

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:煤制合成气净化工段位于水气变换后,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 充洗和低压 N₂ 清洗 2 个新变压吸附步骤,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 decarburization. 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 carburization 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 ETPSA, 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(2022ZFH04)

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 10⁶ Pa 和 200 ℃时 CO₂吸附量为 1.3 mmol/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 800 m³/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 0.2 kg/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 CO_2 及少量 CO 、 H_2S 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($150\text{ }^\circ\text{C}$),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 CO_2

及 H_2S 分离得到高纯度 H_2 。

1.2.2 工艺流程

中温变压吸附 H_2/CO_2 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 H_2 。煤制合成气二次变换后气体组分约为 40% H_2 , 30% CO_2 , 30% 水蒸气, $1\ 000\times 10^{-6}$ H_2S , 少量 CO 、 CH_4 、 N_2 ; 考虑到煤制气成分复杂,原料气中还有微量 NH_3 、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 H_2 进行净化和提纯。装置的净化和提纯工艺流程如图 1 所示。

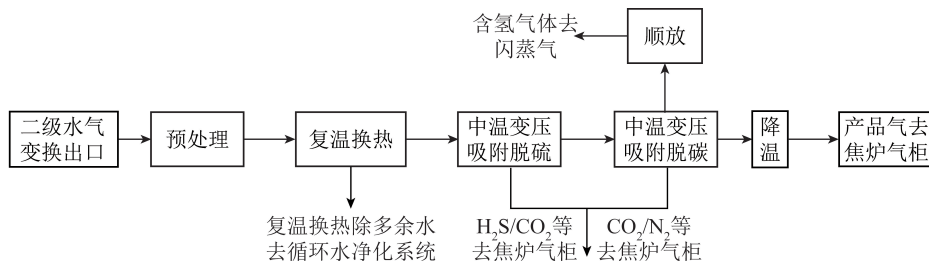


图 1 中温变压吸附 H_2/CO_2 分离中试流程

Fig.1 Flow chart of ET-PSA H_2/CO_2 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 $178\text{ }^\circ\text{C}$ 。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 O_2 。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 H_2S 与微量 NH_3 , 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。 CO_2 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 H_2O 反应进一步生成 H_2 , 最终产品 H_2 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 CO_2 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 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下运行;据小试结果^[18],中温变压吸附工艺步序引入 N_2 充洗、顺充和低压 N_2 清洗、

真空等步序提升 H_2 收率及纯度。中温变压吸附脱硫工序可实现可逆脱除 H_2S , 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,精脱硫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 H_2S 和 NH_3 , 精脱硫进一步除去在粗脱硫中未除去的 H_2S 气体,确保进入脱碳工序气体中无 H_2S 和 NH_3 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 H_2S 后,原料气进入七塔中温变压吸附脱碳工序,脱除其中 CO_2 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

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:

$$c(\text{H}_2 + \text{N}_2) = 100 - \sum c_i, \quad (1)$$

式中, $c(\text{H}_2+\text{N}_2)$ 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

$$y = \frac{F_{\text{out}}c_{\text{out}}(\text{H}_2)}{F_{\text{in}}c_{\text{in}}(\text{H}_2)} \quad (2)$$

其中, F_{in} 为进入系统气体的流量, 即原料气流量, m^3/h ; $c_{\text{in}}(\text{H}_2)$ 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 ; $c_{\text{out}}(\text{H}_2)$ 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

$$y = \frac{F_{\text{p}}c_{\text{p}}(\text{H}_2) + F_{\text{CD}}c_{\text{CD}}(\text{H}_2)}{F_{\text{in}}c_{\text{in}}(\text{H}_2)} \quad (3)$$

式中, F_{p} 为进入系统气体的流量, 即产品气流量, m^3/h ; $c_{\text{p}}(\text{H}_2)$ 为产品气 H_2 体积分数, %; F_{CD} 为顺放气流量, m^3/h ; $c_{\text{CD}}(\text{H}_2)$ 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
$m = n_1 + n_2$	$\Delta m = \pm (\Delta n_1 + \Delta n_2)$
$m = n_1 n_2$	$\Delta m = \pm (n_1 \Delta n_2 + n_2 \Delta n_1)$
$m = \frac{n_1}{n_2}$	$\Delta m = m E_r(m)$, $E_r(m) = \pm \left(\left \frac{\Delta n_1}{n_1} \right + \left \frac{\Delta n_2}{n_2} \right \right)$

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氧基官能团, 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。

