

工艺与设备

以二氧化碳和焦为原料生产低氢、低氮一氧化碳

叶定静

(上海吴泾化工设计院, 上海 200241)

摘要:介绍了在没有 O₂ 的条件下,以 CO₂ 和焦为原料,用固定床造气炉生产低 H₂、低 N₂ 的 CO 的方法和气体净化的工艺过程;同时也介绍了在生产过程中如何控制高浓度 CO 泄漏的方法。用该方法生产的 CO 体积分数能达 97%,且过程能耗低,生产规模灵活,生产成本低,可满足 CO 用于羰基合成的要求。

关键词:一氧化碳;二氧化碳;固定床造气炉;生产

中图分类号:TD711.41

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)08-0048-04

Preparation of CO with low concentration of H₂, N₂ from CO₂ and coke

YE Ding-jing

(Shanghai Wujing Chemical Design Institute, Shanghai 200241, China)

Abstract: The preparation technology for CO with low concentration of H₂, N₂ from CO₂ and coke by fixed bed gasifier is introduced, the process for CO purification, as well as the methods to control leakage of CO with high concentration in the plant is introduced synchronously, and the purity of CO thus produced is about 97 v% by this technology. The consumption of energy of the new process is less, the production capacity is flexible and the cost is lower, the specification of CO can meet the preparation requirement for the carbonylation.

Key words: carbon monoxide; carbon dioxide; fixed bed gasifier; production

目前,工业化生产高纯度 CO 采用的方法大致可分为 2 类。第 1 类是用水蒸气或水和 O₂ 转化焦、煤、天然气、石油等。由于生产用了水蒸气或者水,而且煤、天然气、石油中都含氢,所以在制得 CO 的同时还得到大量 H₂。在 CO 的提纯过程中,除了要能将 CO 与 H₂ 分离的装置以外,还必须要有类似氨、甲醇等能平衡 H₂ 的联产装置,有的还要配备空分装置,可见这一类生产方法需要较大的综合投资。第 2 类是用 O₂ 或者 O₂ 和 CO₂ 气化焦,这类生产方法得到的炉气,通常除含有 CO 和 CO₂ 以外,其他杂质较少,只需净化就可获得高纯度 CO,需要的投资相对要少,但生产过程要用到 O₂,为此也需要配备空分装置。

本文要介绍的是一种通过单一的 CO₂ 和焦来制备 CO 的新方法。上海吴泾化工有限公司研究人员用此方法,以冶金焦为原料,在直径 2 m 的固定床煤气炉进行试验,试验一次成功,且操作稳定,同生产水煤气或者半水煤气过程没有明显的区别。试验结果与理论计算值也较接近,纯 CO 生产能力大于

1 200 m³/h,炉气中各成分体积分数:φ(CO) > 55%、φ(H₂) < 0.8%、φ(N₂) < 1.3%,生产 1 m³ 纯 CO 焦耗量为 0.85 kg,同时可产 2 kg 蒸汽。

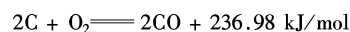
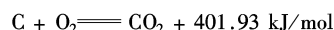
1 制气

1.1 用 CO₂ 制造 CO 的制气流程

焦周期性地加入造气炉。为平衡热量,制气过程分为 5 个阶段进行:空气吹气阶段、CO₂ 吹净阶段、CO₂ 上吹制气阶段、CO₂ 下吹制气阶段和二上吹阶段。

(1) 空气吹气阶段

从鼓风机送来的常温空气,从造气炉底部进入,空气中 O₂ 与燃料中的 C 发生反应:



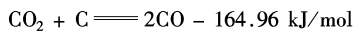
反应放出大量的热,炉温迅速上升到 1 000℃ 以上,反应产生的 CO、CO₂ 及未参加反应的部分 O₂、N₂ 等吹风从炉顶出来,送到热回收装置。

(2) CO₂ 吹净阶段

在上吹制气阶段前,先用 CO₂ 将吹风阶段余留在造气炉内含有 O₂、N₂ 的吹风风从炉膛内置换掉。

(3) CO₂ 上吹制气阶段

CO₂ 吹净过程结束后,造气炉内的温度还是很高,此时用 CO₂ 从造气炉底部进入,在高温下发生反应:



