

大型制氢装置的工艺改进 (PSA 工艺)

——与常规流程相比减少能耗经济节约

J.L.Heck T.Johansen

多床层变压吸附 (PSA) 单系列氢气生产装置, 其处理能力允许达到 4500 万标英尺³/天 (5 万标米³/时), 同时氢气的回收率比早期设计的 4 床层工艺增加 10%。多床 PSA 工艺与蒸汽转化法恰当的结合, 可以在大型装置上, 生产超高纯度的氢气。这比采用常规的蒸汽转化、二级变换、溶液脱二氧化碳和甲烷化流程来生产 95%~97% 氢气的费用要低。而且由 PSA 装置得到较高纯度的氢气还是一种额外的收获。

经验证明, 采用 PSA 技术的蒸汽转化制氢装置的热效率要高于常规流程。效率

改进的效果可以从产氢规模都是 5000 万标英尺³/天 (5.6 万标米³/时), 分别采用常规工艺和 PSA 工艺的经济比较中看出。

PSA 工艺的一个重要特点是单级工艺, 转化出口的物料通过吸附床时, 除氢气以外的其它组分被同时除去。以石脑油为原料的 PSA 装置可使氢气纯度高于 99.999% (摩尔百分数), 一氧化碳含量小于 10ppm, 且不含二氧化碳。如以含氮天然气为原料, 如果需要, 氮气也可被除去, 达到同样高的氢气纯度。

- | | |
|--|--|
| [11] Jpn.Kokai Tokky Koho JP, 57-130, 946. | [27] U.S.P., 3, 301, 775. |
| [12] Japan. Kokai, 78 09, 746. | [28] Japan Kokai, 76 21958. |
| [13] Ger.Offen.2, 251, 380. | [29] Japan Kokai, 68 26288. |
| [14] Japan.Kokai, 73 36, 425. | [30] Fr.p.1351913. |
| [15] Japan.Kokai, 75 135, 018. | [31] C.A.98, 88599, (1983). |
| [16] Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP, 81 39, 032. | [32] Eur.Pat.Appl.EP 63955. |
| [17] Eur.pat.Appl.Ep.57,533. | [33] 韩维屏等, 黑龙江化工, 1, 1 (1982). |
| [18] Tsunoo.M,etal,J.c.S Faraday Trans
1 77(12)3107(1981) | [34] 异丁醛一步氧化制甲基丙烯酸过程开发研究
(齐鲁石化公司研究院内部资料). |
| [19] Toshio Okuhara,etal,J.catal.83(1),121(1983). | [35] 第七届国际催化会议论文集
(中译本上册) P583. |
| [20] H.Hayashi etal.,J.catal.81,61(1981). | [36] 叔丁醇催化氧化制甲基丙烯酸研究
(齐鲁石化研究院内部资料). |
| [21] K.Kuyzinger,etal.,第八届国际催化
会议论文集 (V), P499~507. | [37] 异丁烷与丁烯烷基化探索试验. |
| [22] 王国甲等,石油化工, 13(1), 9(1984). | [38] 徐廷彪, 化学世界, 5, 195 (1986). |
| [23] Japan Kokai, 59—210, 042. | [39] [美]F.A 科顿, [英]G. 威尔金森合著,
高等无机化学 (下册) P557~563. |
| [24] Ger.offen. 2, 516, 996. | |
| [25] Cihoun, M., etal, Reach.Kinet.catal. | |

转化气中组分浓度变化时，对 PSA 装置的影响很小，这个特点允许转化工艺条件独立于氢气产品的纯度要求之外，因而为最佳转化设计提供了足够的自由度。不象常规流程那样，由产品氢气的纯度来决定工艺条件；此外，也许更重要的一点是 PSA 工艺不需要热量输入，因此在选择最佳热回收方面有更多的灵活性。其结果是采用 PSA 工艺的氢气提纯装置可达到更高的热效率。

PSA 工艺的再生靠吸附床层的减压来实现，该吸附床减压后由另一个正在减压的吸附床释放出来的氢气进行吹扫。部分氢气由于逆向减压随吸附杂质一起排入吹扫气中，这些气体可以作为转化炉的燃料，因此减少了外部供给的燃料量。为了补充释放到吹扫气中的氢气，势必要求转化部分生产更多的氢气，因而增加了原料

的消耗量和加大了转化炉的尺寸，但更高的热回收率抵销了这个缺点，结果是氢气生产的总费用（操作费+投资）仍比常规流程少。

我们选择一个以石脑油为原料，制氢规模为 5000 万标英尺³/天（5.6 万标米³/时），氢纯度为 97%，一氧化碳和二氧化碳含量小于 10ppm，操作压力为 350Psig（2.46MPa）的装置作为一个例子，分别采用常规的湿法净化工艺和多床变压吸附净化工艺进行比较。

比较的基础列在表 1。各系统均以工艺物料为基础，所以表 2 没有列出更精确的投资，只是列出了两者之间的费用差别。在作比较时费用问题尤为重要，你可以发现两者之间的费用差略小于 50 万美元。