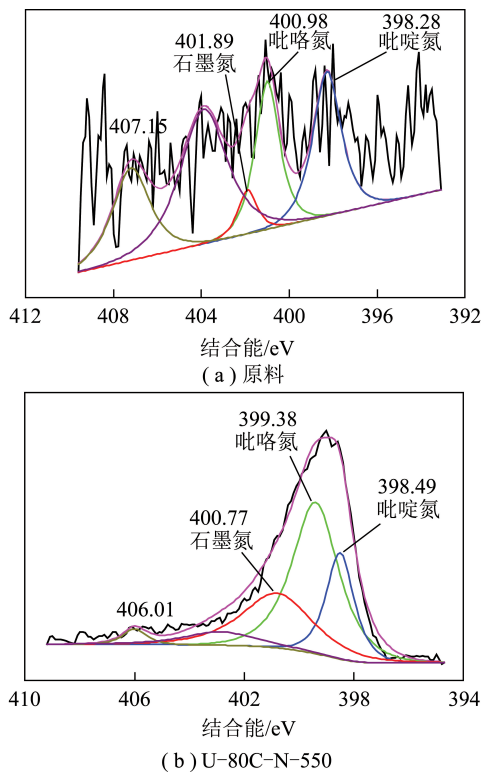
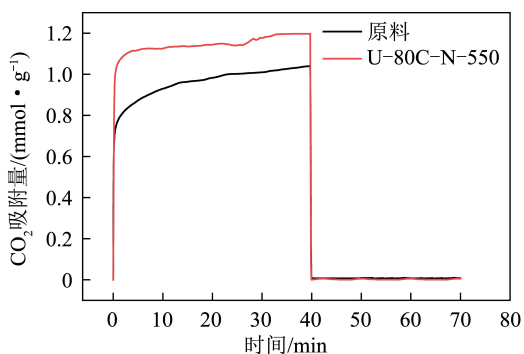


图2 原料和 U-80C-N-550 N 1s 能谱对比

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 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 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。

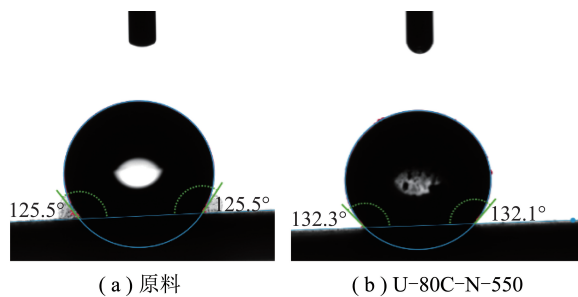
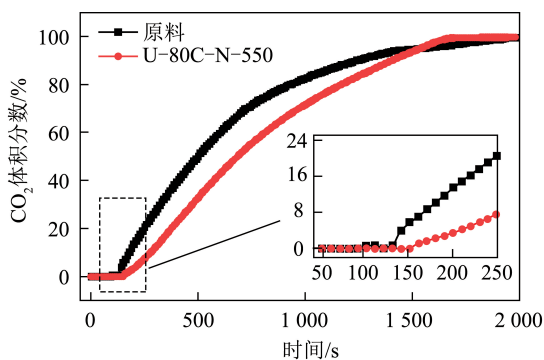


图4 原料和 U-80C-N-550 水接触角对比

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 × 10⁻⁶ ~ 2 000 × 10⁻⁶, NH₃ 体积分数为 500 × 10⁻⁶ ~ 800 × 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	B 塔					切换 A 塔	A 塔				切换 B 塔
	开始	T5- 100 s	T5- 700 s	T5- 1 300 s	T5- 1 900 s		T4- 90 s	T5- 100 s	T5- 700 s	T5- 1 300 s	T5- 1 900 s		T5- 100 s	T5- 700 s	T5- 1 300 s	T5- 1 900 s	
NH ₃ 体积分数/ 10 ⁻⁶	0	0	0	0	25	17	11	36	131	157	185	前:199 后:12	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	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 段后的产品气中,除 N₂、Ar₂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

分数 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、氮、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、甲硫醚和二甲基硫的测定 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, f_1 、 f_2 、 f_3 、 c_1 、 c_2 和 c_3 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 Δf_1 、 Δf_2 、 Δf_3 、 Δc_1 和 Δc_2 分别为 0.01 f_1 、0.01 f_2 、0.01 f_3 、0.02 c_1 和 0.02 c_2 。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
	23:00	2 137	252	3	477
2021-08-28	7:00	1 567	260	3	465
	15:00	1 300	249	4	449
	23:00	1 373	248	4	454
2021-08-29	7:00	1 413	262	4	448
	15:00	1 186	230	3	444
	23:00	1 025	229	3	443
2021-08-30	7:00	1 635	246	4	490
	15:00	1 620	253	4	484
	23:00	1 126	268	3	483
2021-08-31	7:00	990	253	4	457
	15:00	1 033	266	3	505
	23:00	1 053	253	4	446
2021-09-01	7:00	1 025	258	4	484
	15:00	1 021	235	3	448
	23:00	982	252	4	494
2021-09-02	23:00	1 320	209	4	527
2021-09-03	7:00	899	238	4	478
	15:00	1 038	268	4	541
	23:00	1 213	254	4	430
2021-09-04	7:00	687	267	4	477
	15:00	876	150	2	478
	23:00	908	227	3	463
2021-09-05	7:00	904	239	4	475
	15:00	921	245	3	478
	23:00	954	237	4	478
2021-09-06	7:00	759	285	4	488
	15:00	821	263	4	531
	23:00	724	238	3	452
2021-09-07	7:00	798	290	4	489
	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工段 H₂收率至 99%。以丰喜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及经济性。

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、氨等杂质, 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, POULLIKKAS 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: 甲醇洗涤塔的模式[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 decarbonization technology and pressure swing adsorption decarbonization 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] BHAGYALAKSHMI 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, THUSBUANG 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.