

炼厂氢制取燃料电池级氢气技术研究

张胜中*, 张英, 范得权, 张延鹏, 高明

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045)

摘要:以炼化企业重整制氢中变气为原料, 测试、改进并优选吸附材料, 通过研究建立了制取燃料电池级氢气的吸附剂装填理论计算方法, 并搭建了实验装置, 对变压吸附制取燃料电池级氢气的吸附剂配比与工艺条件进行了系统研究。

关键词:炼化氢源; 燃料电池车; 变压吸附

中图分类号: TE645

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)03-0208-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.03.045

Study on producing hydrogen for fuel cell from refinery hydrogen

ZHANG Sheng-zhong*, ZHANG Ying, FAN De-quan, ZHANG Yan-peng, GAO Ming

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

Abstract: Through testing, improving and optimizing adsorbent materials, a theoretical calculation method is established for adsorbent packing in fuel cell grade hydrogen production, which takes the conversion gas in reforming hydrogen production of refining and chemical enterprises as raw material. An experimental device is set up. The adsorbent packing ratio and process conditions for producing fuel cell grade hydrogen by pressure swing adsorption are systematically studied.

Key words: refinery hydrogen source; fuel cell vehicle; pressure swing adsorption

根据国家统计局数据, 2018年末我国民用汽车保有量达到23122万辆^[1]。预计2030年, 我国民用汽车保有量将增长至3.5亿~5.5亿辆^[2]。伴随我国汽车保有量的不断增长, 石油消耗与二氧化碳排放量同步增长, 我国“十三五”末2020年的CO₂排放总量控制目标是105亿t, 这一数值约占全球总排放量的30%^[3-4]。目前我国汽车的碳排放占到10%左右, 2030年这一比例将增加至20%左右。氢燃料电池车由于能效高与使用过程零排放的特点, 结合我国能源结构与碳排放控制目标, 被认为是最具发展潜力的新能源汽车。

氢气的来源已被认为是影响氢能汽车发展的关键因素之一, 分析认为, 可再生能源电解水与生物质制氢是远期氢能供应的解决方案, 而从目前至2050年的近中期, 石化产业的制氢与副产氢仍是氢气供应的最经济方法之一^[5-6]。由于传统石化行业用氢气的杂质含量指标与燃料电池车用氢气的指标有较大差别, 石化产氢需要进一步纯化脱除相应的杂质, 才能得到满足燃料电池车指标的氢气。本文中以石化行业中最主要的天然气制氢装置产氢为研究对象, 系统研究了脱除氢气中杂质的吸附剂与工艺技术, 并为利用炼化氢制取燃料电池级氢气提供了经济可行的技术方案。

1 氢能指标与炼化用氢气组成

1.1 燃料电池车用氢气标准

燃料电池车用氢气标准源于国际标准ISO 14687-2:2012^[7], 国内的氢燃料电池车用氢气行业标准、国家标准与国内外的标准对比如表1所示。

表1 国内外氢气指标要求对比

项目	GB/T	T/CECA-G	ISO
	34872—2017	0015—2017	14687-2:2012
氢含量(最小摩尔分数)/%	99.99	99.97	99.97
单类非氢组分最大浓度			
氧(O ₂)/(μmol·mol ⁻¹)	5	5	5
水/(μmol·mol ⁻¹)	5	5	5
总硫含量/(μmol·mol ⁻¹)	0.004	0.004	0.004
甲醛(HCHO)/ (μmol·mol ⁻¹)	0.01	0.01	0.01
甲酸(HCOOH)/ (μmol·mol ⁻¹)	0.2	0.2	0.2
氨(NH ₃)/(μmol·mol ⁻¹)	0.1	0.1	0.1
一氧化碳/(μmol·mol ⁻¹)	0.2	0.2	0.2
二氧化碳/(μmol·mol ⁻¹)	2	2	2
总烃(以CH ₄ 计)/ (μmol·mol ⁻¹)	2	2	2

