

# 制氢装置的技术改进

西南化工研究院 陈绳武

以烃为原料的蒸汽转化制氢工艺流程，采用变压吸附（Pressure Swing Adsorption缩写为PSA）技术代替传统的净化技术已获得推广。

美国联碳公司(Union Carbide co)于1966年首先采用PSA技术净化中变气制取高纯度氢，其装置投产以来，直统计到1982年7月为止该公司已投产74座〔1〕，其中PolyBed\* 10塔PSA装置于1977年在西德莱茵——鲁德维西港Winter shall公司投产，该制氢装置以石油液化气为原料，采用二步蒸汽转化，产氢设计能力为47000标米<sup>3</sup>/小时，从含氢71%的中变气中提纯为99.999%〔2〕。目前单系列PolyBed PSA装置的最大产氢能力为82500标米<sup>3</sup>/小时，并作为制氢装置的组成部份并入使用〔1〕

在国内尚未见有大型制氢装置或合成氨装置采用PSA技术，然而一些中型炼油厂为提高油品质量，在炼油装置技术改进中配套建设产氢能力为5000~10000标米<sup>3</sup>/小时装置上，已采用PSA净化技术，并列为计划项目。

制氢工艺流程中的净化系统有传统技术、深冷、薄膜渗透以及PSA技术。本文仅就传统制氢流程和采用PSA技术流程进行对比评述；讨论了装置最佳化设计；介绍PSA技术概况。

## 一、两种流程的对比

两种制氢装置的示意流程见图1。传统

流程为转化气先经中变炉，使CO含量降至3%以下，再经低变炉，使CO含量降至0.2%以下，再经CO<sub>2</sub>脱除和甲烷化转化炉，使之CO+CO<sub>2</sub>≤10ppm。脱除CO<sub>2</sub>常用物理吸收法（甲醇洗涤，Selexol法等）和化学吸收法（我国引进13套大型氨厂均采用化学吸收法，其中有8套为苯菲尔法，5套氨基乙酸法），本文作对比对象的传统流程上采用UCAR法。这种流程产氢纯度为~97%。采用PSA净化技术的流程是中变后进入PSA装置，这种流程产氢纯度为99.999%，其中杂质含量也可降至CO+CO<sub>2</sub>≤10ppm。

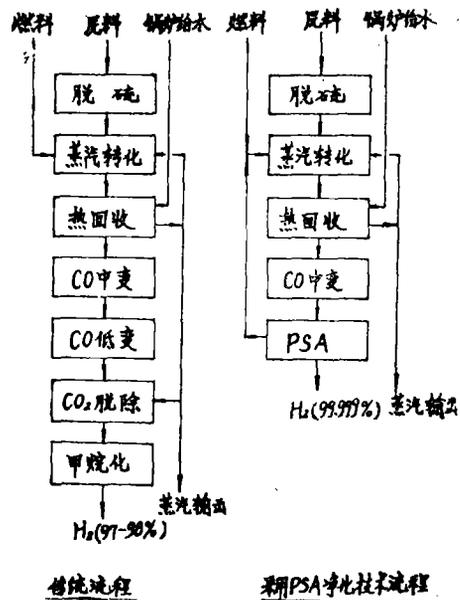


图1 两种流程示意框图

注\*PolyBed和Hyslv系UCC为PSA装置注册商标。PolyBed为6~10塔PSA装置，Hyslv为4塔PSA装置。

迄今polyBed PSA装置单系列处理能力可达到传统流程同样规模, 这为评价以上两种流程提供可比的基础。它们的设计基础条件列下:

产氢能力  $50 \times 10^6$  标英尺<sup>3</sup>/天 (即 59000 标米<sup>3</sup>/小时)  
 产品氢压力 350 磅/英寸<sup>2</sup> (表) (即 24.6 公斤/厘米<sup>2</sup>)  
 氢纯度 传统流程 97%  
 采用PSA流程 99.999%  
 原料 石脑油  
 燃料 石脑油或2°燃料油  
 过热蒸汽输出 1000 磅/英寸<sup>2</sup> (表) 850° F (即 70 公斤/厘米<sup>2</sup>, 454°C)

