

## 工艺与设备

# 焦炉煤气变压吸附制氢新工艺的开发与应用

宁红军, 赵新亮, 曹晓宝

(平顶山市三源制氢有限公司, 河南 平顶山 467001)

**摘要:**介绍了变压吸附技术在焦炉煤气制氢新工艺上的开发与利用。该工艺以平顶山煤业集团天宏焦化公司焦炉煤气为原料,为河南神马尼龙化工公司提供纯氢气,通过冰机冷冻分离工艺对原料气预处理,采用变压吸附技术对原料气进行脱硫处理,采用两段法吸附技术提高氢气回收率等;同时对生产中存在的不足之处进行分析,最后对变压吸附技术的实际应用做了简要叙述。

**关键词:**变压吸附(PSA);焦炉煤气;压缩;冷冻;两段分离;氢气

**中图分类号:**TQ116.2;TF538.61

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2007)07-0042-03

## Development of process of pressure swing adsorption for hydrogen production from coke oven gas and its application

NING Hong-jun, ZHAO Xin-liang, CAO Xiao-bao

(Pingdingshan Sanyuan Hydrogen Product Company Limited, Pingdingshan 467001, China)

**Abstract:** The development of hydrogen preparation by pressure swing adsorption from coke oven gas and its application are introduced. In this process, the pure hydrogen is produced with coke oven gas as raw material, which is from Tianhong Jiaohua Limited Company, Pingdingshan Coal Group, to supply China Shenma Group Nylon Limited Company. The freeze separation by virtue of freezer is used for the pretreatment of material gas, pressure swing adsorption is selected to remove sulfur from material gas, and the two-stage adsorption technology is adopted to improve the recovery rate of hydrogen. Meanwhile, the disadvantages in the new process are analyzed, and its application in commercial application is recounted briefly.

**Key words:** pressure swing adsorption (PSA); coke oven gas; compress; freeze; two-phase separation; hydrogen

平顶山市三源制氢有限公司由中国神马集团、平顶山煤业集团有限责任公司合作建设,该公司年产 8 000 万 m<sup>3</sup> 纯氢,采用的焦炉煤气变压吸附(PSA)制氢项目是一个综合利用、变废为宝的环保型工程。它直接把两大公司的主生产系统联在一起,充分利用了平顶山煤业集团天宏焦化公司富余放散的焦炉煤气,从杂质极多、难提纯的气体中长时间、稳定、连续地提取纯氢,以较低的生产成本解决了河南神马尼龙化工公司因扩产 20 万 t/a 尼龙 66 盐而急需解决的原料问题。项目的建成投产,不仅解决了平顶山煤业集团天宏焦化公司富余煤气放散燃烧对大气的污染问题;而且还减少了河南神马尼龙化工公司因扩产需增加的高额投资和大量耗用焦炭能源及废水、废气、废渣的排污问题;同时也是一个低投入、高产出、多方受益的科技创新项目。该装置规模为目前国内最大,首次采用先进可靠的新工艺,其经济效益、社会效益可观,对推进国内 PSA 技

术进步也有重大意义。

1942 年德国发表了第一篇无热吸附净化空气的文献,20 世纪 60 年代初,美国联合碳化物(Union Carbide)公司首次实现了变压吸附四床工艺技术的工业化,进入 20 世纪 70 年代后,变压吸附技术获得了迅速的发展。装置数量剧增,装置规模不断扩大,使用范围越来越广,主要应用于石油化工、冶金、轻工及环保等领域。平顶山三源制氢公司这套大规模低成本提纯氢气装置,是以一种难以净化的焦炉煤气为原料,在国内还没有同类型的装置,特别是其产品——高纯氢用于技术水平居世界前列的尼龙 66 盐公司,更是国内首创,走在了世界同行业的前列。

