

# 氢气提浓回收工艺的技术经济分析

黄凤林, 刘立业, 刘菊荣, 刘向迎, 唐璇

(西安石油大学石油炼化工程技术研究中心, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 提高氢气利用率, 降低生产成本已成为提升生产清洁燃料的加氢工艺装置效益的关键。通过分析低体积分数含氢气体的性质, 结合 TSA、PSA、深冷分离、膜分离等提浓工艺的特点、使用条件, 对不同提浓工艺进行了技术经济分析, 提出膜分离 + PSA 耦合工艺在提高低体积分数氢气有效利用方面的积极作用, 为实现节能减排的目标提供参考。

**关键词:** 低体积分数氢气; 制加氢; PSA; 膜分离; 组合工艺

中图分类号: TQ028.13; TQ018

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)03-0081-03

## Technical economical analysis on recycling technology of hydrogen purification

HUANG Feng-lin, LIU Li-ye, LIU Ju-rong, LIU Xiang-ying, TANG Xuan

(Engineering and Technology Center of Refining and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Improving utilization of hydrogen and reducing production cost have become the key of increasing the benefit of hydrogenation process device that produces clean fuel. Based on the analysis on the properties of low volume fraction hydrogen, the technical economical analysis is performed in combination with the characteristics and application conditions of TSA (Temperature Swing Adsorption), PSA (Pressure Swing Adsorption), cryogenic separation, membrane separation, etc. The positive role of combination of membrane separation and PSA in improving the efficient utilization of low volume fraction hydrogen is put forward, which can provide reference to achieve the purpose of energy saving and emission reduction.

**Key words:** low volume fraction hydrogen; hydrogen production and hydrogenation; PSA; membrane separation; combination process

随着不可再生能源储量的不断减少和轻质燃料需求的持续增长, 原料劣质化和产品清洁化等矛盾的尖锐, 氢气在石油加工、石油化工、合成氨、碳一化工等能源化工的重要性日益凸显, 煤、油、气作为制氢原料, 生产成本较高, 制氢成本占加工费用的比例持续上扬。稳定、合格、廉价的氢气供应已成为制约相关工艺发展的关键。不同工艺装置为平稳生产外排的弛放气, 反应产生的干气、焦炉气等低体积分数含氢物流, 一般仅作为燃料气使用, 氢资源利用率不高, 难以适应清洁化工生产的发展。对不同组成、性质的低体积分数氢气进行净化、提浓供用氢单元再利用, 可有效降低制氢单元负荷, 减少制氢原料消

耗, 已成为企业解决氢源供应瓶颈, 减少碳排放的有效方法。

本文以分析不同低体积分数氢物流性质为基础, 结合不同提浓回收利用技术的特点和适应范围, 对低体积分数氢气的不同回收工艺进行技术经济分析, 以期为企业节能减排进行技术改造方案提供参考。

## 1 氢源概况

炼焦、煤气化、石油化工企业产生较多低体积分数含氢气体的组成和性质如表 1 所示<sup>[1-5]</sup>, 不同来源的气体组成、流量差异较大, 如煤气中含有较高的

表 1 能源化工装置气体组成体积分数及性质

氢源	体积分数/%						温度/℃	压力/MPa
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S		
焦炉煤气	55~60	23~27	6~9	2~5	—	0.5~3.0	~50	~0.03
高炉煤气	1.5~3	0.2~0.5	20~30	50~60	—	1.0~4.0	~35	~0.15
催化裂化干气	20~45	15~30	0~1.5	10~20	—	0.1~0.2	40~60	0.1~0.2
连续重整干气	85~95	1~5.5	—	0~1.0	0~25	~0.001	60~90	1~1.5
蜡油加氢干气	30~55	10~25	—	—	—	~0.5	40~60	1.5~4

