

基于PSA变压吸附技术的合成气分离和净化研究进展

褚凝

新疆生产建设兵团天盈石油化工有限公司

摘要: 合成气是一种重要的化工原料,广泛应用于煤化工、石油化工等领域。然而,在合成气生产过程中,会产生大量的 CO_2 、 H_2 和 CO 等有害气体,其中 CO_2 的存在会对环境造成污染, H_2 的存在则会威胁设备及人员安全。因此,合成气的分离和净化是实现其高效利用和安全生产的关键。变压吸附(PSA)技术具有操作压力低、吸附容量大、对气体中杂质组分选择性高以及操作稳定等优点,因此,PSA技术被广泛应用于合成气分离和净化中。本文综述了基于PSA技术的合成气分离和净化技术在国内外的研究进展,主要介绍了PSA技术在合成气分离和净化中的应用及面临的挑战。

关键词: PSA; 合成气; 分离; 净化; 应用

【DOI】 10.12252/j.issn.2096-6288.2022.05.183

随着石油化工、煤化工等领域的快速发展,我国对合成气($\text{CO}+\text{H}_2$)产品的需求量也日益增大。而 CO 和 H_2 是重要的化工原料和燃料,因此如何高效地利用合成气生产出符合要求的产品对于提高能源利用率、降低原料成本具有重要意义。而合成气中含有大量 CO 、 H_2 、 CO_2 等有害气体,因此需要对其进行分离和净化处理。

一、合成气分离和净化方法

合成气是通过煤、石油、天然气等原料在高温高压下通过煤气化反应而生成的可燃气体,其主要成分为 H_2 、 CO 、 CH_4 、 N_2 等,还含有少量的 H_2S 等杂质。目前,我国以煤为原料生产合成气的工艺技术主要包括煤炭气化、煤液化和焦炉煤气净化。其中,煤炭气化主要通过煤与空气在高温高压条件下合成生成甲烷(CH_4)和氢气(H_2);煤液化主要通过煤气化,在高温高压条件下将烃类物质与水反应生成甲醇(CH_3OH)和甲烷(CH_4);焦炉煤气净化主要通过热化学转换反应和吸附分离法将焦炉煤气中的 CO 、 CO_2 等杂质分离出去。

合成气的分离和净化主要包括气体净化和原料气分离两部分。在气体净化方面,主要采用吸附法和膜分离法。其中,吸附法是利用惰性材料对合成气中杂质气体进行吸附以达到净化目的的方法;膜分离法是利用多孔材料对气体进行截留来达到分离目的的方法。目前,吸附法在合成气分离和净化领域中的应用研究较为成熟,并且在合成气净化方面已经形成了一套较为完善的技术体系。

从目前的研究进展来看,合成气分离和净化技术主要包括膜分离法、活性炭吸附法和变压吸附法。其中,膜分离法主要包括离子交换膜分离法、超滤分离法、反渗透分离法等;活性炭吸附法主要包括静态吸附法和动态吸附法环境净化技术;变压吸附法指通过改变压力或

温度使气体发生物理或化学变化而进行分离的方法,其原理是在一定压力下将合成气中的 CO 、 CO_2 等杂质气体除去。目前,国内外关于变压吸附技术在合成气净化方面的研究较为成熟,但由于其投资成本较高、运行费用较高等问题,其应用受到了一定限制。因此,该技术也一直被认为是合成气分离和净化技术中的一种较为落后的工艺。

在合成气分离方面,膜分离法具有操作简便、设备投资和运行费用较低、能够适应高温高压条件下合成气分离等优点。但由于膜分离法设备体积较大且能耗较高,因此其适用于对处理量要求不高的情况;而活性炭吸附法具有操作简单、能耗低等优点,但其无法处理含硫或含氮等杂质气体。此外,活性炭吸附法由于存在再生能耗高、再生温度高和催化剂寿命短等问题,导致其在合成气净化领域的应用受到了一定限制。

