

变压吸附法从含氢气体中回收氢气的可行性

东方红炼油厂 李芳时

变压吸附法

氢气是现代炼油及石油化工的重要原料。目前工业上是采用电解法、天然气或轻烃的水蒸汽转化法等生产氢气。这些工艺装置的投资高，工艺复杂，能耗大，因此产品的成本也高。但是另一方面在炼油及石油化工厂中，有大量的含氢气体被排放，或作为燃料烧掉，非常可惜。如炼油厂的加氢尾气、渣油催化裂化干气，石油化工厂的乙烯排放气等，从其中回收氢气，对于企业节省能源、提高经济效益都有较大的意义。

回收炼油厂及石油化工厂的含氢气体中氢气，目前主要采用深冷分离法、中空纤维管法、吸附法（变温吸附和变压吸附）及钯膜扩散法等，这些方法的工艺比工业上制氢工艺简易，投资少，成本低，可为炼油和石油化工提供廉价氢气。但是由于含氢气体来源、组成、处理规模及对产品氢纯度的要求等不同，回收方法也不尽相同，就限制了一些方法的使用发展。近二十年来变压吸附法发展的较快，到1984年底仅美国联合碳化物公司已售出246套装置。

国内在六十年代末开始了科研工作。1973年西南化工研究院开发了此项技术，七十年代中期完成了4床层流程的研究，用于工业化，处理规模为500、1000标米³/时，已经在化工系统建成投产了1000标米³/时规模装置两套，原料气为合成氨弛放气，氢回收率只有60~70%。

变压吸附法是六十年代发展起来的工艺，美国联合碳化物公司对空分和其他气体分离技术加以改进发展成“PSA”（Pressure Swing Adsorption）技术，并于1964年研究成功用来提纯氢气。七十年代得到迅速发展的一种比较经济，设备简单，不需要特殊材料，动力设备少等优点的回收和提浓氢气工艺。从最初的4床层流程发展到10床层吸附装置，氢回收率从50~60%（体积）上升到80~85%（体积），允许原料气中杂质含量可达40%左右，产品氢纯度可高达99.999%。目前世界上最大的装置处理量达85000标米³/时。

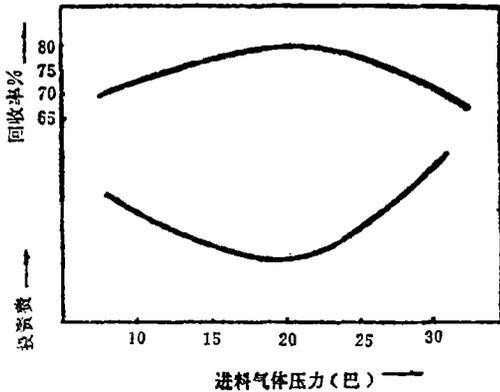
1. 原理

变压吸附是物理吸附，采用分子筛或活性炭、硅胶等作吸附剂，当含氢气体通过吸附床层时，在常温及相同压力下，氢气以外的杂质同时被吸附除去。在高压下（原料气压力）将含氢气体中的CO、CH₄、CO₂、C₂~C₃、H₂O、N₂、C₄~C₈、H₂S等杂质有效地除去，而得到高纯度氢气；在低压（吸附床层的残压）下解吸，吸附剂所吸附的杂质解吸出来，吸附剂并得以再生，再进行下一次的吸附—解吸循环。

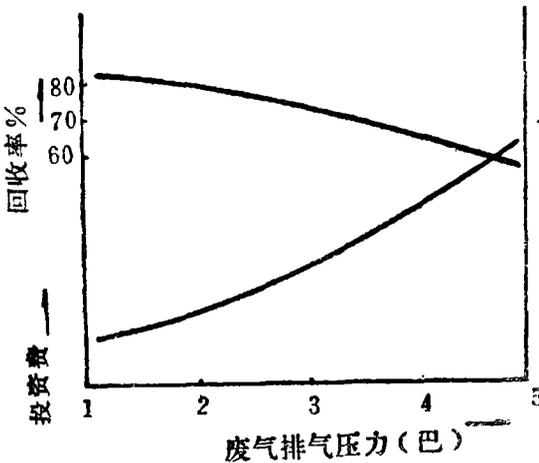
2. 工艺条件

吸附压力：是指进料气压力，“PSA”