对比装置的各自热平衡见图2, 图3(3)

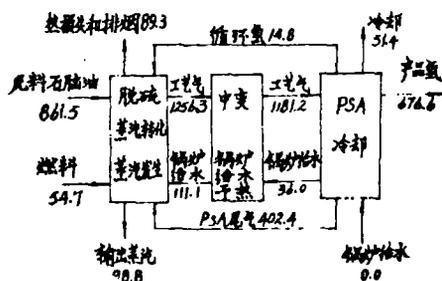


图2 采用PSA流程热平衡图( $\times 10^6$ ·英热单位/小时)

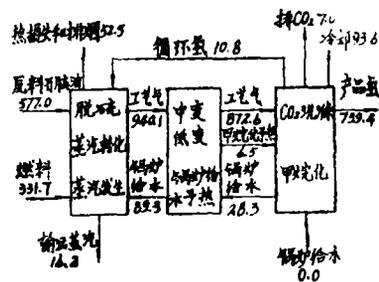


图3 传统流程热平衡图( $\times 10^6$ ·英热单位/小时)

以上两图都是最大限度地回收过程的废热, 在可比的基础上绘制的。由于采用PSA流程的氢回收率比传统流程低些, 需要耗原料增加, 转化炉处理能力加大。此外转化炉燃料的一部份是热值较低的PSA系统解吸尾气, 增加了转化炉排烟量。这二方面的原因使得采用PSA流程的转化系统热损失和排烟带出的热量增多。在净化系统方面传统流程的热能消耗明显地大。从制氢装置总的能量平衡来看, 虽然采用PSA流程需输入的原料加燃料总能量比传统流程多, 然而前者流程的蒸汽输出比传统流程约多六倍。根据以上两图上数据计算得到, 采用PSA流程总热率为84.6%, 传统流程为83.2%。

和图2、3相适应的两座对比装置的投资及产品成本计算结果列表1(3)。从表看出装置投资采用PSA流程略高于传统流程, 然而过程热效率较高(特别是蒸汽输出作价的情况下), 采用PSA流程所增加那部份投资, 若用此两座装置的产品氢的差价来

表1

制氢装置流程	采用PSA流程	传统流程
总建设投资*(万美元)	1650	1600
产品成本(以美元/小时计)		
原料	1990	1332
燃料	125	765
锅炉给水	32	13
冷却水	15	22
电耗	22	28
蒸汽输出折价	246	41
原料和公用工程成本小计	1938	2119
折旧费**	660	640
劳工费	60	80
护修费**	41	59
产品成本总计	2699	2898
单位产品成本(以美元/1000英尺 <sup>3</sup> 计)	1.30	1.40

注: • 以单系列装置, 1977年报价  
 •• 每年折旧费为投资总额32%计  
 ••• 护修费分别以2%和3%的投资总额计入

偿还的话, 计算表明约需4个月左右即可收回。文献〔4〕提供了1982年的对比数据, 此数据已考虑能源上涨, 美元贬值等因素, 所增加的那部分投资, 约需7个月的产品氢差价来偿还。

## 二、最佳化设计

一般认为(一座高效的制氢装置所耗的原料加燃料的总量应为最低, 然而在大多数情况下这并非是很确切。应该考虑该过程总的热能平衡, 特别是过程废热回收, 并以某种形式输出的有效能量。本节评叙制氢装置首先确定设计装置的共同参数(转化炉出口处操作压力和操作温度; 水碳比; 转化后的甲烷残余量; 催化剂类型和数量等), 然后

在以上参数基础上, 以过程总输出热量和总输入热量之比的百分数高低来评叙装置是否达到最佳化。

表2列出七种流程的比较表〔5〕。这七种流程以流程1°为基础, 并根据用户具体情况增添设备和完善流程, 使之达到各自的设计目标。

流程1°见图4, 该流程以天然气为原料(以它为例, 所得到的结果同样适用于其他烃类为原料的制氢装置), 转化炉出来的转化气同原料气换热, 原料气被预热至370℃左右进氧化锌层进行加氢脱硫, 再和饱和水蒸汽混合, 经转化炉对流段被预热至400~480℃之间。转化炉出口操作压力为17.5~28公斤/厘米<sup>2</sup>, 温度为816~871℃。出转化炉的