CO₂ 与 C 反应生成 CO,反应吸热,炉内温度逐渐降低,且温度在造气炉反应区内呈上高下低趋势分布,当温度降到一定值时,停止 CO₂ 进料,改为下吹制气。

(4) CO₂ 下吹制气阶段

过程与上吹制气过程类似,随着反应进行,造气炉内温度进一步降低,炉气出口 CO₂ 浓度不断增加,达到一定数值后,停止下吹过程,改为二上吹过程。

(5) 二上吹阶段

用 CO₂ 吹扫炉膛下部,防止下一循环空气吹入时在炉膛下部形成爆炸性混合气。循环结束,重新进入空气吹气阶段,上吹制气及下吹制气过程产生的炉气,其 CO 的平均体积分数可达 60% 以上(由于炉气还回收了部分二上吹所生产的低浓度的 CO,所以炉气的 CO 浓度低于上下吹过程时的平均值)。

1.2 用 CO₂ 制造 CO 的化学平衡及反应速度

(1) CO₂ 与焦反应还原为 CO 的化学平衡

CO₂ 与焦反应还原为 CO 的化学平衡浓度,很容易从各种资料上查到。图 1 为 CO₂ 与 CO 平衡组成与温度的关系,平衡浓度随温度的变化有很大的差别,反应达到平衡时,如温度降低,则 CO 含量低,CO₂ 含量升高;如温度升高,则 CO 含量高,CO₂ 含量降低。

(上接第 47 页)

参考文献

- [1] Busca G, Pitarino C. Technologies for the abatement of sulphide compounds from gaseous streams: A comparative overview [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2003, 16: 363 - 371.
- [2] Khanal S K, Huang J C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater [J]. Water Research, 2003, 37: 2053 - 2062.
- [3] Lee J H, Son H J. H₂S removal with an immobilized cell hybrid reactor [J]. Process Biochemistry, 2005, 40: 2197 - 2203.
- [4] Oyarzún P, Arancibia F, Canales C, et al. Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioeparus* [J]. Process Biochemistry, 2003, 39: 165 - 170.
- [5] Shinabe K, Oketani S, Ochi T, et al. Characteristics of hydrogen sulfide

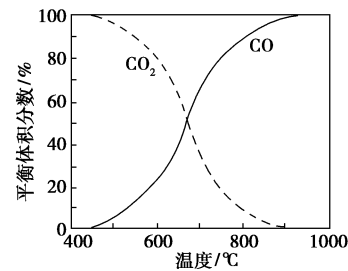


图 1 CO₂ 与 CO 平衡组成与温度关系

(2) CO₂ 与焦反应还原为 CO 的反应速度

图 2 表示了 CO₂ 与焦反应还原为 CO 的反应速度与温度的关系。温度高则反应速度快,温度低则反应慢,但是实际的反应速度还与焦的化学活性、粒度、灰分等因素密切相关。

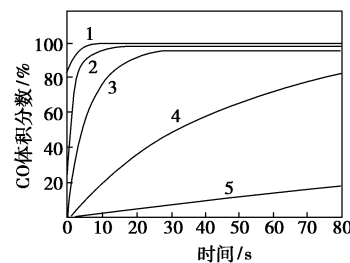


图 2 CO₂ 还原反应速度与温度关系

1.3 工艺关键部分

由以上的叙述可见,该过程类似固定层煤气炉生产水煤气或者半水煤气的工艺,只是把水蒸气换成了 CO₂,但是为了降低精制装置的投资及操作费用,要尽可能降低炉气中 N₂、H₂ 等分离成本高的组分。例如 CO 是用于羰基合成,那么炉气中的 N₂、H₂ 体积分数分别控制在 1% 左右,才能用简单的净化方法低成本得到体积分数在 97% 以上的 CO。为此要对造气炉的进出口管道进行改进,同时由于炉气

removal by *Thiobacillus thiooxidans* K51 isolated from a carrier-packed biological deodorization system [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1995, 80(6): 592 - 598.