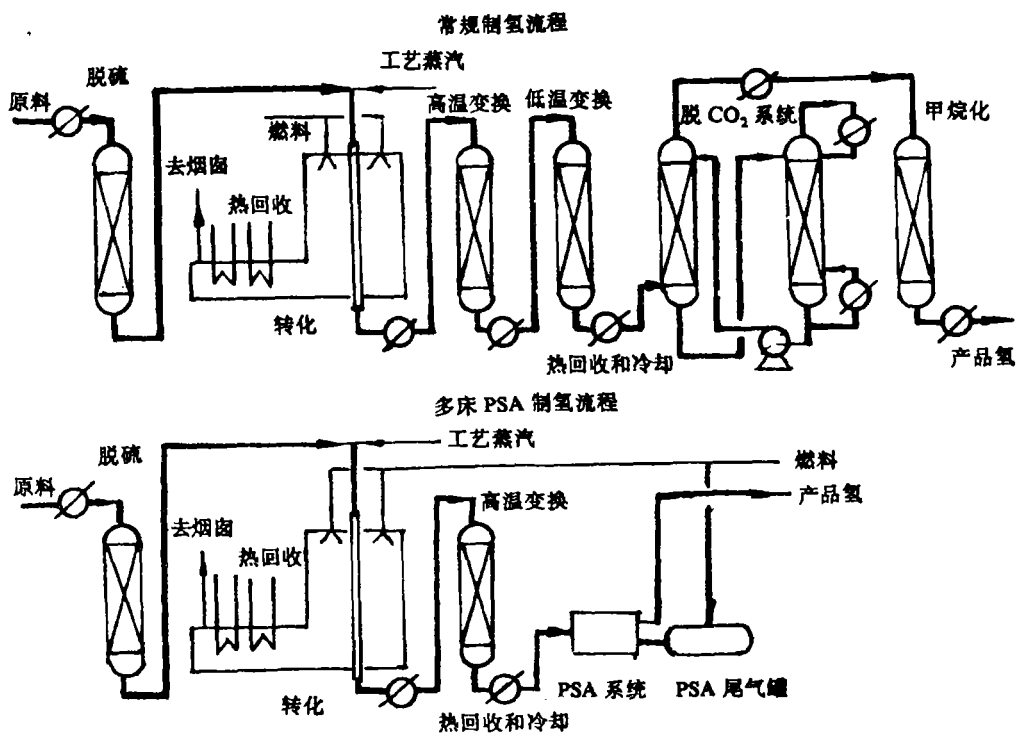


图 1 典型的工艺流程简图

表1 设计基础

制氢规模	5000 万标英尺 ³ /天 (5.6 万标米 ³ /时)
操作压力	350 Psig (2.46MPa)
氢气纯度	
常规流程	97%
多床 PSA	99.999%
原料	石脑油
燃料	瓦斯, 石脑油或 2 [#] 燃料油
输出过热蒸汽	1000Psig (7.03MPa)
规格	850 °F (454°C)

常规流程由原料脱硫槽、转化炉、高低温变换器、脱二氧化碳系统和甲烷化反应器组成。而 PSA 流程则由一个稍大一点的原料脱硫槽、转化炉、高温变换器和 PSA 系统组成。每种流程的简图如图 1 所示。在常规流程中, 转化部分的操作取决于一氧化碳的变换程度和二氧化碳从氢气中脱除的程度。如果一氧化碳变换得越少, 二氧化碳脱除得越少, 则为了满足产品氢纯度达到 97%, 氢气在甲烷化反应中的损失越大, 转化所需的水碳比也越高; 而 PSA 单元可以从氢气中脱除所有的甲烷、一氧化碳和二氧化碳, 所以转化炉的操作不取决于产品氢的纯度, 能够将其改进到理想的程度。

常规流程使用 UCAR 氨保护工艺脱除二氧化碳, 则原料和燃料的总量基本上与 PSA 制氢所需要的量相同, 而其它液体脱除二氧化碳系统需要的原料和燃料的总量稍高于 PSA 制氢装置。

虽然单系列 PSA 能够生产 5000 万英尺³/天 (5.6 万标米³/时) 的氢气, 但 PSA 基本上是利用两个系列的多床层系统。选择两个系统的主要原因是实际操作经验证明是行之有效的。