续表

氢源	体积分数/%						温度/℃	压力/MPa
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S		
渣油加氢干气	45 ~ 55	10 ~ 30	—	—	—	0.5 ~ 5	40 ~ 60	3 ~ 6
加氢裂化干气	30 ~ 65	10 ~ 25	0	0 ~ 15	—	~ 0.1	50 ~ 60	1 ~ 1.5
加氢裂化弛放气	75 ~ 95	0.5 ~ 10	—	0 ~ 2	—	~ 0.05	50 ~ 60	10 ~ 15
蜡油加氢弛放气	75 ~ 85	0 ~ 15	—	—	—	0.1 ~ 1	40 ~ 60	6 ~ 10
渣油加氢弛放气	85 ~ 90	5 ~ 10	—	—	—	0.5 ~ 2	40 ~ 60	10 ~ 15

CO、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S,干气中含有较高的 CH<sub>4</sub>,加氢弛放气含有一定量的 H<sub>2</sub>。组成差异较大的不同气源中均富集氢资源,为氢气的有效利用提供了可能。结合不同净化提浓工艺的特点,氢阱对氢流的质量要求以及氢源的组成、流量、压力、温度等因素,选择适宜的提浓工艺对低体积分数氢源进行提浓利用,可以有效降低氢耗。

## 2 氢气回收工艺

低体积分数含氢气体的来源面广点多,组成差异较大,其中所含的 H<sub>2</sub>S、CO 等杂质对氢气提浓单元的分离效果、运行周期和氢阱加氢效果影响较大,为保障提浓单元的有效安全生产,原料气必须预净化。根据变温吸附(TSA)、变压吸附(PSA)、深冷分离和膜分离等提浓单元对原料气的组成、温度、压力的要求不同,确定有效的提浓单元,以期降低提浓费用。

### 2.1 TSA

通过调节温度来改变平衡吸附量的气体分离单元即 TSA。为保障吸附解吸的有效进行,吸附剂、容器、管道、保温层等都需间歇循环冷却、加热,热源和冷源的投资较大。频繁的温度变化产生的热应力易使吸附剂破碎,床层压降增加,吸附剂寿命缩短。TSA 吸附剂的导热系数小,温度调节过程缓慢,生产工时长,生产能力受限。不同组分通过 TSA 分离时的饱和和吸附量随原料气中 CO、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S 等极性杂质体积分数的增加而降低,且饱和和吸附量间的差异

变少,分离难度受限,提浓氢气的作用减弱,故 TSA 常用于杂质体积分数较低的原料氢的提浓。另外吸附剂高温时的吸附量小,高压气体的饱和和吸附量间差异小且高温气体的热容变大,使中高压、高温气体应用 TSA 提浓的经济性受限。

### 2.2 PSA

利用压力变化实现气体组分选择性吸附分离的 PSA 工艺最早工业应用于纯化氢气。PSA 工艺由于压力调节灵敏,使再生速度大大提高,属节能型气体分离技术,工艺条件易实现,维修简单,操作条件缓和,能耗低,无污染。采用多孔固体吸附剂对气体分子进行物理吸附时,由于组分间吸附量的变化受压力影响显著不同且组分吸附量高低受杂质影响下,体系的分离精度较高,可一步除去所有杂质并获得高体积分数的氢,提浓后的氢气体积分数可达 99% ~ 99.999%。为提高吸附剂的吸附容量和氢气的体积分数,一般要求进料压力 > 1.5 MPa,体积分数 > 50%。PSA 的压降损失小,提浓前后压力基本稳定,氢回收率最大达 85%,但固定投资、占地面积相对较大。鉴于 PSA 的灵活性,可根据氢阱要求调节吸附解吸压力使氢的体积分数、回收率优化控制,用于大部分含氢气体的提浓。对杂质体积分数较高、中压含氢气体的提浓应用前景好。

### 2.3 深冷分离

利用相对挥发度的差异,通过气体膨胀制冷、精馏实现氢气提浓的深冷分离法是氢提浓的最早工艺。受 H<sub>2</sub> 临界温度的限制,当原料气中氢量过高时,

(上接第 80 页)

界面张力降低。综合界面张力与黏度指标,选择二元体系用六九区污水进行配液,降低了体系界面张力,保证了体系黏度,提高了油田采收率。

## 参考文献

[1] 董玲,张群志,李织宏,等.表面活性剂-聚合物二元复合体系评价指标探讨[J].油气地质与采收率,2011,18(2):52-54.