收稿日期: 2019-05-19; 修回日期: 2019-12-25

作者简介: 张胜中(1986-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为过程强化与气体净化技术开发, 通讯联系人, 0411-39699537, zhshzh1209@alipay.com。

续表

项目	GB/T	T/CECA-G	ISO
	34872—2017	0015—2017	14687-2;2012
氢(He)、氮(N ₂)、氩(Ar)/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)	100	300(He)	300(He)
卤化物(以氯化氢计)/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0.05	100(N ₂ ,Ar)	100(N ₂ ,Ar)
颗粒物/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	—	1	1
非氢气总量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)	100	300	300

另外,美国机动车工程师学会制定的 PEM 燃料电池车用氢气标准 SAE J2719—2015^[8],对氢气质量的要求与表 1 中各指标一致。结合相关研究与标准要求可知^[9],硫化物、卤化物、CO 等气体杂质对 PEM 的影响最为严重,也是氢气纯化过程中需要重点脱除的杂质。

1.2 炼化氢气组成分析

炼化行业天然气制氢气装置典型产品氢气的组成如表 2 所示。

表 2 天然气制氢产品组成(体积分数)

组分	制氢中变气/%	制氢 PSA 产氢气	标准要求
H ₂	75	99.9%	99.99%
CO	3	10×10^{-6}	0.2×10^{-6}
CO ₂	18	10×10^{-6}	2×10^{-6}
CH ₄	4		2×10^{-6}

天然气制氢装置产生的中变气,其中含有体积分数约 75% 的氢气,需要进一步采用变压吸附(PSA)技术脱除其中的 CO、CO₂ 与 CH₄ 等杂质。

炼化企业对氢气中 CO₂ 和 CO 总量的要求为低于 20×10^{-6} ,由于受到现有变压吸附装置吸附剂类型与工艺条件的限制,通过调整已有变压吸附装置的工艺参数,获取满足标准要求的氢气,在技术经济性上不可行。

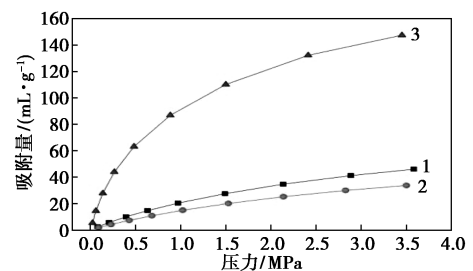
本研究中,通过测试、改进并优选吸附剂类型,建立吸附剂装填方案理论计算方法,搭建实验装置,系统研究了以制氢中变气为原料气制取 CO 含量低于 0.2×10^{-6} 高纯氢气的吸附剂级配方案与工艺技术。

2 变压吸附脱除杂质实验研究

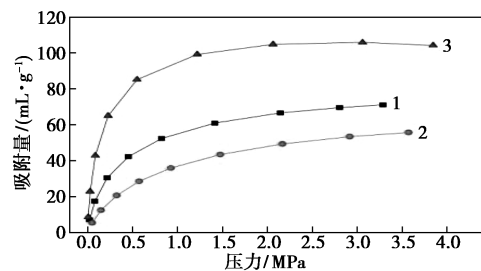
2.1 吸附剂选型与性能测试

参考制氢中变气中杂质种类,选择硅胶、活性

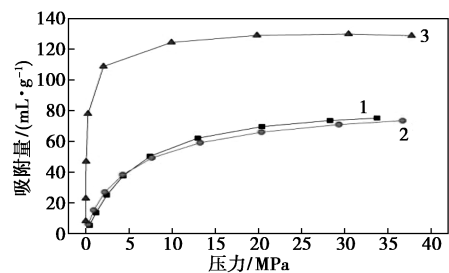
炭、分子筛以及改进的 CO 专用分子筛作为提纯氢气的吸附剂。对选择的吸附剂利用麦克 HPVA 吸附仪测试了吸附等温线(25℃),结果如图 1 所示。图 1 中,(a)、(b)、(c) 分别为硅胶(Si)、活性炭(Ac)、分子筛(Z1)对 CH₄、CO、CO₂ 的吸附等温线,图 1(d)为 CO 专用分子筛(Z2)对 CO 和 CH₄ 的吸附等温线。通过吸附等温线可以确定吸附剂在塔内的装填顺序从下向上为硅胶、活性炭与分子筛,其中分子筛 Z1 对 CO 和 CH₄ 的吸附性能基本相近