表 2

流 程 序 号	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
各 流 程 目 标	最低成本	高 效 率 低 成 本	原料加燃料 总量低, 高 效	原料加燃料 总量最低	原料量最低 燃料量较低	原料量最低 效 率 高	原料加燃料 总量最低 输出电能
设计参数							
原料气预热温度, ℃	398.9	398.9	537.8	537.8	537.8	398.9	1000
烟囱排气温度, ℃	260	148.9	148.9	148.9	148.9	148.9	148.9
燃烧用空气温度, ℃	15.6	15.6	15.6	315.6	315.6	15.6	315.6
PSA效率, %	75	75	85	85	85	85	85
低 变	无	无	无	无	有	有	无
烟道气温度, ℃	982.2	982.2	982.2	982.2	982.2	982.2	982.2
估算参数: (每产1000标米 <sup>3</sup> 氢计)							
原料 ×10 <sup>6</sup> 千卡	33.452	33.452	29.516	29.516	28.072	28.072	29.516
燃料 ×10 <sup>6</sup> 千卡	9.498	9.498	9.797	5.908	7.612	13.299	5.908
原料加燃料 ×10 <sup>6</sup> 千卡	42.950	42.950	39.313	35.424	35.685	41.372	35.424
输出蒸汽, 公斤°	48.67	56.75	43.81	24.11	27.42	54.03	—
发电, 度**	—	—	—	—	—	—	3.27
效率, %***							
输出蒸汽有效益时	82.92	87.25	87.73	84.53	86.06	88.74	77.43
输出蒸汽无效益时	56.77	56.77	62.02	68.83	68.32	58.93	77.43

注: • 每公斤蒸汽相当653.52千卡

•• 每度电相当2646千卡

$$*** \text{效率} = \left( \frac{\text{产品氢热值} + \text{蒸汽输出热值} + \text{电能当量热}}{\text{原料气热值} + \text{燃料热值}} \right) \times 100$$

气体先通过废热锅炉回收热量，再同原料气换热，气体被冷却至350℃左右进中变炉，出中变炉气体温度为400~423℃。经回收热量（用于预热锅炉给水和除氧器给水）后，自身冷却至环境温度（冷却过程中出来的冷凝水也回收作为锅炉给水）进PSA装置，所有杂质CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O等一次被清除。转化炉排出的烟气在对流段换热，先经蒸汽发生器盘管和原料气预热盘管，再经另一组蒸汽发生器盘管。烟气自身冷却至260℃左右排空。这流程具有产品氢成本最低的特点。

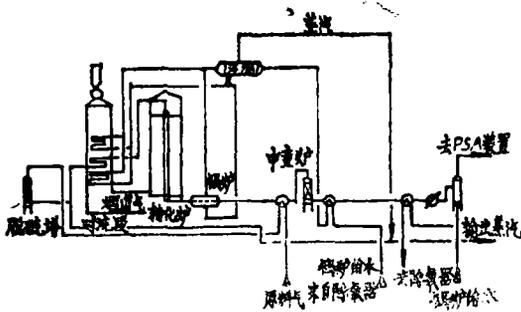


图4 流程1\*制氢装置

流程2\*和1\*仅有很小差异，在转化炉对流段增设了一组作为锅炉给水换热盘管，（此组盘管和中变后的换热器分别通有相同的流率）使之排烟温度下降为149℃左右，提高过程的效率。值得指出，如果烟道气通道中补充燃料供热，使原料气预热温度达到或者高于480℃，在此操作条件下其经济效果会更好些。

流程3\*和2\*基本相同，只是在废热锅炉之后增设一个换热器，作为工艺用的蒸汽预热器。在这流程中，原料气预热温度可达538℃左右，使之燃料需要量有所下降，而热效率仍然是较高，但比2\*稍低一些。

