

一氧化碳分离技术

张文效¹ 耿云峰²

(1. 华泰工程公司, 山西太原 030001; 2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 目前从混合气体中提纯 CO 的技术有深冷法、COSORB 法和变压吸附法。介绍了以上几种方法的技术进展, 其中重点介绍了以 PU-1 为吸附剂的变压吸附法的应用效果。

关键词: CO 分离技术; 深冷法; COSORB 法; 变压吸附; PU-1 吸附剂

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)10-0043-03

Carbon monoxide separation technology

ZHANG Wen-xiao¹, GENG Yun-feng²

(1. Huatai Engineering Co., Taiyuan 030001, China;

2. School of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: There were many methods to separate carbon monoxide from mixed gas now: the cryogenic process, the COSORB, and pressure swing adsorption, etc. The technological advances of above methods were introduced, with the emphasis on the application results of pressure swing adsorption using PU-1 as adsorbent.

Key words: CO separation technology; cryogenic process; COSORB process; pressure swing adsorption; PU-1 adsorbent

CO 是重要的基础化工原料, 可用于合成醋酸、醋酐、光气、碳酸二甲酯、甲酸、丙酸、草酸和二甲基甲酰胺等。近年来, 由于羰基合成化学和聚氨酯工业的迅速发展, 作为其重要原料的 CO 的制造和分离已引起了不少国家和部门的重视。如何获得高质量、高浓度的 CO, 满足工业部门的要求, 一直是该技术领域内人们研究开发的重要课题。

1 CO 分离技术的进展

目前已工业化的从混合气体中提纯 CO 的技术有深冷法、COSORB 法和变压吸附法。其中最早使用的深冷法是一种高压低温的分馏技术, 该工艺设备复杂, 投资大, 费用高, 只有在大规模装置上使用才有经济性, 而且当气体中存在氮气时, 不能用此方法分离。我国吴泾化工厂 10 万 t/a 醋酸装置中使用的 CO 就是由上海焦化厂用深冷法分离提供的。

美国 Tenneco 公司于 20 世纪 70 年代开发出了名为 COSORB 法分离 CO 新工艺, 是利用络合物吸收溶剂选择吸收 CO, 再经加热解吸获得 CO 产品

气。由于原料气中的 H₂O、硫化物、氨等组分的存在会与络合溶剂产生副反应, 使络合剂吸收能力下降甚至失效, 吸附剂与水反应生成酸造成设备严重腐蚀, 因此需要复杂的预处理系统。加热解吸出的 CO 气中带甲苯蒸汽、氯离子, 还要增设后处理工序。该方法设备投资大, 操作费用高, 且存在环境污染问题。我国 20 世纪 80 年代引进的第一套甲苯二异氰酸酯(TDI)装置中就是用该技术分离 CO, 在中小规模时, 它同深冷法相比投资明显下降。

变压吸附法与上述 2 种方法相比, 其对原料气适应性广, 不需要复杂的预处理系统, 无设备腐蚀和环境污染问题; 装置工艺简单, 自动化程度高, 操作方便, 运行费用低, 具有得天独厚的优势。变压吸附两段法分离 CO 最早是由德国林德公司提出, 西南化工研究院在国内也实现了工业化, 其中, 所用的 5A 分子筛吸附等温线如图 1 所示。由于所用吸附剂对 CO 与甲烷和氮气的分离系数较小, 当原料气中氮气和甲烷含量较高时, CO 的收率和纯度都下降, 产品 CO 纯度几乎很难达到 99% 以上, 而且由于

CO 收率低,需要大量的原料气,为了提高 CO 的纯度,需要增大冲洗气量,致使单位产品能耗上升。

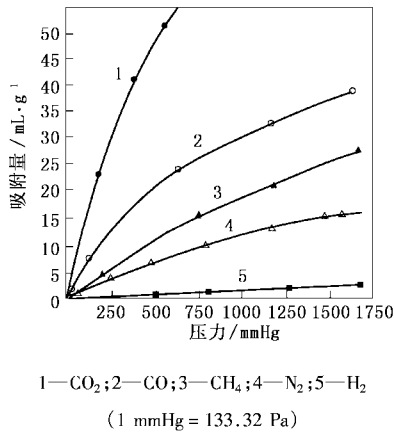


图 1 5A 分子筛吸附等温线

北京大学谢有畅教授经多年的研究发明了性能良好的分离 CO 专用吸附剂 PU-1。PU-1 吸附剂的发明获得了中国专利(CN 86102838)、美国专利(US 4917711)和加拿大专利(CA 1304343)并获得了 1991 年国家新产品称号。其吸附 CO 能力与其吸附 CO₂、CH₄、N₂ 和 H₂ 等能力差异较大,具有很好的分离效果。吸附等温线如图 2 所示。