法适用的进料气压力为8~41公斤/厘米² (表)。最理想的吸附压力为16~20公斤/厘米² (表)。此时的氢回收率最高，投资最省，见图1。



尾气压力：就是排放气压力，它与氢回收率有关系。当吸附压力一定时，降低排气压力，则尾气中的氢浓度就降低，氢回收率就提高。如果排气压力提高，投资费用增加，氢回收率降低，见图2所示。一般是根

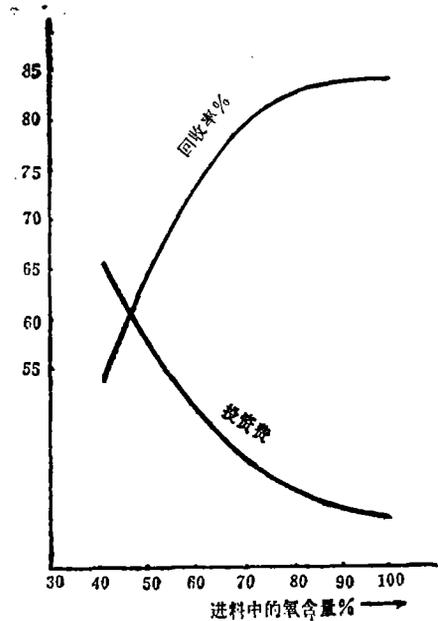


据进料气压力来确定适宜的尾气压力，即将进料气压力（绝压）与排放气压力（绝压）之比称为压力比，“PSA”技术允许的最小压力比为5。

吸附温度：变压吸附适用的温度范围为10~40℃。如果温度过低，将影响一些杂质

的脱吸率而达不到再生的要求。如果温度过高，会造成吸附剂损坏。

原料气：变压吸附技术要求原料气中氢含量至少为20%（体积），一般以30~35%（体积）以上为宜，氢含量愈高，氢提浓效果愈好。杂质含量高，吸附热大，收率损失大，投资也高。进料气中氢含量与氢回收率和投资的关系见图3。



氢纯度与回收率：产品氢纯度提高，氢回收率就降低，吸附时间缩短，投资增加显著。一般产品氢纯度为99.999%时的投资，比99.9%增加15~20%。产品氢纯度、氢回收率和吸附时间的关系大致如下：

氢纯度 % (体)	氢回收率 % (体)	吸附时间 (分钟)
98	81	4.2
99	80	4
99.9	79	3.8
99.99	77	3.5

3. 工艺特点

工艺过程简单。高压吸附，低压脱附，

常压下只须降低压力，通过少量排放气便可再生，在极短的时间内切换一次，循环周期短，吸附剂利用率高，设备体积比较小。

操作弹性大。对物料的适应范围可在设计值的30~120%变化。

操作压力低，产品氢压力损失小。变压吸附法所需要的原料气压力较低，宜用于重油催化裂化干气、重整氢气的提浓，产品氢压力比原料气压力仅降低0.7左右。

产品氢纯度高。变压吸附法几乎能完全脱除对下游装置有害的杂质，如O₂、CO、CO₂、N₂等，氢纯度可达99.999%，适合对氢纯度要求较高的油品加氢工艺的需要。

无污染。变压吸附法只有两种输出物料——产品氢气和尾气，尾气是质量比较好的燃料气，也是制氢的好原料气。

容易操作。变压吸附装置为自动程序控制，起动、切换及停止方便。

开工迅速。原料气进入变压吸附系统后只需几个小时，即能生产出纯氢气。

容易维修。没有冷换设备，唯一的动部件是阀门，只要定期更换阀座。

采用变压吸附法提浓含

氢气体中的氢气

我厂两套催化裂化装置，总加工能力为

240万吨/年，原料油不足，混炼渣油势在必行。如果改造一套催化裂化装置，按混炼25%（重）减压渣油安排生产，可得到含氢40~60%（体）的干气，经分离提浓获得纯氢。我厂双金属催化重整装置年加工量15万吨，可得含氢86%（体）以上的重整氢气，是提浓生产纯氢的理想氢气来源，国外应用甚广。提浓后的产品氢气，用于我厂新建60万吨/年加工能力的催化轻柴油加氢精制、润滑油、石蜡加氢精制工艺上。

1. 含氢气体的来源和产量

我厂拟引进美国联合碳化物公司技术——变压吸附法，其原料气有两个来源，产量测算如下。

（1）催化裂化干气。提升管催化裂化装置，于1985年7月投用，由美国菲利浦公司引进的金属钝化和内取热技术，而后混炼减压渣油生产含氢干气。干气产量、产氢量的测算，是根据菲利浦公司提供的试验数据，并参考国内工业生产数据。