流程4\*和流程3\*基本相同，只是把流程

3\*中对流段中新增的锅炉给水预热改为空气预热器，将供燃料用的空气预热至400℃（一般认为空气预热至316℃左右是最经济的）。在流程4\*中使原料加燃料总量降至最低值。这种流程只适用于在输出蒸汽的价值大大低于产生相应多蒸汽所需燃料的价值时，才能显示出它的经济性和合理性。

流程5\*和4\*基本相同，只增设了低变工序，流程6\*和2\*基本相同，也只增设了低变工序。由于增设了低变，明显地降低了原料消耗量。

流程7\*和4\*基本相同。流程上对燃烧用的空气进行预热，原料气预热也达最高值，但是只设有中变工序。此外在中变后采用兰金循环发电系统代替4\*上锅炉给水换热系统。整个流程上除自身用的蒸汽之外，多余的蒸汽也供兰金循环发电。兰金循环发电示意流程见图5，在兰金循环中，循环介质在膨胀机出口压力下冷凝，然后用泵进行升压，使其比进口压力稍高一些，在此恒定压力下汽化，任其自然过热，最后通过一个径流式膨胀机进行等熵膨胀。膨胀机直接驱动发电机组发电。

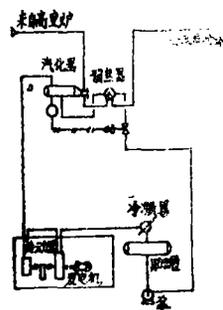


图5 兰金循环发电示意流程

从表2得到以下结论：

1. 列出的七种流程都是可行的，它们的原料加燃料总需要量（以1000标米<sup>3</sup>产品氢计）为3542400~4295000千卡；

2. 当蒸汽输出有效益时，过程热效率和单位产品的能耗无多大关系。例2°能耗最高而效率达到较高水平，4°能耗最低而效率也达到较高水平。

3. 当蒸汽输出无效益时，单位产品的能耗最低时，而热效率必是最高（除采用兰金循环发电之外）。在这种情况下采用兰金循环发电，过程效率可达77.43%。

4. 最佳化设计除考虑原料和燃料价格之外，必考虑蒸汽输出或电能输出的经济效益等因素。

以上所讨论的七种流程中都是采用PSA净化技术。由于PSA技术对烃类转化气经中变后的杂质组份CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>等能一次清除，即使以天然气为原料的转化气中含有N<sub>2</sub>，也能一并清除。鉴于这个特点，采用PSA技术的制氢装置对转化炉的操作可以选择较缓和的条件，一般来说可选择较低的转化温度和适当降低水碳比，这样可以延长炉管寿命和增加蒸汽的输出。调整操作条件后的转化气中残余甲烷含量会有所上升，然而这些甲烷组份随同杂质一并被PSA系统清除，并送往转化炉供作为燃料用。最佳化设计如何考虑水碳比参数请参见图6、7〔6〕。此两图说明：当使用丁烷作为原料和燃料，转化炉操作温度和压力确定之后，以水碳比为唯一变量参数，将相应地得到原料和燃料总需要量，输出蒸汽量，转化所需热量以及匹配的PSA装置规模等相对百分比。当水碳比在3附近变化将有如下的结果。

1. 在水碳比低于3的一段范围内，总的原料加燃料量基本保持不变。即当水碳比减小，由于转化不完全导致原料需要量增加，可是在此条件下PSA系统回收的尾气热值有所增大，使之燃料需要量减少，两者相互抵消。