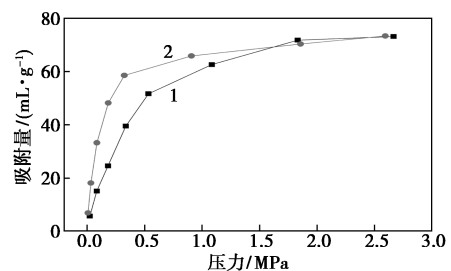
(a)



(b)



(c)



(d)

图 1 吸附等温线图

[图 1(c)]。经过 Cu⁺交换的分子筛 Z2 在低分压下对 CO 的吸附性能优于 CH₄[图 1(d)],装填在吸附塔最上层,用于保证低分压下分子筛对 CO 的吸附脱除性能。

2.2 吸附剂装填配比理论计算方法建立

采用 langmuir 吸附等温方程:

$$q = (q_m b p_x^{(1-c)}) / (1 + b p_x^{(1-c)})$$

式中, q 为一定分压下吸附质在吸附剂上的吸附量; q_m 为饱和吸附量; p_x 为吸附质分压, MPa; b 、 c 为常数。

拟合得到 Si、Ac、Z1、Z2 对 CO、CO₂、CH₄ 的吸附等温线方程,结果如表 3 所示。

表 3 吸附等温线方程表

吸附剂/吸附质	CO	CO ₂	CH ₄
活性炭	$(75.14 \times 0.1397 \times P_x^{(1-0.1519)}) / (1 + 0.1397 \times P_x^{(1-0.1519)})$	$(118.75 \times 0.6523 \times P_x^{(1-0.212)}) / (1 + 0.6523 \times P_x^{(1-0.212)})$	$(87.96 \times 0.2938 \times P_x^{(1-0.2316)}) / (1 + 0.2938 \times P_x^{(1-0.2316)})$
硅胶	$(75.87 \times 0.026 \times P_x^{(1-0.036)}) / (1 + 0.026 \times P_x^{(1-0.036)})$	$(199.02 \times 0.1158 \times P_x^{(1-0.114)}) / (1 + 0.1158 \times P_x^{(1-0.114)})$	$(87.18 \times 0.0313 \times P_x^{(1-0.0615)}) / (1 + 0.0313 \times P_x^{(1-0.0615)})$
分子筛 Z1	$(108.82 \times 0.4056 \times P_x^{(1-0.352)}) / (1 + 0.4056 \times P_x^{(1-0.352)})$	$(120.02 \times 41.875 \times P_x^{(1+0.277)}) / (1 + 41.875 \times P_x^{(1+0.277)})$	$(103.82 \times 0.2291 \times P_x^{(1-0.06)}) / (1 + 0.2291 \times P_x^{(1-0.06)})$
分子筛 Z2	$(75.28 \times 0.9748 \times P_x^{(1-0.0206)}) / (1 + 0.9748 \times P_x^{(1-0.0206)})$		$(86.86 \times 0.2507 \times P_x^{(1+0.0752)}) / (1 + 0.2507 \times P_x^{(1+0.0752)})$

考虑一种吸附剂对不同吸附质的综合吸附性能,根据原料气体杂质分压与产品氢气中杂质含量要求,计算吸附剂理论装填量,计算公式如式(1)。

$$M_i = [F \times (y_{in} - y_{out})] / (q_{in} - q_{out}) \quad (1)$$

式中, M_i 表示脱除一定量的杂质所需要的一种吸附剂的装填量,下标 i 表示 Si、Ac、Z1 与 Z2; F 表示原料气流量, y_{in} 、 y_{out} 表示被吸附杂质在原料气与产品气中的含量; q_{in} 、 q_{out} 表示被吸附杂质在原料气与产品气分压下的吸附量,计算公式见表 3。