### 1 焦炉煤气 PSA 制氢新工艺

传统的焦炉煤气制氢工艺按照正常的净化分离步骤是:焦炉煤气首先经过焦化系统的预处理,脱除大部分烃类物质;经初步净化后的原料气再经过湿

法脱硫、干法脱萘、压缩机、精脱萘、精脱硫和变温吸附(TSA)系统,最后利用PSA制氢工艺提纯氢气,整个系统设备投资大、工业处理难度大、环境污染严重、操作不易控制、生产成本低、废物排放量大,因此用焦炉煤气PSA制氢在某种程度上受到一定的限制,所以没有被大规模的应用到工业生产当中。

平顶山市三源制氢有限公司所采用的生产工艺是对四川同盛科技有限责任公司提供的工艺方案进行优化后的再组合,是目前国内焦炉煤气PSA制氢工艺中最先进的生产工艺,它生产成本低、效率高,能解决焦炉煤气制氢过程中杂质难分离的问题,从而推动了焦炉煤气PSA制氢的发展。该工艺的特点是:焦炉煤气压缩采用分步压缩法、冷冻净化及二段脱硫法等新工艺技术。

1.1 工艺流程

PSA制氢新工艺如图1所示。

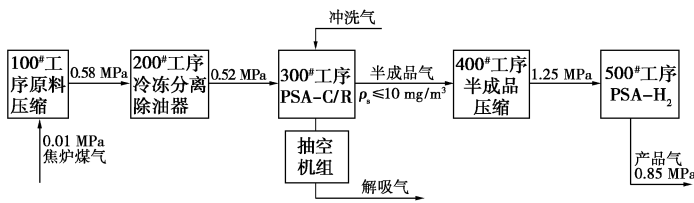


图1 PSA制氢新工艺流程图

该装置工艺流程分为5个工序:①原料气压缩工序(简称100#工序),②冷冻净化分离(简称200#工序),③PSA-C/R工序及精脱硫工序(简称300#工序),④半成品气压缩(简称400#工序),⑤PSA-H<sub>2</sub>工序及脱氧工序(简称500#工序)。

装置所用的原料气来自平顶山煤业集团天宏焦炉公司的焦炉煤气,该公司的焦炉煤气主要用于锅炉、化工产品原料气及城市煤气;因净化难度高,故气体质量较差,分离等级较低,因此杂质的净化分离均以该公司使用的这套工艺装置来实现。表1为原料煤气组成。

表1 原料煤气组成

组成	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3-5</sub>
体积分数/%	55.50	0.43	8.10	5.86	2.86	23.68	3.20	0.31
组成	萘	总S	焦油	HCN	NH <sub>3</sub>	NO	苯	
质量浓度/ mg·m <sup>-3</sup>	193	3000~4000	100~400	0.21	(5~10)×10 <sup>-5</sup>	1.6×10 <sup>-6</sup>	4000~5000	

100#工序中,首先把焦炉煤气通过螺杆压缩机对煤气进行加压,将煤气压力从0.010~0.015 MPa

加压至0.580 MPa,并经冷却器冷却至40~45℃后输出。经压缩冷却后的煤气含有机械水、焦油、萘、苯等组分,易对后工序吸附剂造成中毒或吸附剂性能下降,该装置设计冰机冷冻分离200#工序(冷却器为一开一备)对上述杂质进行脱除,此时,重组分物质被析出停留在分离器内,当冷却器前后压差高于设定值或运行一段时间后,自动切换至另一个系统,对停止运行的系统进入加热吹扫,利用低压蒸汽对冷却器和分离器内附着重组分进行吹除,完成后处于待用状态,经分离后,仍有微量重组分杂质蒸汽带入煤气中,随着装置运行时间的增长,会逐步造成后续工段吸附剂中毒,所以,在冷冻分离后增加了除油器,主要是精脱重组分及水蒸气。煤气进入300#PSA-C/R工序,该工序的主要目的是脱除煤气中强吸附组分HCN、C<sub>2+</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、NO、有机硫以及大部分CH<sub>4</sub>、CO、N<sub>2</sub>等;经过300#工序后的半成品气已得到净化,对压缩机工作条件要求较低,采用一级活塞式压缩工艺,将半成品气从0.50 MPa压缩至1.25 MPa,再进入PSA-H<sub>2</sub>工序(在PSA-C/R和提氢工序之间设有脱氧工序,是因为经脱氧反应后会生成水分,传统工艺需要等压干燥脱水系统,该系统选用的二段法新工艺不仅节约了投资,而且降低了操作运行费用)。500#工序PSA-H<sub>2</sub>在传统的PSA制氢工艺中是整套装置的核心部分,而在本装置工艺中只是作为对氢气的提纯,即从上道工序中经脱碳后得到氢体积分数为95%~98%的原料气,再提纯到99.99%后作为商品氢出售。