菲利浦公司提供的催化剂钝化前、后氢产量见表1。

混合油为蜡油：大庆减压渣油 = 3 : 1（重量比）。蜡油比重：0.8678；大庆减压渣油比重：0.9037；混合油比重：0.8768。

菲利浦公司对钝化后的混合料产氢率给了保证降低值，即催化剂钝化后比钝化前氢产量保证降低35%。为了比较产氢量的变

表1

项 目	催 化 剂	兰 Y—15 剂 (未钝化)	兰 Y—15 剂 (钝化)
	3A.Y—9混合剂 1*	2*	3*
原 料 油	蜡 油	蜡 油	蜡 油
氢产量：标英尺 ³ /桶，新进料	26	246	208
原 料 油	混合油	混合油	混合油
氢产量：标英尺 ³ /桶，新进料	—	342	286

化, 取30%、35%和40%三组氢产量降低率数据列于表2。

表2

降低率%(重)	30	35	40
降低量: 标英尺 ³ /桶, 新进料	102.6	119.7	136.8
实际量: "	239.4	222.2	205.2

以表2的数据为基础, 分别测算出我厂催化裂化掺炼重油后, 年加工能力100万吨、80万吨的纯氢产量和产率(对进料%重), 见表3。

表3 纯氢产量、产率

实际产量	239.4标英尺 ³ /桶新进料		222.2标英尺 ³ /桶新进料		205.2标英尺 ³ /桶新进料	
产氢项目	标米 ³ /时	吨/年	标米 ³ /时	吨/年	标米 ³ /时	吨/年
100万吨/年	6079.5	4367.5	5645.3	4055.4	5210.5	3743.2
80万吨/年	4863.6	3494	4516.2	3244.5	4120	2960
氢产率%(重进料)	0.44		0.41		0.37	

表4 回收氢气产量

100万吨/年	4742	3406.7	4290.4	3082.1	3855.8	2770
80万吨/年	3793.6	2725.3	3432.3	2465.8	3048.8	2190.4
氢回收率%	78		76		74	

催化裂化干气的压力10公斤/厘米², 可采用10床层变压吸附装置, 其氢回收率比较高, UCC报价其氢回收率为78%。如果以降低率35%的氢产量为基准, 取其氢回收率为76%, 其它分别为78%和74%。

干气中浓度(体)50%。

则:

100万吨/年加工能力干气产量: 11290.6 标米³/时

80万吨/年加工能力干气产量: 9032.4 标米³/时

催化裂化干气产量。由于菲利浦公司没有提供干气组成数据, 其测算基础以工业生产数据——干气对进料的产率5%(重), 则干气总产量为:

将菲利浦公司的氢产量保证降低35%的数据各项气体产量列入表5, 做为可行性依据。

100万吨/年加工能力干气产量: 50000吨/年

(2) 催化重整氢气: 我厂半再生式双金属催化重整装置, 1984年改造后加工能力达到15万吨/年, 取其标定数据为测算基础数据列于表6。

80万吨/年加工能力干气产量: 40000吨/年

循环氢、纯氢和回收氢产量测算结果如表7。

若以菲利浦公司的氢产量降低35%的数据为基础, 取其5645.3标米³/时氢产量为占

表5

项 目 加工能力	干 气 产 量		氢 气 产 量		回 收 氢 产 量	
	标米 ³ /时	吨/年	标米 ³ /时	吨/年	标米 ³ /时	吨/年
100万吨/年	11290.6	50000	5945.3	4055.4	4290.4	3082.1
80万吨/年	9032.4	40000	4516.2	3244.5	3432.3	2465.8

表6

项 目 标定号	进 料 量 (吨/时)	循 氢 产 量 (标米 ³ /米 ³ 进料)	循 氢 纯 度 (%)	循 氢 产 率 (%重,对进料)	纯 氢 产 率 (%重,对进料)
15—1	19.220	196.3	87.3	4.90	2.17
15—2	19.315	206.1	85.5	5.40	2.27
平 均	19.268	201.2	86.4	5.15	2.22

表7

项 目 加工量	循 环 氢 产 量		纯 氢 产 量		回 收 氢 产 量	
	标米 ³ /时	吨/年	标米 ³ /时	吨/年	标米 ³ /时	吨/年
153吨/年	5366.5	7725	4636.7	3330	3802.1	2731.4

