN P A,KNAPPE D R U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution [J]. Carbon, 2002,40(12):2085–2100.