- [6] Cho K S, Ryu H W, Lee N Y. Biological deodorization of hydrogen sulfide using porous lava as a carrier of *Thiobacillus thiooxidans* [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2000, 90(1): 25 - 31.
- [7] Cho K S, Hirai M, Shoda M. Degradation of Hydrogen sulfide by *Xanthomonas* sp. DY44 isolated from peat [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1992, 58(4): 1183 - 1189.
- [8] 肖亚中, 张书祥, 胡乔彦, 等. 壳聚糖固定化真菌漆酶及其用于处理酚类污染物的研究 [J]. 微生物学报, 2003, 43(2): 246 - 250.
- [9] 栾兴社, 王桂宏, 黄俊, 等. 链霉菌 LD048 硫化物氧化酶的催化机理及酶学特征 [J]. 现代化工, 2006, 27(S₂): 88 - 91.
- [10] 栾兴社, 于伟正, 王桂宏, 等. 硫化物氧化兼性自养链霉菌 LD48 培养的影响因素研究 [J]. 化工科技, 2004, 12(5): 14 - 17. ■

中 CO 浓度高于水煤气或者半水煤气的 CO, 就要对加焦口及卸灰口的密封进行改进。

1.3.1 进出口管道的设计

(1) 为降低炉气中 N_2 、 H_2 的含量, 进出口管道的设计有 2 个关键点: ① 要减少各种切换阀的泄漏量, 特别是空气不能漏入炉气, 所以空气阀一定要安装 2 只, 同时开或同时关, 并在 2 阀之间的短管上安装一放空阀, 开关状态与空气阀相反(见图 3)。CO₂ 三通阀的密封, 要改用密封好的软材料。炉气三通阀可改为快速水封阀。② 为了便于置换炉膛及与炉膛相连的空间中的吹风气, 炉膛及与炉膛相连的容积要尽可能减小。即图 3 中所示的三通 1 和三通 2 的位置尽可能靠近造气炉, 这样可方便置换吹风气。

造气炉流程及各循环阶段的阀门开、关状态见图 3 及表 1。

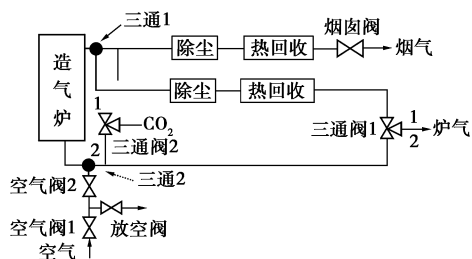


图 3 造气炉流程示意图

表 1 各循环阶段的阀门开、关状态

	空气阀			三通阀 1		三通阀 2		烟囱阀
	空气阀 1	空气阀 2	放空阀	1	2	1	2	
吹风阶段	开	开	关	关	关	关	关	开
吹净阶段	关	关	开	关	关	关	开	开
上吹制气阶段	关	关	开	开	关	关	开	关
下吹制气阶段	关	关	开	关	开	开	关	关
二上吹阶段	关	关	开	开	关	关	开	关

(2) 炉气中 N_2 含量的估算。设自三通 2 经造气炉到三通 1 的总容积为 16 m³, 其中焦体积为 8 m³, 剩余的空间容积也是 8 m³, 吹净置换掉 1/2, 即炉内还剩有 4 m³ 含有体积分数 75% N_2 的吹风气, 这部分气体的温度应在 700℃ 左右, 如换算成体积, 则有 0.841 m³。

显然, 这是每次循环留在炉气中的 N_2 , 而直径 2 m 的造气炉, 每次循环生产的炉气约为 100 m³, 所以炉气中 N_2 的体积分数小于 1%。

1.3.2 加焦口及卸灰口的密封设计

由于 CO 无色无味, 所以生产高浓度的 CO 时要特别注意监测、控制系统的泄漏情况, 生产场所须安装自动探测器。分析造气炉的结构, 可发现有 2 处

易泄漏的地方: 造气炉的卸灰盖和造气炉加焦口。

(1) 造气炉的卸灰密封盖

通常卸灰时造气炉处于停产状态, 所以只要灰盖复位后密封不漏即可, 但是由于卸灰过程中, 密封填料易损坏, 导致灰盖密封泄漏, 可在每次卸灰时都更换检查密封垫, 以减少泄漏量。