[2] 李朝霞,张新春,刘仁强,等.无碱二元体系提高采收率研究[J].新疆石油地质,2009,30(2):241-243.

[3] 刘义刚,卢琼,王江红,等.锦州 9-3 油田二元复合驱提高采收率研究[J].油气地质与采收率,2009,16(4):68-70,73.

[4] 赵长久,李新峰,周淑华.大庆油区三元复合驱矿场结垢状况分析[J].油气地质与采收率,2006,13(4):93-95.

[5] 吕鑫,张健,姜伟.聚合物/表面活性剂二元复合驱研究进展[J].西南石油大学学报:自然科学版,2008,30(3):127-130. ■

混合物的临界温度过低,增压难以液化。一般深冷分离适用于  $H_2$  体积分数 30% ~ 80%、 $CH_4$  和  $C_2H_6$  体积分数在 40% 左右的含氢气体提纯,受加压下氢气甲烷的相对挥发度的影响,提浓后氢体积分数仅为 90% ~ 95%,氢回收率最高达 98%<sup>[6]</sup>。深冷分离需较多压缩机、低温设备的投资及维护费用,提浓氢的费用较高,生产使用受限,常用于原料气中氢体积分数适宜、杂质低、 $C_3 \sim C_5$  较高的催化裂化气、加氢裂化气、焦化气等气体中的氢提浓。

## 2.4 膜分离

利用氢、杂质在压力作用下通过渗透膜的不同传递速率,使高渗透性的氢富集于膜的渗透侧,低渗透性的杂质富集于非渗透侧的膜分离单元可使提浓后的氢气体积分数、回收率达到 99%、95%<sup>[7]</sup>。膜分离操作方便,装置占地面积小,可充分利用含氢气体的压力能,压降损失大,适用于原料气压力较高的场合。受  $H_2S$  等杂质对膜的污染,膜的寿命有限,膜组件维修困难,操作条件苛刻。对于压力高、杂质体积分数满足要求的加氢裂化弛放气、柴油加氢弛放气、蜡油加氢弛放气,采用膜分离技术进行提浓不失为一种可行的工艺。

## 2.5 回收工艺比较

从低体积分数含氢气体中提浓氢工艺选择主要取决于原料气的氢及杂质的体积分数、压力、温度以及产品要求、氢利用率等因素,在具有足够压力和数量的前提下,炼厂应首先考虑对氢体积分数 > 50% 的含氢气体进行直接回收利用;对于体积分数 < 50% 的含氢气体,则可考虑其他组合回收工艺或作为制氢原料使用<sup>[8]</sup>。表 2 是 3 种氢提浓回收工艺的技术经济特点<sup>[9-10]</sup>。

表 2 氢气提浓工艺技术经济特点

	深冷分离	膜分离	PSA
温度/°C	30 ~ 40	50 ~ 80	30 ~ 40
操作压力/MPa	1.0 ~ 8.0	3.0 ~ 15.0	1.0 ~ 3.0
提浓后压力、进料压力/MPa	1.0	0.2 ~ 0.5	1.0
进料中最小氢体积分数/%	30	30	50
预处理要求	脱除 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $H_2S$	脱除 $H_2S$	无要求
相对功耗/kW	1.77	1.0	1.68
氢体积分数/%	90 ~ 95	80 ~ 99	> 99.99
氢回收率/%	98	95	85
相对投资费用/万元	2 ~ 3	1	1 ~ 3
操作弹性/%	30 ~ 50	30 ~ 100	30 ~ 100