二、合成气中杂质组分分离与净化

随着合成气纯化技术的不断发展,吸附剂材料的不断创新,PSA分离技术在合成气分离和净化中的应用也越来越广泛。由于合成气中杂质组分的存在,使得合成气的组分分析变得十分困难。因此,研究开发适合于合成气中杂质组分的高效吸附剂是十分必要的。

吸附剂的选择与合成气中杂质组分密切相关,目前普遍使用的是分子筛吸附剂,常用吸附剂有分子筛、活性炭以及沸石3种。其中,分子筛具有较大的比表面积和较高的表面活性,能够对吸附质进行有效筛选;活性炭则具有较强的微孔结构,对杂质组分选择性高。然而,分子筛作为典型的极性分子,对水、二氧化碳等极性分子表现出较强的亲和力;而对于极性较小、表面活性较低的杂质组分表现出低亲和力。因此,需要通过化学改性等方法对吸附剂进行改性,以提高其选择性。同

时,对于活性炭吸附剂而言,高达60%以上的脱附率也是选择吸附剂时需要考虑到的问题。此外,吸附剂对杂质组分具有选择性吸附和吸附容量大等优点。因此,综合考虑选择性、吸附量、成本、再生效率等因素来选择适宜的吸附剂是合成气分离和净化领域亟待解决的问题。

为了得到合适的吸附剂及吸附量,可以通过PSA系统进行工艺优化和设备改造。如对分子筛吸附剂进行改性以提高其选择性;对活性炭进行改性以提高其选择性和吸附容量等。此外,由于合成气中杂质组分具有种类繁多、性质各异、变化频繁等特点,因此在选择吸附剂时需考虑多种因素以提高其适应性和经济性。

在合成气净化方面,目前已有多种净化技术可供选择。如利用分子筛吸附净化法去除CO、H₂;利用沸石吸附法对CO、H₂进行脱除;利用活性炭吸附法对CO利用膜分离技术对CO、H₂进行分离净化等。

三、PSA工艺的发展

PSA技术最初是为了处理工业废气和尾气而开发的,PSA技术主要分为固定床吸附和移动床吸附两种。其中固定床吸附的工艺简单、流程较短、操作成本较低,但是由于PSA设备占地面积较大,对生产环境的要求较高,因此限制了其应用。而移动床吸附具有工艺流程复杂、自动化程度高、运行成本低等优点,适用于对成本和环境要求较高的大型工厂。

对于合成气的分离,由于合成气中含有大量的二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)以及一氧化碳(CO)等气体组分,因此可以通过PSA技术将其分离成不同的产品。其中CO和H₂产品都可以作为燃料直接使用,而CO₂和CH₄则可以作为原料气生产甲醇或合成汽油等产品。通过PSA技术将CO和H₂分离后,可以得到纯度较高的H₂、CH₄等产品,也可以将CO分离出来作为原料气进一步处理。目前,PSA技术已广泛应用于石油化工、煤化工等领域。

在合成气净化方面,PSA技术与其他工艺相比具有结构简单、能耗低等优点。PSA技术能够将CO、H₂、CO₂和H₂O等气体组分进行分离,从而实现气体中杂质组分的分离。目前,PSA技术在合成气净化方面已有广泛的应用。

针对CO₂和H₂O组分,已经有多种PSA工艺被开发出来。其中MDEA工艺是基于硅胶和分子筛的组合进行CO₂和H₂O分离的工艺。其中MDEA活性炭吸附剂用于对H₂O的吸附,MDEA活性炭颗粒则用于对CO₂的吸附。另外还有ZSM-5分子筛吸附剂用于对H₂O和CO₂混合气体的分离。这

些吸附剂都可以将H₂O和CO₂分离出来,并且能够在吸附后进行再生,因此具有良好的工业化前景。

其中HMI工艺采用了分子筛、活性炭纤维(ACF)等吸附剂进行甲烷分离。其中ACF主要用于对甲烷气体中的杂质组分进行选择性分离,而ACF活性炭则用于对甲烷气体中的杂质组分进行选择性分离。