密封垫装卸示意图见图 4, 密封垫用挂钩固定在密封盖上, 由于用挂钩定位, 装拆非常快捷, 所以可在每次卸灰后快速更换密封垫, 这样能确保卸灰密封盖的密封。换下的密封垫进行检查修复, 供下次更换备用。

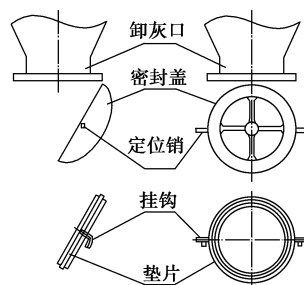


图 4 密封垫装卸示意图

密封垫的结构如图 5 所示, 密封垫由内、外金属圈及填料和固定销组成, 并在外金属圈上装上挂钩。但是, 由于密封垫要有互换性, 所以要用简单的模具加工, 使每件密封垫的尺寸保持一致。

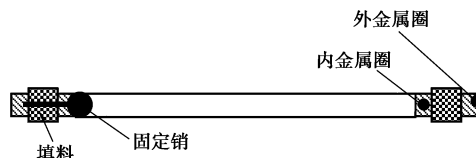


图 5 密封垫结构示意图

(2) 造气炉加焦口的密封

造气炉的加焦是周期性的, 加焦装置的基本结构见图 6, 加焦时炉盖关闭, 焦仓盖开启, 停止加焦时焦仓盖关闭, 炉盖开启。为了防止含 CO 的炉气泄漏, 可向焦仓通入一定量的 CO₂, 但是在加焦时, 焦仓盖已开启, 由于炉盖密封不严, 往往会造成含有 CO 的炉气泄漏, 所以要在炉盖密封面的下方增设

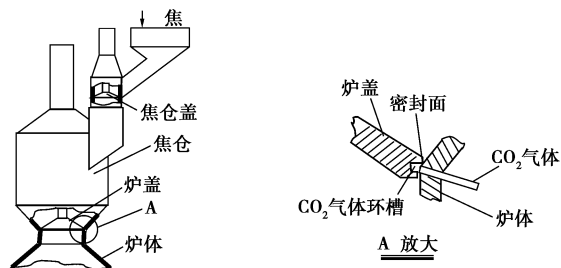


图 6 加焦装置示意图

环槽,通入外来的 CO₂,这样可采用 CO₂ 环形密封的方法,把 CO 的泄漏量控制在最小范围。

2 气体净化

炉气主要含有 CO、CO₂、H₂、N₂、O₂ 及硫化物。对于不同的用途,对 CO 纯度的要求不一样,同样的

纯度要求,也可用不同的提纯工艺来实现。下面叙述的 CO 净化方法,是参考羰基合成对 CO 纯度的要求而设计的。

2.1 流程描述

流程示意图见图 7。炉气首先经除尘冷却,再由鼓风机增压至脱硫工段 1。

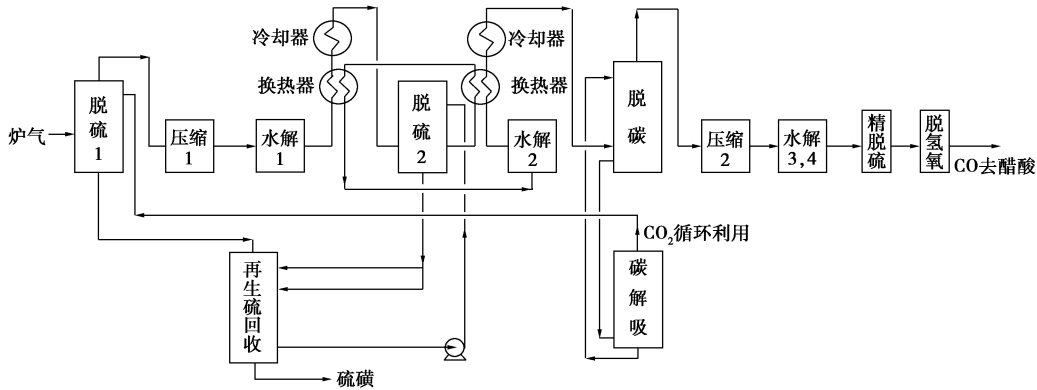


图 7 参考工艺流程图

(1)脱硫工段 1。在脱硫工段 1,炉气在常压条件下进行脱硫,考虑到硫回收方便,脱硫剂采用改良的 A.D.A。从常压 A.D.A 脱硫塔顶部出来的炉气,不但脱除了部分硫化物,而且炉气又经过了一次洗涤,这有利于压缩机的长周期运行。