本研究中,忽略各种吸附剂对氢气的吸附,一定量的杂质依次经过不同的吸附剂床层,最终得到满足标准要求的杂质含量,所需一种吸附剂的装填量为该吸附剂吸附各种杂质的装填量之和,计算公式如式(2)。

$$M_i = M_{i,CO} + M_{i,CO_2} + M_{i,CH_4} \quad (2)$$

式中,如 $M_{i,CO}$ 、 M_{i,CO_2} 、 M_{i,CH_4} 分别表示脱除一定量的 CO、CO₂、CH₄ 所需要的一种吸附剂的量, M_i 则表示脱除这些杂质所需要该吸附剂的总量。

设定原料气总压为 2.1 MPa,忽略压降,产品气总压为 2.1 MPa,通过假设原料气中每种杂质离开一种吸附剂床层的含量,利用表 3 中吸附等温线与吸附剂装填量计算式(1)、(2),求取每种吸附剂的装填量。例如,假设总吸附时间为 90 s,原料气流量为 5 m³/h,二氧化碳离开硅胶床层时,含量由 18% 降至 5%;离开活性炭床层时,含量由 5% 降至 0.5%;离开分子筛 Z1 床层时,含量由 0.1% 降至 2×10⁻⁶,计算过程与结果示例如表 4 所示。

表 4 吸附剂装填量理论计算示例

原料气	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	总装填量
原料气组成 (体积分数)	0.75	0.03	0.18	0.04	
离开 Si 层气体组 成(体积分数)	0.885	0.028	0.05	0.037	
Si 装填量/g		609	238	482	1329
离开 Ac 层气体组 成(体积分数)	0.9725	0.02	0.0002	0.0025	
Ac 装填量/g		142	2040	531	2713
离开 Z1 层气体组 成(体积分数)	0.999958	20×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁶	20×10 ⁻⁶	
Z1 装填量/g		1152	899	949	3000
离开 Z2 层气体组 成(体积分数)	0.9999958	0.2×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁶	
Z2 装填量/g		2039		1049	3088

2.3 实验装置设计与搭建

根据上述理论计算,本研究搭建了四塔变压吸附氢气提纯实验装置,装置工艺流程与装置实体如图 2 所示,控制时序方案如表 5 所示。

本研究中采用 1 塔吸附,2 次均压的时序控制方案,一个吸附塔从吸附、均压、逆放至下一次吸附经历 12 个步骤,每个步骤的工作时间在 10~100 s 的范围内可调,装置设计压力 2.1 MPa,规模为 5 m³/h。

表 5 中,A、B、C、D 表示 4 个吸附塔,1~12 表示步序,A—吸附,E—均压,E↑—均压升,E↓—均压

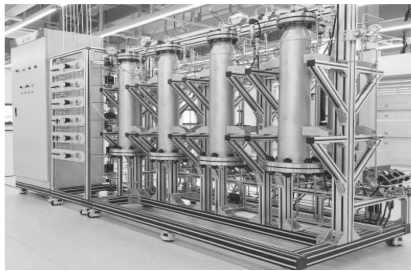
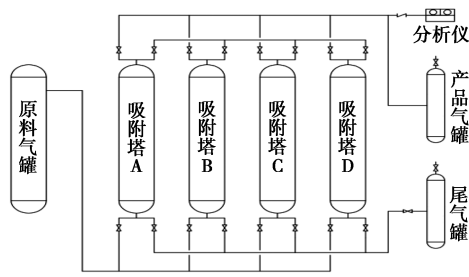