2. 水碳比降低，过程需要蒸汽量减少，净输出蒸汽量增加。

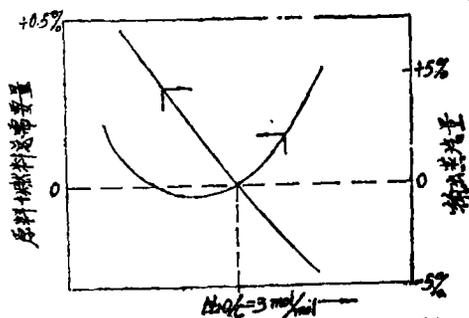


图6 水碳比对原料和燃料总需要量和输出蒸汽相对关系。

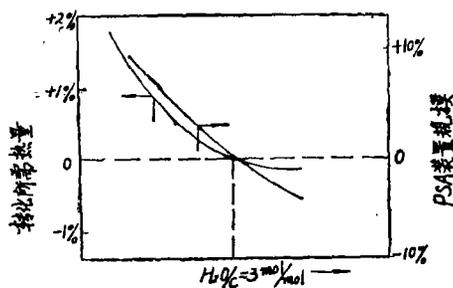


图7 水碳比对转化所需热量和PSA规模大小的相对关系

3. 水碳比若采用低于2.5，蒸汽转化所需的热量明显地增多。而水碳比在2.5~3范围，所需热量基本保持不变。

4. 水碳比降低，转化不完全，对PSA系统而言所清除的杂质量增多，则和转化工序配套的PSA工序设备要加大。水碳比变化对制氢装置其他工序的设备大小也有些影响，如当水碳比降低，脱硫设备加大，废热回收和中变系统等设备缩小。

总之水碳比适当的降低，操作成本有所下降而装置投资有微小的增加。如果输出蒸汽有较高估价，且原料与燃料价格相等，在这种条件下最佳的水碳比为低于3。

### 三、PSA净化技术

UCC早期开发的Hysiv PSA四塔一次均

压工艺〔7〕其原理见图8。塔1\*正处吸附操作步骤,在塔顶收集高纯的产品氢;塔2\*为降压操作步骤,首先使塔4\*升压,然后给塔3\*提供冲洗气;塔3\*正处较低压力下释放解吸气,然后由塔2\*来的气体进行低压下冲洗,使塔内杂质组份排放出来;塔4\*先由塔2\*来的气体充压,再由塔1\*一部份产品气使之升压到吸附状态时的压力。就每个吸附塔而言,在一个操作循环周期里要经历七个操作步骤——吸附、顺向降压平衡、顺放、逆向解吸、冲洗、升压平衡、最终充压。

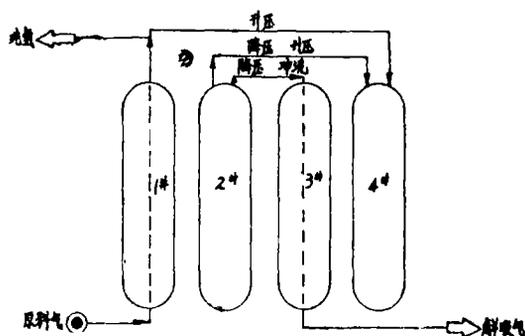


图8 四塔一次均压PSA工艺原理图

图8中塔4\*先接受塔2\*顺向降压平衡的气体,后接受塔1\*的产品氢,这二部份气体都在下一循环周期里全部回收。然而塔2\*顺向降压平衡时,刚开始通往塔4\*的气体杂质很少,然后逐渐增加,在塔4\*出现出口端杂质比进口端高,当塔4\*切换为吸附操作步骤时,塔出口端的杂质跟随产品氢出来,使之氢纯度下降,这种现象即所谓“反混”。从理论上而言,若降压——升压平衡为无数多时,可完全消除“反混”现象。然而实际上在polyBed多塔PSA装置上采用三次降压——升压平衡,产品纯度和氢回收率达到满意的程度。不同产品氢的纯度下,polyBed多塔流程比Hysiv四塔一次均压和四塔二次均压〔8〕的氢回收率分别增加10%和6.2%〔3〕〔9〕,相应地降低了设备投资。

PSA装置的吸附状态压力可在7~45公斤/厘米<sup>2</sup>范围选择,但是从转化炉操作压力和PSA装置自身的效率来决定,一般认为20公斤/厘米<sup>2</sup>左右为最佳。产品氢输出压力约比输入系统的中变气压力低0.5~1公斤/厘米<sup>2</sup>。在10塔流程上,在任何时候,处在吸附状态的相互衔接的有三个塔,即使在切换的瞬间,仍能保持恒定的输出压力,输出产品氢的流量虽然有些波动,但波动范围为±2.5%,对蒸汽转化工序不会有所影响〔6〕。