氢回收率以UCC报价数据82%为准。

2. 近期、后期原料气产量和装置规模

对两种含氢气体测算数据综合列入表8。

表8

项 目 时 期	含 氢 气 体 产 量		纯 氢 产 量		回 收 氢 产 量	
	标米 ³ /时	吨/年	标米 ³ /时	吨/年	标米 ³ /时	吨/年
近 期	14398.9	47725	9152.9	6574.5	7234.4	5197.2
后 期	16657.1	57725	10282	7385.4	8092.5	5813.5

两种氢源可提供：48000~58000吨/年 时，纯氢产量为9000~10000标米³/时（合原料气，合15000~17000标米³/时的流量，6500~7400吨/年），回收氢产量为7000~因此，提浓装置的规模确定为18000标米³/8000标米³/时（合5200~5800吨/年），氢纯

度可达98% (体)。

产品氢的使用。提浓后的氢气, 主要用于我厂加氢精制装置, 氢气平衡测算如表9。

表9

加氢精制	加工量 (万吨/年)	耗氢 (%重)	氢气量 (吨/年)
石蜡	3~5	0.4	120~200
润滑油	15~20	0.4	600~800
催化柴油	60	0.8	4800

由表9可见, 近期总耗氢量为5520吨/年, 后期总耗氢量为5800吨/年, 总的来看,

回收的产品氢产量与耗氢量持平。

3. 投资、成本和效益

(1) 投资。根据美国联合碳化物公司初步报价, 采用10床层流程, 总投资折合人民币估计为1460万元。其中包括的项目费用如下: 设备费, 836.6万元, 吸附剂费: 379.2, 万元专利费, 72.6万元, 安装费, 37.5万元, 土建费: 26.1; 万元其它费用: 108万元。

(2) 成本。装置处理的原料气、动力及补料的消耗, 设备折旧等费用合起来为总成本。

①成本估算明细表 (见表10)。

表10

成本项目单位	数 量	单 价	合 计 (万元)
原 料			335.74
催化干气	40000吨	45.31元/吨	181.24
重整氢气	7725吨	200.00元/吨	154.50
动 力			68.92
循环水	38400吨	0.049元/吨	0.19
电	718080度	0.088元/度	63.19
蒸 汽	3840吨	12元/吨	4.61
净化空气	230400标米 ³	0.03元/标米 ³	0.69
氮气	4000标米 ³	0.06元/标米 ³	0.21
补 料			45.18
吸附剂	20吨	22590元/吨	45.18
折旧费等			169.88
总合计			619.72

②实际总成本。原料气经提浓氢气后, 尾气返回燃料管网, 仍做燃料气使用, 因此, 总成本中应扣出返回去的尾气成本费。催化干气返回尾气量39534吨/年, 合170.07万元/年; 重整氢返回尾气量4993.6吨/年, 合99.872万元/年。合计: 269.942万元/年, 实际总成本应是: 349.778万元/年。产品氢

的加工费合: 633.66元/吨, 0.057元/标米³。

(3) 效益。提浓装置的经济效益, 主要从各加氢精制装置改善产品质量体现出来。就其本身来看, 其效益是非常显著的。如按市售产品价2000元/吨计算, 产值是1104万元/年, 利润为799.4万元/年。如果以变压吸附法提浓氢气的单位成本与蒸汽转化法

制氢产品成本相比,则要低3~4倍,即变压吸附法产品氢0.05~0.06元/标米³,“制氢”产品为0.20~0.25元/标米³。

从含氢气体中提浓氢气的意义

从炼厂气中(渣油催化裂化干气、重整氢气、加氢尾气等)提浓氢气,其技术经济意义是非常明显的,下面分别叙述。

1. 扩大了氢气资源,促进了我国加氢工艺的迅速发展。有了氢气,加氢精制、加氢裂化等工艺对氢气的要求就得到了满足,即能使油品加工向深度加工发展,又能改善产品质量,增加品种。同时降低了油品的消耗,延长了用油设备寿命,减少了污染程度。

2. 节约了能源,成本降低,经济效益高。从催化干气中提浓氢气,仅仅消耗干气,而干气在目前只做一般燃料烧掉。提浓氢气后的尾气仍然是质量较好的燃料气,还

可做制氢的原料气。因此,既得到了廉价氢气,又节约了用于制氢的油或液化气,而且产品氢的成本比轻油转化制氢低3~4倍。

3. 对加氢工艺的影响。催化重整氢气的氢浓度较高,目前各炼油厂都是直接用于加氢工艺上,但是由于仅有85%左右的浓度,影响加氢深度。促使反应压力、氢油比等反应条件的提高,直接影响装置投资、能耗偏高,使设备制造技术难度增加。提浓后使用,上述影响都能得到明显的改善。下面两个表所列数据可清楚地看出影响的情况。