图2 四塔变压吸附工艺流程与装置实体

表5 四塔变压吸附控制时序表

吸附塔/时序	1	2	3	4	5	6
A	A	A	A	E↓	C/-	E↓
B	CD	P/V	E↑	E↑	R	R
C	E↓	C/-	E↓	CD	P/V	E↑
D	E↑	R	R	A	A	A
吸附塔/时序	7	8	9	10	11	12
A	CD	P/V	E↑	E↑	R	R
B	A	A	A	E↓	C/-	E↓
C	E↑	R	R	A	A	A
D	E↓	C/-	E↓	CD	P/V	E↑

降,C/-—顺放/不执行,CD—逆放,P/V—吹扫/抽真空,R—终充。

2.4 实验研究与结果分析

本研究采用大连大特气体有限公司配置提供的原料气,组成与表4中理论计算用组成相近,根据上述计算结果,采用PLC200按照表5所示时序表编制控制方案,通过在线采样并利用气相色谱分析产品气组成。实验中,分别考察了总吸附时间为60、90、120 s,即每个步序时间分别为20、30、40 s时,实验装置运行稳定后,产品气组成以及氢气回收率,结果如表6所示。

表6 变压吸附产品气组成与氢气回收率

产品气组成	总吸附时间	总吸附时间	总吸附时间
	60 s	90 s	120 s
CO/10 ⁻⁶	0.076	0.098	0.104
CO ₂ /10 ⁻⁶	0.51	0.54	0.53
CH ₄ /10 ⁻⁶	0.82	0.95	1.05
氢气回收率/%	58	67	73

由表6可知,随着总吸附时间增加,产品氢气回收率增加,产品氢气中CO、CH₄的含量有所增加,CO₂的含量稳定。通过实验研究与结果发现,采用本研究中建立的吸附剂装填理论计算方法得到的装填方案,以及建立的变压吸附实验装置与相应的控制方案,能够脱除天然气制氢中变气中的杂质,得到满足燃料电池车用标准要求的氢气产品。

3 结果与展望

以天然气制氢中变气为原料,通过测试优选了脱除其中非氢杂质的吸附剂,建立了吸附剂装填理论计算方法,并搭建了变压吸附实验装置,通过实验研究得到了利用炼化天然气制氢中变气制取燃料电池级氢气的吸附剂配比与工艺技术条件。但是,由于受到均压次数少(仅为2次)与逆放压力高(0.15~0.5 MPa)的限制,产品氢气回收率较低,需要通过进一步优化变压吸附工艺条件提高回收率,才能提高该技术经济性。另外,关于氢气中10⁻⁹级别的硫与卤素,实验室现阶段缺乏有效的分析手段,使用常规的气相色谱均不能直接得到分析结果,关于痕量硫与卤素的脱除,本研究团队正在开发相应的材料与分析方法。

中国石化作为国内最大的炼油化工生产单位,同时也是氢气制造与使用规模最大的单位。通过综合优化企业氢气供应,中国石化能够向社会提供经济性更高的氢气,有力支撑近、中期氢能产业的发展。

参考文献

- [1] 国家统计局.2018年度数据-民用汽车拥有量[EB/OL].[http://data.stats.gov.cn/easyquery.htm? cn=C01](http://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=C01).
- [2] 林婷,吴焯,何晓旖,等.中国氢燃料电池车燃料生命周期的化石能源消耗和CO₂排放[J].环境科学,2018,39(8):3946-3953.
- [3] 刘炳春,符川川,李健.基于PCA-SVR模型的中国CO₂排放量预测研究[J].干旱区资源与环境,2018,32(4):56-61.
- [4] International Energy Agency.World energy outlook 2013[R].Paris: IEA,2013.
- [5] 刘佳,周强.我国燃料电池汽车及用氢发展现状浅析[J].太阳能,2017,(4):24-29.
- [6] Dincer I, Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2015,40(34):11094-11111.
- [7] ISO 14687-2:2012.International Standard.Hydrogen fuel product specification,Part 2:Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles[S].
- [8] SAE J2719:2015.Surface vehicle standard.hydrogen fuel quality for fuel cell vehicles[S].
- [9] 沈猛.氢气杂质对质子交换膜燃料电池性能的影响及关键杂质容限值研究[D].上海:华东理工大学,2008:75.■