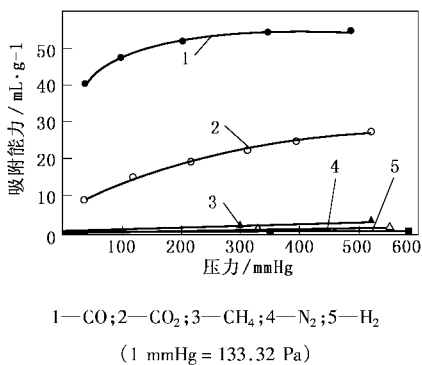


图 2 PU-1 吸附剂吸附各种气体等温线(20℃)

从图 2 可以看出在相同工况下,CO 的吸附量大大地超过了其他气体,这就给工业上实现吸附、解吸等操作创造了有利条件。谢有畅教授还同国际上几家著名气体公司和国内有关单位合作,成功地进行了小试和中试,试验结果表明,装有 PU-1 吸附剂的 PSA 从水煤气中提纯 CO 时,获得了 CO 纯度 $\geq 98.5\%$ (体积分数),CO 回收率 $\geq 85\%$ 的好结果。由于 PU-1 吸附剂具有优良的性能,国外公司已购买了该产品并用于其 PSA 提纯工艺中。国内开发了四床层 PSA 工艺。

2 工程应用中达到的效果

2002 年 4 月山东肥城阿斯德化工有限公司要

建一套高纯度 CO 的装置,选择了用 PU-1 为吸附剂的北大先锋科技公司的 PSA 技术。

当时厂家提出的条件是:

原料气组成为 CO 92.0% ~ 96.0% (体积分数,下同);CO₂ $< 25 \times 10^{-6}$;CH₄ 1.5% ~ 2.2%;(N₂ + Ar) 3.5% ~ 6.8%。

压力 0.25 ~ 0.33 MPa;温度为常温;气量为 40 m³/h;要求的产品组成为 CO $\geq 99.9\%$;产量 ≥ 15 m³/h;压力 ~ 0.02 MPa。

该装置从规模上看是一个试验项目,但是从产品的销售市场看却为一个生产装置,它是要生产实验室用的高纯度 CO,带来的经济效益是原料气的价格不到 2 元/m³(标准状况下),产品的市场售价约为 200 元/m³。因为要求的 CO 纯度较高,因此实现这一要求的技术难度也是很大的。

2002 年 7 月该装置建成后立即投入试车,经 72 h 连续运行,性能指标完全达到设计要求,初步显示了 PU-1 吸附剂的优良性。

2001 年 7 月丹化集团公司与北大先锋科技有限公司签定了关于从半水煤气中提纯 CO 的合作协议书,该装置是为丹化集团公司羰基合成醋酐工程的配套项目。

当时厂家提出的条件为:原料气组成 H₂ 41.1%;N₂ 17.0%;CO 30.0%;CO₂ 8.0%;CH₄ 2.2%;O₂ 0.4%;H₂O 饱和;总硫含量 $\leq 50 \times 10^{-6}$;原料气量 6 800 m³/h。

产品 CO 气规格:CO $\geq 96.0\%$;H₂ 1.6% ~ 2.6%;N₂ $\leq 1.6\%$;CH₄ $\leq 0.4\%$;O₂ $\leq 5 \times 10^{-6}$;CO₂ $\leq 30 \times 10^{-6}$;H₂O 10×10^{-6} ;总硫含量 $\leq 1 \times 10^{-6}$;产品气量 1 700 m³/h。

2003 年 2 月初装置竣工,装置于 2003 年 2 月底一次试车成功,工艺指标达到并超过了合同指标,CO 纯度大于 99%,产品回收率大于 85%,甲烷含量小于 200×10^{-6} ,O₂ $< 5 \times 10^{-6}$ 。而且装置单位产量的能耗和原料消耗都远远低于已工业化的装置。