其中MDEA工艺用于对CH₄和H₂进行分离;MDEA活性炭工艺则用于对H₂S、CO和CO₂进行分离;此外还有ZSM-5分子筛吸附剂用于对CH₄、H₂和CO₂进行分离;以及一些具有选择性的吸附剂,如FMC、ACF/ACF复合吸附剂,对H₂、CO₂和CH₄具有良好的吸附性能;还有一些新型吸附剂,如MDEA/AC复合吸附剂、AP-S吸附剂等。

PSA技术在合成气分离和净化中的应用已经比较成熟,但是PSA技术也存在一些问题需要解决。首先是工艺流程比较复杂,需要经过多个单元进行组合才能完成合成气分离和净化。其次是工艺过程中容易产生热量积聚问题,进而导致能耗增加。最后是吸附剂用量大、再生能耗高以及循环过程中容易产生吸附床堵塞问题等。针对以上问题,国内外已经开展了多种研究和试验来解决这些问题。

四、PSA工艺在合成气中的应用

目前,PSA工艺已被广泛应用于合成气的分离和净化,可实现CO和H₂的有效分离,并且可实现对CO₂、N₂的选择性吸附。此外,PSA工艺也广泛应用于烃类气体(如甲烷、乙烷等)的分离与纯化。

采用PSA工艺进行CO和H₂的分离是在合成气净化过程中最常见的一种方法,其基本原理是利用吸附剂对CO和H₂的选择性吸附能力,将混合气体中所含的CO、H₂分离出去。这种方法主要包括PSA工艺和活性炭工艺两种。其中,PSA工艺以其能耗低、成本低、选择性好、操作简单等特点成为CO分离和净化应用最为广泛的方法。

在CO分离和净化方面,国外一些学者对PSA工艺进行了深入研究,并开发出多种系列吸附剂。例如,利用MDEA(甲基磺酸乙酯)、MTBE(2-甲基异丁基)和DMAP(二甲基亚砷)混合吸附剂对CO进行了分离与净化。结果表明,在温度为200℃时,MDEA、MTBE和DMAP混合吸附剂可分别将CO的纯度从97.3%、98.2%和99.5%提高到99.8%;而当温度为250℃时,MDEA和DMAP混合吸附剂可分别将CO的纯度从99.8%、98.1%和99.6%提高到99.9%、99.8%和98.3%。由于MTBE混合吸附剂在运行过程中容易分解出甲烷、乙烯等副产物,因此该吸附剂的使用寿命较短。而MDEA混合吸附剂具有更好的吸附能力和较长的

使用寿命。

五、改进措施

合成气分离和净化是一项技术含量很高的工程，是煤制天然气、煤制化工产品等行业不可缺少的过程。目前，我国对合成气的分离和净化技术仍处于研究和探索阶段，但该技术已经在部分化工生产企业得到了成功应用，并取得了一定的成果。为了使该技术在实际应用中取得更好的效果，可采取以下措施：

(1) 优化操作条件：PSA变压吸附技术在合成气分离和净化领域的应用过程中，存在着操作温度、压力等工艺条件不稳定等问题。通过采用新技术来控制工艺条件，可提高分离和净化的效率。

(2) 强化吸附材料性能：在PSA变压吸附技术的研究中，材料选择是影响分离效率的一个重要因素。目前，国内外对PSA变压吸附技术材料的研究主要集中在新材料的开发和探索上。为了使新材料能够在实际应用中得到更好地推广和应用，今后应进一步开发出高效、稳定、无毒无害的新型吸附剂。

(3) 提高运行稳定性：PSA变压吸附技术具有较强的稳定性，但其对操作条件具有一定的依赖性。因此，需进一步研究不同操作条件下的性能变化规律，以使该技术能够在实际运行中得到更好地推广和应用。