(2)压缩工段 1。经脱硫后的炉气用压缩机加压。是一次加压到羰基合成需要的压力,还是分二次压缩,要分析脱碳的能耗,这里选用二次压缩,先把压力增至 2.5 MPa,

(3)有机硫水解。炉气中所含的硫化物主要以有机硫的形式存在,为了便于硫脱除及回收,流程选用有机硫水解的工艺,把有机硫转化为无机硫,有利于被 A.D.A 溶液吸收。

(4)脱硫工段 2。加压 A.D.A 脱硫是脱硫的主要过程,90% 以上的硫化物通过加压 A.D.A 工艺脱除,并在 A.D.A 再生回收塔回收硫磺。

(5)脱碳工段。炉气经水解脱硫后,进入脱碳系统,脱碳的方法有很多,这里采用乙二醇二甲醚溶液脱碳,该溶液不但能脱除炉气中的 CO₂,而且也能脱除炉气中 H₂S、COS 等其他酸性气体。炉气经脱碳后,CO 体积分数在 97% 左右。吸收液从底部离开进入解吸塔,解吸得到的 CO₂ 带有极少量的 H₂S、COS 等酸性气体,这部分气体在 CO₂ 原料气循环利用时回到 A.D.A 脱硫塔脱除。

(6)压缩工段 2。经脱碳后的 CO 中 CO₂ 的含量已达到羰基合成的要求,在脱除少量 O₂、H₂、N₂ 及微量的硫化物之前,按要求进行第二步压缩,使压力达

到 3.5 MPa。

(7)固体精脱 S 工段。为确保 CO 中的 S 含量低于羰基合成控制的量,需进一步的水解,并用固体脱硫剂脱除微量的硫化物,使总 S 质量浓度低于 0.1 mg/L。

(8)脱氢、脱氧工段。羰基合成要求 CO 中 O₂ 的含量小于一定的值。可选用催化剂的作用下,使 H₂ 与 O₂ 反应,达到脱 O₂ 的目的。

经以上多步净化,就可得到体积分数 > 97%、其他杂质控制在羰基合成要求范围内的 CO。以上流程净化过程中,S 以硫磺的形式回收,CO₂ 循环利用,所以整个工艺在正常情况下,应是无排放的清洁工艺。

2.2 有关压缩机及鼓风机的动密封

净化过程要用炉气鼓风机及压缩机,如要控制它们的动密封不发生泄漏有一定的困难,可采用在易泄漏处增加抽气的方法,高空排放,以保证操作场所的安全。图 8 为抽气方法的示意图,在动密封外安装抽气罩,并与抽气风机连通,抽气罩与轴及密封

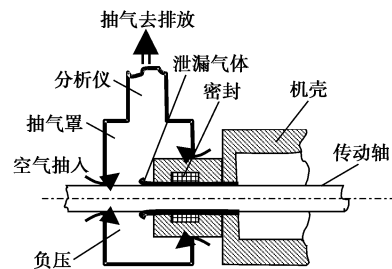


图 8 抽气方法的示意图

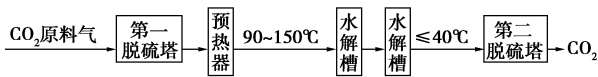


图1 CO₂气脱硫工艺流程

工艺条件:CO₂气量为8 000~10 000 m³/h,体积分数大于98%,O₂体积分数为0.5%,H₂S质量浓度为100~800 mg/m³,COS质量浓度为1~20 mg/m³,压力1.0 MPa,温度≤45℃。

1.2 侧线试验位置选择

为简化工艺流程,降低脱硫成本,以及更全面地考察SQ105的脱COS性能,经与齐鲁第一化肥厂协商,SQ105精脱硫剂侧线试验进口位置选在第一脱硫槽出口处,侧线试验位置示意图见图2。