深冷分离工艺提浓氢体积分数较高,氢的回收率最高,但对原料氢的组成要求严,工艺流程较复

杂,分离条件苛刻,单独使用场合少。膜分离在氢体积分数和氢回收率相同的条件下的功耗、投资费用和占地面积均最小,可利用流体的压力能,经济性好,适用于高压含氢气体的提浓,已在工业上广泛使用,但对原料氢的组成有所要求,氢的体积分数、回收率有待进一步提高。PSA 对原料组成无要求,净化后的氢气体积分数较高,操作压降小,广为使用,但氢气的利用率不高。

随着轻质燃料需求量的增加及油品质量要求的改善,经济、稳定、合格的氢气供应已成为制约企业发展的关键。提升氢气体积分数以改善加氢效果,提高氢气利用率以降低制氢成本是企业技术集成的核心。根据含氢气体的性质及氢阱的要求,针对不同提浓工艺的优势进行有机耦合,降低制氢费用,改善提浓单元的适应性,提高氢体积分数和回收率正成为企业技术提升的首选。

## 2.6 组合工艺

简单低体积分数氢提浓工艺受各种因素的限制,难以实现提高氢气回收率、氢体积分数和低体积分数含杂氢资源有效利用的统一。结合不同工艺的技术优势,解决不同工艺技术瓶颈的组合工艺能较好解决氢气数量、质量、来源的矛盾。

为保障工艺的经济性,PSA 工艺对原料氢气的体积分数有一定要求(一般大于 50%);为保证提浓氢气的质量,PSA 工艺解吸气氢体积分数较高(5% ~ 15%);解吸气中氢体积分数随原料气中惰性组分的增加而加大,氢损失大(15% ~ 20%),氢气的利用率低。而膜分离工艺的膜组件—选择透过性膜能有效脱除原料氢中的惰性组分,对原料氢体积分数要求低。优势互补的膜分离 + PSA 耦合工艺在保证氢气回收率、体积分数的同时,开拓了低体积分数氢源利用的途径。PSA 解吸气与原料气混合进入膜分离单元,通过膜分离组件将惰性组分分离外排,减少了 PSA 原料气中惰性组分体积分数,分离难度降低,氢气体积分数得以提高,吸附压力有所降低,氢气回收率提高。同时通过膜分离对氢气的初级提浓,又为 PSA 分离提浓低体积分数氢源提供了可能。组合工艺在操作稳定性、氢气体积分数、回收率等方面均优于简单的提浓工艺,氢气的完全成本显著降低。该组合工艺具有广泛的适应性和灵活性,可用于大多数含氢气体的提浓。

深冷分离 + PSA、膜分离 + 深冷分离等组合工艺受深冷分离的经济性差等不足的影响,只在气量大

(下转第 85 页)

(4)塔板的液相进口处设置带有一定斜度的鼓泡促进器,目的是减小甚至消除液层从入口到溢流堰之间的液面梯度,确保塔板上气体和液体之间均匀地接触进行传质与传热。

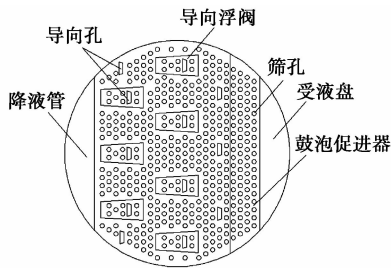


图1 导向筛板-导向浮阀塔板结构简图

本实验对3种结构不同的FGS-VT以及1种FGST进行实验,各塔板的尺寸参数见表1。

表1 实验塔板结构参数

塔板	开孔率/%	浮阀个数	筛孔直径/mm
FGS-VT-8-8 <sup>①</sup>	21.52	8	8
FGS-VT-14-7 <sup>②</sup>	22.24	14	7
FGS-VT-14-8 <sup>③</sup>	25.05	14	8
FGST <sup>④</sup>	20.03	0	8