(1) 新氢纯度影响加氢反应系统压力的降低。

从表11可见,新氢纯度99%与85%时,在25、60两个氢分压下,反应系统总压相差8、15公斤/厘米²。明显地影响着投资、钢材耗量和设备制造上的技术要求。

(2) 新氢纯度影响加氢气油比的降低。

表11

新氢纯度%(体)	99	97	95	90	85	80
25公斤/厘米 ² 氢分压时反应总压(公斤/厘米 ²)	32.2	33.5	35.5	38	40	42.2
60 " "	75.5	78	81.5	87	91	95.5

表12

新氢纯度%(体)	99	97	95	90	85	80
氢油比(体)			350			
" (分子比)			3.13			
平衡压力(公斤/厘米 ²)			30			
反应出口氢浓度%(体)	90.67	86.20	80.16	78.41	72.88	57.37
氢油比	366	386	416.6	426.4	460.2	590

加氢反应要求一定的氢油比,在工业装置上或工程设计中出现或测得的是气油比,其关系为:气油比=氢油比/反应出口氢浓度。

同新氢浓度,其气油比相差较大。以新氢浓度99%、85%的数据相比,气油比相差60,直接影响加氢反应能耗,还影响新氢压缩机、循环氢压缩机、进料泵的功率消耗。

表12数据说明,在一定的氢油比时,不

(下转第131页)

月,日	一 循		三 循		月,日	一 循		三 循	
	6400测试	车间测试	6400测试	车间测试		6400测试	车间测试	6400测试	车间测试
5,9	1.40	1.44	1.82	1.89	5,20	1.38	1.37	2.48	2.22
5,10	1.48	1.55	1.96	2.00	5,21				
8,11	1.66	1.52	2.19	1.93	5,22	1.38	1.35	2.30	2.34
5,12	1.43	1.49	2.10	2.01	5,23	1.48	1.45	2.24	2.39
5,13					5,24	1.45	1.40	2.35	2.15
5,14	1.55	1.54	2.16	1.97	5,25	1.50	1.30	2.45	2.45
5,15	1.55	1.73	2.21	2.24	5,26	1.43	1.31	2.29	2.26
5,16	1.42	1.58	2.20	2.14	5,27				
5,17	1.42	1.51	2.27	2.20	5,28	1.68	1.47	2.34	2.28
5,18	1.49	1.44	2.41	2.16	5,29	1.64	1.61	2.56	2.26
5,19	1.44	1.32	2.36	2.16	均值	1.49	1.47	2.26	2.17

参考文献

〔1〕 洞庭化肥厂,用 K^+ 、 SiO_2 测定循环水浓缩倍数的探讨

〔2〕 丰田环吉著《工业用水及水质管理》

〔3〕 上海化工学院,《水质稳定工艺》

〔4〕 沈鸿礼,中性载体PVC膜钾电极在工业循环冷却水中的应用—浓缩倍数监控

〔5〕 6400火焰光度计说明书

〔6〕 南开大学,《分析化学》

参考资料

〔1〕 《石油炼制》1976年第6期、1978年第2期、1979年第6期、1982年第11期、1984年第3、6、7期

〔2〕 《炼油设计》1984年第2、4期

〔3〕 《石油炼制译丛》1984年第8期

〔4〕 燃化部科技情报所《制氢》,1974年

〔5〕 中国石油化工总公司科技情报所《炼厂气的加工和利用》1984年

〔6〕 北京设计院《炼厂设计情报》1983年9月

〔7〕 石油化工科学研究院《国外石油化工动态》254期

〔8〕 东方红炼油厂《与UCC座谈小结(一)、(二)》1984年11月

〔9〕 《烃加工》(英)1982年№4,161页

(上接第120页)

结束语

变压吸附技术,在我国炼油工业上尚未得到推广应用,UCC公司已出售的246装置,没有一套是用于提浓催化干气中氢气的,但提浓的技术是成熟的。UCC公司根据吸附剂对含氢气体中杂质各单组份的吸附—解吸实验数据,由电子计算机进行混合气体的吸附—解吸模拟试验,报出干气提浓技术方案。因此,采用变压吸附法提浓干气中氢气是可行的。

变压吸附技术引进后,应着手对国内吸附剂进行开发研究,便于催化干气提浓氢气技术推广使用,为加氢工艺发展提供氢气。