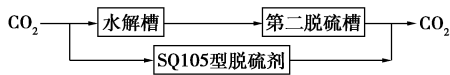


图2 CO₂侧线试验位置示意图

SQ105的操作条件:温度35~70℃,压力1.0 MPa,气流量0.4 m³/h,空速为800 h⁻¹,催化剂装量为500 mL。工业水解催化剂的操作条件:温度90~150℃,压力1.0 MPa,气量10 000 m³/h,空速为720 h⁻¹。脱硫剂的操作条件:温度40℃,压力1.0 MPa,气流量10 000 m³/h,空速为208 h⁻¹;经第一脱硫槽后CO₂气中的硫主要为COS,于2006年4月28日取样分析,H₂S含量为零,COS质量浓度为180 mg/m³。

1.3 工业侧线试验

工业侧线试验在淄博第一化肥厂尿素车间进行的同时,与主反应器中水解-脱硫剂做对比。由脱硫槽出口引出原料气,首先进入水分离器,然后进入脱硫反应器。脱硫后原料气由减压器减压,经湿式流量计计量后放空。

反应器采用热水预热,内径为Φ50 mm的不锈钢管,脱硫剂(原粒度)装填量为500 mL,床层高度为255 mm。工业侧线试验工艺流程图如图3所示。

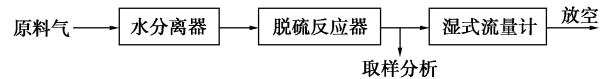


图3 工业侧线试验工艺流程图

分析方法:CO₂气中COS、H₂S和脱硫后气体中COS、H₂S采用WLSP-852微量硫分析仪测定。卸出的废脱硫剂硫容采用燃烧-中和法测定^[2]。

2 试验结果与讨论

2.1 稳定性试验

脱硫剂的稳定性关系到它能否用于工业生产。稳定性好,则脱硫效果好,脱硫剂硫容大,则可以延长催化剂的使用周期及寿命,同时将大大降低操作费用。在压力为1.0 MPa、温度33~72℃、空速800~2 000 h⁻¹的条件下,考察了SQ105的稳定性,并与同期运行的水解-脱硫剂的性能进行对比,试验结果见表1。

表1 SQ105脱硫试验结果

累计时间/h	温度/℃	各成分质量浓度/mg·m ⁻³					
		入口		侧线出口		工业水解-脱硫剂工艺出口	
		COS	H ₂ S	COS	H ₂ S	COS	H ₂ S
24	53	7.40	0.00	0	0	0.00	0
72	33	2.00	0.00	0	0	0.18	0
144	38	18.70	0.00	0	0	0.08	0
192	48	8.50	0.00	0	0	0.03	0
288	56	4.75	0.00	0	0	0.00	0
384	40	6.55	1.60	0	0	0.00	0
408	52	18.40	111.90	0	0	0.84	0
504	47	13.90	207.50	0	0	1.79	0
528	44	9.60	445.00	0	0	1.43	0
576	50	11.63	750.00	0	0	1.05	0
744	38	1.53	1.90	0	0	0.11	0
840	58	4.79	0.00	0	0	0.05	0
912	34	1.43	0.00	0	0	0.03	0
1080	34	0.48	0.10	0	0	0.03	0
1152	67	0.70	0.48	0	0	0.03	0

注:工业水解-脱硫剂出口温度为90℃。

(上接第51页)

外壳要有一定的间隙,以便空气能大量吸入,以稀释可能泄漏的CO气体,混合气排入高空,在抽气管上装有在线分析仪,监控气体中易燃、易爆组分的浓度。

3 结语

采用这种生产方法,与生产水煤气及半水煤气

类似,不同的只是用CO₂代替水蒸气,所以方法成熟、可靠,且生产规模灵活;由于生产中设有H₂等其他气体产生,净化过程简单,也不需要建造其他装置来平衡联产的气体,而且不用O₂,也就不需要空分装置,因此相比之下综合投资明显减少,CO生产成本也低;另外,吹风气的能量可通过低投资的锅炉来回收,显然CO的综合能耗不高,可见这种生产CO的方法,在很多特定的条件下具有其独特的优点。■