## 1.2 实验装置与流程

常温常压下,在内径为600 mm,板间距为350 mm的有机玻璃塔内测定了各塔板的性能。采用空气-水体系测定了流体力学性能,包括干板压降

(上接第83页)

且富含C<sub>3</sub>~C<sub>5</sub>的原料气,含较多乙烯、丙烯的裂解气分离中使用,应用面受限。

## 3 结语

利用不同工艺对低体积分数含氢气体提浓提高了氢气的利用率,有效缓解石化行业氢资源的供求矛盾。不同提浓工艺适应的原料气性质、提浓成本和提浓氢气体积分数、氢气回收率等技术经济指标不同。结合低体积分数氢气性质、氢阱要求选择合适提浓工艺是降低氢气费用的关键。膜分离+PSA耦合工艺的操作稳定性、氢气体积分数、回收率等方面均优于单一提浓装置,氢气完全成本显著降低,开拓了低体积分数氢源利用的新途径,已成为高效的氢气分离方法。

## 参考文献

[1] 沈光林,陈勇,吴鸣.国内炼厂气中氢气的回收工艺选择[J].

$\Delta P_d$ 、湿板压降  $\Delta P_w$ 、雾沫夹带  $e$  和漏液  $w$ ;采用空气-水-氧气体系测定了各塔板的传质性能即塔板的效率  $E_{ML}$ 。实验装置及流程详见文献[13-14]。

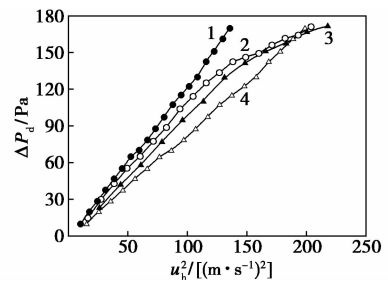
## 2 结果与讨论

### 2.1 塔板压降

#### 2.1.1 干板压降

干板压降是塔板上只有气体没有液体存在时,气体穿过塔板的开孔所造成的阻力损失<sup>[2]</sup>。干板压降的大小与塔板的结构直接相关。

4种实验塔板的干板压降随阀、孔气速平方  $u_h^2$  的变化关系图见图2。



1—FGST;2—FGS-VT-14-8;  
3—FGS-VT-14-7;4—FGS-VT-8-8

图2 4种实验塔板干板压降的比较

从图2可以看出,在一定的  $u_h^2$  下,3类FGS-VT的干板压降均比FGST的低,顺序为:FGST > FGS-VT-14-8 > FGS-VT-14-7 > FGS-VT-8-8。

石油与天然气化工,2003,32(4):193-196.

- [2] 邱若磐. 炼油厂氢气资源优化利用研究[D]. 大连:大连理工大学,2003.
- [3] 梁文杰,阙国和,刘晨光,等. 石油化学[M]. 东营:中国石油大学出版社,2009.
- [4] 王海彦,陈文艺. 石油加工工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,2009.
- [5] 李增英. 我国炼厂气综合利用技术及其新进展[J]. 石油化工,1999,28(9):632-636.
- [6] 李大东. 加氢处理工艺与工程[M]. 北京:中国石化出版社,2004.
- [7] 陈文杰,顾望田,正浩. 采用膜分离技术回收炼油厂富氢气体中的氢气[J]. 炼油技术与工程,2008,38(9):19-21.
- [8] 王永飞,华贵,李亚军. 炼厂干气的综合利用研究[J]. 现代化工,2008,28(2):69-70.
- [9] 郝树仁,董世达. 烃类转化制氢工艺技术[M]. 北京:石油工业出版社,2009.
- [10] 蒋国梁,徐仁贤,陈华. 膜分离法与深冷法联合用于催化裂化干气的氢烃分离[J]. 石油炼制与化工,1995,26(1):26-29. ■