这套装置的投产证实了 PU-1 吸附剂是目前从混合气体中用 PSA 提纯 CO 性能优良吸附剂,它使我国的 CO 提纯技术大大向前迈进了一步,达到了世界先进水平。

3 经济效益分析

现以半水煤气为原料,产品 CO 气量为 1 500 m³/h,CO 的含量 $\geq 98.0\%$ 时的生产装置为例,2 种工艺的性能对比如表 1 所列。

表1 性能对比表

	原料气体积分数/%						原料气耗量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	CO回收率/ %	置换冲洗气量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	电耗/ $(\text{kW} \cdot \text{h}) \cdot \text{m}^{-3}$
	CO	N ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂	总含量				
用PU-1吸附剂的PSA	30.0	17.0	0.4	8.0	44.6	100.0	5765	85	~615	0.50
用5A分子筛吸附剂的PSA	30.0	17.0	0.4	8.0	44.6	100.0	14848	33	~4500	1.36

注:电耗为每立方米产品气的耗电量。

从表1中可以看出2种工艺性能差别较大,主要体现在电耗上,后者比前者每立方米产品气多出0.86 kW·h,若每年运行8000h,电价按0.5元/kW·h计时,一年可节省电量为 $1\,032 \times 10^4$ kW·h,节省电费516万元人民币。

对于这种规模装置来说,前者比后者投资高出约18%,即200万人民币左右,当装置运行后,不到半年时间即可回收多出的投资。另一方面用5A分子筛吸附剂的PSA,由于原料气用量增大,制气部分投资相应要增加。

4 结束语

目前,世界碳基合成醇、醛、酸、酯工业产量的总能力已超过1000万t/a以上,比20世纪90年代初的产量翻了一番,我国的碳基合成化学近年来已有了长足的发展,羰基合成醋酸已由90年代初空白发展到目前40万t/a的能力,羰基合成醛和醇的能力

超过30万t/a,甲酸、二甲基甲酰胺的产量也在稳步增长,羰基合成在基本有机原料,精细化工产品中占据了重要地位。我国的聚氨酯工业也在迅速发展,不久的将来,该家族中的异氰酸酯的主要产品,TDI和二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)等将由目前的年产几万吨增长到年产几十万吨。而所有这些反应对原料CO的要求都很高,例如:生产TDI和MDI对原料中的甲烷含量要求较高,甚至在 20×10^{-6} 以下;生产DMF则对原料中CO₂含量要求较高($< 20 \times 10^{-6}$),生产醋酸和醋酐的原料则要求O₂含量小于 5×10^{-6} 以下,因此开发高质量、高纯度CO的分离技术具有重要的实用意义。北大先锋科技公司使用PU-1吸附剂开发新型CO分离技术,则使CO的提纯技术大大迈进了一大步,可以满足所有这些合成反应的CO原料要求。它将为我国以至国外相关化工产品合成提供廉价的高质量CO的原料。■

(上接第35页)

3 结语

在常压下,以醋酸钴和溴化钠为催化体系,均三甲苯液相空气氧化制备均三甲苯酸的反应工艺中,通过对反应器的类型、催化剂、反应温度和时间等因素的考察,确定最佳的反应工艺条件为: n (均三甲苯): n (冰醋酸): n (醋酸钴): n (溴化钠): n (无水乙

酸钠)=1:35:0.2:0.1:0.05,其中 $[\text{Co}^{2+}] = 0.094$ mol/L,反应温度95℃,反应时间4.5h。

参考文献

- [1] МОЛЧАНОВА В. В. [J]. Химическая Промышленность, 1980, (10):588-589.
- [2] 王忠元,阎丽梅,季景华,等.[J].天津化工,1998,(1):2-5.
- [3] Hay A S, Blanchard H S. [J]. Canadian Journal of Chemistry, 1965, 43 (2):1306-1309.
- [4] Kamiya Y. [J]. Advances in Chemistry Series, 1968, 76:193-197. ■

中国学术期刊综合引证年度报告

根据《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED2002)》对5186种统计刊源100余万篇论文引用参考文献进行的统计,并经综合评价分析,《现代化工》2001年度各项文献计量指标如下:

总被引频次	影响因子	即年指标	2001载文量	被引半衰期
722	0.7481	0.0762	223	4.5283

——《现代化工》编辑部