杂质释放解吸压力通常为接近常压。如果解吸压力由0.3公斤/厘米<sup>2</sup>升至4.0公斤/厘米<sup>2</sup>,有人估计氢回收率将下降20%左右〔10〕。在10塔流程上,任何时候处在解吸状态有二个塔,在较低压力下流出的尾气成分和压力仍有所波动(参见图9)。因此在流程上设有二个贮罐,第一罐作为缓冲和平衡气量的变化,第二罐作为混合平衡成分兼作缓冲。在逆向解吸刚开始瞬时,大量的释放气体充满缓冲罐,当降到一定低的压力时,有少量的解吸气直接送往混合罐,同时缓冲罐周期性地把贮积气体放回混合罐,在此罐内混合,并保持一定的低压输出尾气。经以上双个罐缓冲和混合后,输给转化炉燃料使用,对转化炉输入热量波动范围为1%以下〔6〕。

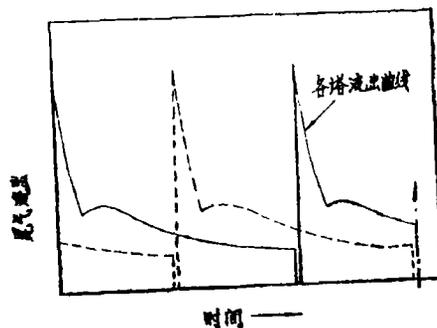


图9 解吸气流量波动图

PSA过程可获超纯产品氢, 然而当氢纯度由99.0%提高至99.999%时, 氢回收率估计下降4%(10)。表3说明(11), 当原料气组份相同, 而对产品氢的杂质组份中惰性气体和

氧要求提高, 氢回收率下降和装置投资增加, 当产品氢要求相同, 而原料气中CO组份增加, 氢含量降低, 则氢回收率进一步下降, 装置投资将有较大的增加。

表 3

	情况 1*	情况 2*	情况 3*
进PSA原料气 (关键组份)			
H <sub>2</sub>	73.96	73.96	61.01
CO	4.73	4.73	18.94
Ar	0.65	0.65	0.58
产品氢杂质要求			
Ar	100PPm		
O <sub>2</sub>	1000PPm		
CO	10PPm	10PPm	10PPm
氢回收率*	82%	81%	80%
装置投资**	240万美元	252万美元	282万美元

注: • 氢回收率为84%±2%, 表上取低值。

•• UCC于1986年4月为云南开远化肥厂PSA装置(处理气量51000标米<sup>3</sup>/小时)报价值。

制氢装置采用PSA净化技术的优越性除上述之外, 还有以下特点: 装置能力调节范围大, 在设计能力的100%~0%都可以正常运行; 装置开停车方便, 若系统操作工况已建立, 开停车只需几分钟即可; 装置稳定可靠, 开工率可达99%以上, 不必承担任何风险(在传统流程上, 往往担心含碳化合物穿漏, 导致甲烷化反应炉超温), 而且产品纯度高, 给下游用氢装置的催化剂使用创造良好条件, 减少或者完全不需弛放惰性气体。

### 参 考 文 献

[1] Union Carbide co, (Engineering products & processess)4004, 10/82(1982).

[2] D.H. Werner, G.A. Schlichthirle (フンモニゲビ工业)34,(2)28—33 (1981).

[3] J.L. Heck等, (Hydro Carbon processing)57(1)175—177(1978)

[4] KIT High Temperature Processing Symposium V, "Hydrogen plant Design Economics" (1982).

[5] 西南化工研究院编 "KTI 公司来华技术座谈资料译文汇编" p34~42页 (1983)。

[6] F.Corr, E.Rudelstorfer等, (HydroCarbon Processing)58(3)119~122(1979)。

[7] U.S.P 3,430,418.

[8] U.S.P 3,564,816.

[9] U.S.P 3,986,849.

[10] 交流资料 "UCC来华技术交流资料" (1986)。

[11] 报价资料 "UCC提供(处理气量51000标米<sup>3</sup>/小时PSA装置)报价书" (1986)。 (罗编)