1.2 工艺方案的选择

1.2.1 焦炉煤气压缩采用螺杆式压缩机

焦炉煤气的压缩国内传统工艺流程中几乎均采用活塞式压缩机。而该公司根据对制氢工艺新技术的掌握,针对原料气的特点,在焦炉煤气压缩的问题上,经多方论证后,确定采用分步压缩方案,即低压段采用螺杆压缩机,脱除杂质组分后,再用活塞式压缩机升压,这种低压段大气量将焦炉煤气压缩到0.55~0.60 MPa的螺杆压缩机在国内尚属首次使用。

采用螺杆压缩机压缩焦炉煤气最大的优点是:螺杆机结构简单、运行时间长,可以保证装置长周期安全稳定运行,对原料气烃类杂质含量要求不高,无需备用压缩机。与活塞式压缩机相比,无需维修频繁堵塞的气阀(原料气中焦油及萘含量较高,故需经常停车更换气阀内件),维修工作量几乎为零。而传统的往复式压缩机辅助设备多、检修频率高,若用于焦炉煤气压缩,气阀更易堵塞,维修工作量大,还需

要备用压缩机。

该工艺的另一主要优势是采用了柴油喷淋冷却工艺,出口温度控制在 80℃左右,在该温度下,焦炉煤气中的轻质焦油、萘等大分子烃类大部分溶解在柴油中(回收的焦油、萘等烃类物质进行集中处理),但经过冷却器降温至 40℃时,焦炉煤气中的萘要结晶析出,为此笔者又完善了使用柴油喷淋循环冷却的工艺,这样既能保证管道畅通、又能保证冷却效果,这也是该工艺的独到之处。

从投资的角度而言,原料气螺杆压缩机和半成品活塞式压缩机总购置费用不超过 800 万元,比目前国内同类装置采用 3 台活塞式压缩机(其中 1 台备用)节省投资约 200 万元。

### 1.2.2 原料气预处理系统采用净化分离工艺

焦炉煤气 PSA 制氢国内同类装置原料气均采用活塞式压缩机,原料气在进入活塞式压缩机之前必须将萘、苯、焦油等重组分杂质脱除,以保证活塞式压缩机的正常工作,整个工艺气的处理需经过脱硫、脱萘、脱苯、除氨等预处理工艺及电捕焦油器、风机等附属设备,而该装置在螺杆压缩机后首次采用了冰机冷冻分离工艺,可以将原料气中大部分高碳烃类、苯、萘等重组分杂质在低温下脱除,从而大大降低了原料气预处理系统的投资和运行成本。

如果从原料气预处理系统的投资和运行成本分析,冷冻净化工艺则比传统工艺投资方面减少约 533.63 万元,运行成本节约 60 万元/a。

### 1.2.3 原料气脱硫采用 PSA 技术

原料气经该装置冷冻净化工艺后,还含有质量浓度 500~400 mg/m<sup>3</sup> 的硫无法在此工段中脱除(硫含量取决于所选焦煤的煤质),因此,原料气脱硫问题则是该装置的关键流程。

传统的脱硫方法有:

(1)干法脱硫。采用氧化铁干法脱硫,其优点是一次性投资较小,但缺点是运行成本非常高,易造成长期的二次污染。

(2)湿法脱硫。如 PDS 等传统脱硫方法。湿法脱硫具有安全可靠,运行稳定、运行费用低于干法脱硫等优点。但是,湿法脱硫的缺点也很明显,那就是装置投资高、设备腐蚀严重、环境污染大,对有机硫几乎没有脱除效果,而对于变压吸附工艺的吸附剂,危害最大的就是有机硫,它会造成吸附剂寿命减少或失活,影响吸附效果,从而影响了产品氢气质量。另外,经脱硫后产生的硫渣及含硫废水易造成二次污染。

该装置采用目前最先进的,并且是非常成熟的两段法吸附技术,即把 PSA 脱碳和 PSA 制氢 2 种工艺合二为一,取长补短。结合焦化公司对解析气中硫含量要求不高的实际情况(因焦炉煤气中硫含量的波动较大,从本装置分离出的解吸气占平顶山煤业集团煤气总量的比例较小,且解吸气热值高出焦炉煤气 40%,并经过多级净化,用途广泛),从根本上解决了有机硫处理的难题。该装置第一段采用 PSA 脱碳技术,可以大幅度脱除原料气中有机硫、无机硫、CO<sub>2</sub>、CO 等杂质组分,使氢气体积分数达到 95% 以上,同时将原料气中的总硫质量浓度从 500~400 mg/m<sup>3</sup> 脱除到 10 mg/m<sup>3</sup> 以下,然后进入下段 PSA 制氢工序,由于专用耐硫吸附剂对硫的解吸性能非常好,可以循环使用(与 CO<sub>2</sub> 的吸附解吸性能接近),同时也保证了 PSA 脱碳吸附剂使用寿命可以达到 10 年以上,第二段 PSA 制氢吸附剂使用寿命更长,可以达到 15 年以上。

### 1.2.4 两段法提高氢气回收率

传统 PSA 制氢工艺中氢气回收率只有 70%~80%,而该装置选用的工艺技术可将氢气回收率提高到 95% 以上,从这套装置来讲,解吸气全部返回到煤气管网,因此,从表面上讲,氢气回收率似乎并不重要,但氢气回收率低,则会增加原料气量,不仅仅会增加压缩功耗,同时也增大了装置对杂质组分的处理量,导致装置运行费用增大,氢气成本增高。因此,努力提高氢气回收率是降低氢气成本,提高经济效益的有效手段。

该装置推荐采用目前最先进的两段法吸附技术是提高氢气回收率的最佳方案。将 PSA 二段制氢的逆放废气回收作为本装置的升压气;将 PSA 二段制氢的解吸气用于 PSA 一段脱碳的冲洗气;将一段 PSA 脱碳的逆放气和抽空解吸气作为除油器和 TSA 系统的冷吹气和再生气使用,最后全部返回解吸气管网。

从投资角度讲,该装置由于采用了两段法吸附技术,使主装置总投资由 4 200 万元降低到 3 000 万元。

### 1.2.5 脱氧系统无需干燥设备

在国内已经运行的 PSA 制氢装置中,凡是对产品氢中 O<sub>2</sub> 含量有要求者,几乎无一例外,均设计了一套钯催化剂+等压干燥系统,其原因是 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的分离系数较小,仅仅通过 PSA 很难达到产品氢气对微量杂质 O<sub>2</sub> 含量的严格要求(一般均要求体积分数小于 1×10<sup>-5</sup>)。

(下转第 46 页)

理如图 1 所示。

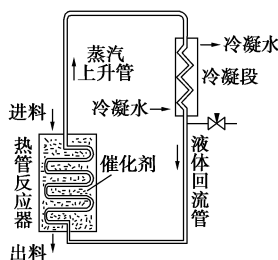


图 1 热管反应器基本原理简图

工业应用的反应器属于压力容器,其外壳为圆筒形。因此将热管蒸发段设计成螺距相同、纵向高度相同,而横向宽度不同的若干根蛇形热管等距离平行排列的内取热构件,安装在圆筒形反应器内,形成催化剂包埋热管的状态,构成热管反应器,其横截面如图 2 所示。当反应物流过催化剂床层发生化学反应并放出热量时,则反应热通过催化床层传递给热管内的工作介质,然后工作介质以相变方式吸收