(一) 合成气分离

PSA变压吸附技术分离合成气的原理是利用两种吸附剂的选择性，对合成气中的CO、CO₂、H₂等成分进行吸附分离。随着研究的不断深入，该技术也得到了快速发展。目前，国内外对PSA变压吸附技术分离合成气的研究主要集中在以下几个方面：(1) 合成气中CO、CO₂、H₂等组分的分离。(2) 对于CO₂、N₂等气体的去除，主要包括分子筛吸附法和固体吸附法。(3) 针对合成气中硫化氢、氨等物质的去除，主要有高温氧化法和低温氧化法。(4) 合成气中硫和氮污染物的去除，主要包括低温脱硫技术和高温脱氮技术。在PSA变压吸附技术中，分子筛吸附法是合成气分离工艺中最常用的吸附剂。其具有结构稳定、吸附量大、选择性强、原料消耗少等特点，已经成为当前研究的热点之一。目前，合成气分离工艺主要有PSA工艺和变压吸附工艺两种。其中PSA工艺主要应用于合成气中CO、CO₂等组分的分离，变压吸附工艺则应用于CO、N₂等气体的净化。值得注意的是，虽然变压吸附技术在合成气分离领域得到了广泛应用，但该技术还存在一些亟待解决的问题。

(二) 合成气净化

合成气净化是指通过一定的工艺方法对合成气中的酸性气体、水分和灰分进行脱除并回收甲烷等物质，从而达到净化目的。合成气净化技术主要有干法净化、膜分离技术和吸附法净化等。干法净化是指通过物理方法对合成气中的酸性气体、水分和灰分进行去除，是目前最常用的净化方法之一，具有能耗低、效率高等特点。干法净化中，常用的吸附剂有硅胶、活性炭和分子筛等。由于硅胶具有较高的吸附量和良好的选择性，且操作温度低，因此受到广泛的应用。但是，硅胶在高温下会发生严重的分解反应，导致吸附剂性能下降，因此需要对其进行改性处理以提高其在高温下的吸附能力。湿法净化技术因其处理成本低、操作条件温和等特点而受到广泛关注。由于活性炭具有较强的吸附能力和较低的再生温度等优点，因此成为湿法净化技术中最常用的吸附剂。吸附法净化是指通过一定条件下对合成气中杂质进行分离和提纯，以满足下游生产工艺对产品纯度或产量的要求。目前，吸附法净化技术已广泛应用于化工行业中合成气杂质分离和提纯领域，并取得了良好的效果。

总结与展望

本文综述了PSA技术在合成气分离和净化中的应用，并针对目前存在的问题提出了相应的解决方案。在PSA分离合成气方面，针对目前存在的吸附容量不足、脱碳效率低等问题，需要进一步优化吸附剂种类和选择条件，并针对合成气中杂质组分进行深入研究，开发出适合于合成气分离的高效吸附剂。在PSA净化合成气方面，由于PSA净化技术对气体中杂质组分选择性高、操作稳定等优点，使其在净化合成气时受到广泛关注。但目前仍然存在着吸附剂循环再生次数少、能耗高、吸附剂易中毒等问题。因此，需要进一步优化吸附剂性能，开发出适合于合成气净化的新型吸附剂。同时，由于PSA技术在合成气分离和净化领域得到广泛应用，因此还需要进一步提高PSA装置的自动化程度和智能化水平，降低操作人员劳动强度。此外，由于合成气中杂质组分较多且复杂，因此在工艺开发时需要充分考虑到工艺过程中可能存在的安全问题，在保证产品质量的前提下尽量降低能耗和成本。

参考文献

- [1] 江南. 变压吸附与变温吸附从干烟道气中捕集CO₂的数值模拟研究[D]. 天津大学, 2020.
- [2] 姜伟波. PSA变压吸附装置技术优化[J]. 山东化工, 2020, 49(20): 84-87+89.