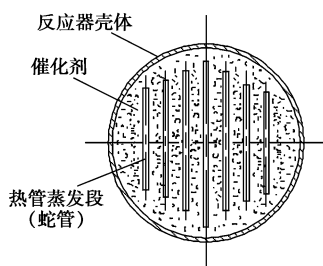


图 2 热管反应器横截面图

(上接第 44 页)

在预留的脱氧系统中,取消了干燥系统。主要是因为如果产品气中要求  $H_2O$  体积分数  $\leq 6 \times 10^{-5}$ , 则脱氧系统放在 PSA- $H_2$  二段后面,不需要干燥系统;如果产品气中要求  $H_2O$  体积分数  $\leq 1 \times 10^{-5}$ , 则脱氧系统放在 PSA-C/R 和 PSA- $H_2$  二段之间,同样不需要干燥系统。

## 2 不足之处及整改措施

(1)在对冷凝系统及除油器进行蒸汽再生时,其再生蒸汽导淋插入高低位水池(系统伴热导淋和脱氧器导淋也排入池内),系统再生废热直接进入水池,致使池内废油液位被不断加热至局部沸腾。池内含大量的苯,苯被挥发出去(苯、萘沸点约为  $80^\circ C$ )而导致周围环境受到污染。

(2)制冷机组冰机制冷量不够。从目前冬季运行情况来看,环境温度较低,而且生产处于半负荷状

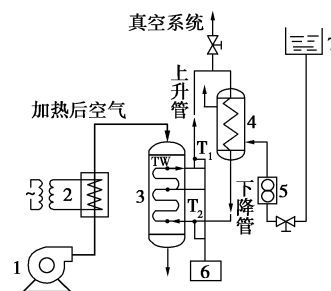
热量并产生蒸汽,蒸汽迅速到达位于化学反应器外部的冷凝段,在外部冷却下,凝结后的工作介质经下降管道通过重力回流到蒸发段实现自然循环,达到向外移热的目的,实现反应热的转换和利用。

## 2 回路热管蒸发段可视化试验

可视化试验的目的是为了定性地了解不同充液率和热流密度下回路热管蛇形蒸发段内气-液两相流的流动特性和传热特性,获得改善传热的措施。

### 2.1 试验装置及试验方法

试验装置如图 3 所示。



1—风机;2—空气预热器;3—蒸发器;4—冷凝器;  
5—流量计;6—温度测量系统;7—高位水槽

图 3 回路热管可视化试验装置示意图

小型鼓风机将空气吹入电加热器加热后,自上而下流过回路热管的蒸发段,加热蛇形管。蛇形回路热管蒸发段(如图 4)由  $\Phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的玻璃管制成,图 4(a)所示为水平蛇形管,图 4(b)所示为具有

态,暂时可以满足生产,夏季高负荷生产时可能达不到预期的制冷效果。

(3)水质问题,该公司使用的水是焦化公司提供的二次水,某些指标达不到工业用水的要求,而且循环水冷却塔所处位置距煤加工场太近,易带入大量粉尘,会造成水质严重污染。

该公司准备增加一套苯、萘回收装置,以解决环境污染问题;增加一台制冷量较大的冰机和强制性风冷却塔。

## 3 装置运行情况

该装置自 2006 年 10 月 26 日运行至今,在试生产过程中,工艺、设备、仪表、电气等方面虽然也出现了不少问题,但整个运行情况是稳定的,没有出现大的缺陷。装置投产以来大大缓解了河南神马尼龙化工公司对氢气的需求,同时也充分利用了天宏焦化公司的焦炉煤气资源,是一个多方收益的工程。■