表2 制氢规模 5000 万标英尺³/天
(5.6 万标米³/时) 的经济比较

	多床 PSA	常规 流程
投资		
界区内总安装费 (万美元) (1977 年价)	1650	1600
原料及公用工程		
原料石脑油 ($\times 10^6$ Btu/h)	796	533
($\times 10^6$ KJ/h)	(840)	(562)
燃料 ($\times 10^6$ Btu/h)	50	306
($\times 10^6$ KJ/h)	53	(323)
锅炉给水 (lb/h)	157500	63800
(t/h)	(71.5)	(30.0)
冷却水 (加仑/分 $\Delta t=25^\circ\text{F}$)	4120	7480
电 (千瓦)	730	920
输出过热蒸汽 (磅/时)	70400	11700
(吨/时)	(31.96)	(5.31)
生产成本 美元/时		
原料 (2.5 美元/ $\times 10^6$ Btu/时)	1990	1332
燃料 (2.5 美元/ $\times 10^6$ Btu/时)	125	765
锅炉给水 (20 美分/1000 磅)	32	13
冷却水 (5 美分/1000 加仑)	15	22
电 (3 美分/度)	22	28
原料和公用工程	2184	2160
外供蒸汽 (3.5 美元/1000 磅)	246	41
原料和公用工程净消耗	1938	2119
投资折旧 (每年占投资 32%)	660	640
人工费	60	80
维修费 (人工和材料)	41*	59**
总的生产成本	2699	2898
单位成本 (美元/1000 标英尺 ³)	1.3	1.4

* 每年占投资的 2%; ** 每年占投资的 3%

图 2 和图 3 分别表示采用常规工艺和 PSA 工艺时主要工艺部分的能量流向图。对常规工艺和 PSA 工艺而言, 两者的能量

回收均已达到最大的程度，而且尽量置于相同的基础上。因此，在工艺效率方面的任何差别，均可以直接归因于工艺操作特点的不同。

两者的对比列于表 3。整套装置的热损失列在转化部分，并将烟道气的热损失也包括在内。两个装置转化部分的能量比较表明 PSA 制氢装置的烟道气热损失大，这不仅是由于 PSA 制氢装置的转化炉产生的氢气多，而且也由于进入转化炉的 PSA

尾气热值较低使辐射室热效率低所造成的。另一方面，较好的利用 PSA 部分的能量，可比常规制氢装置多产生五倍多的蒸汽，在 CO 变换部分没有能量损失，在氢气净化部分，常规流程的冷却水能耗明显的比 PSA 制氢流程高，因为需要能量去去除 CO₂。总的比较结果是：PSA 制氢装置的热效率是 84.6%，而常规制氢装置的热效率是 83.2%，所以 PSA 制氢装置的生产成本低（见表 2）。

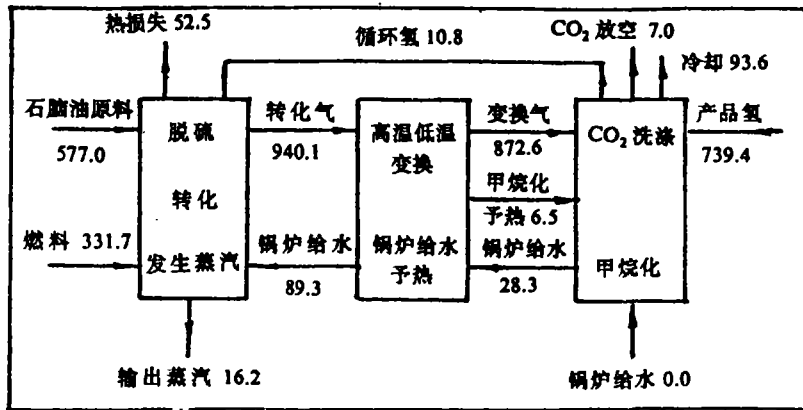


图 2 5.6 万标米³/时 常规制氢装置的能量平衡 (单位: 10⁶KJ/h)

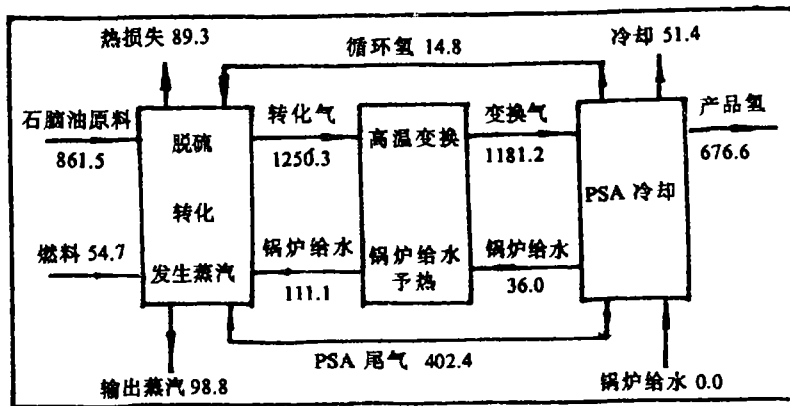


图 3 5.6 万标米³/时 多床 PSA 制氢装置的能量平衡 (单位: 10⁶KJ/h)

表3 能量平衡 (10⁴kJ/h)

	多床 PSA	常规流程
转化部分		
原料: 石脑油	861.5	577.0
燃料: 瓦斯、石脑油、燃料油	54.7	331.7
PSA 尾气	402.4	0
锅炉给水预热	111.1	89.3
脱硫循环氢	14.8	10.8
带入总能量	1444.5	1008.8
转化气	1256.3	940.1
热损失	89.3	52.5
输出蒸汽	98.9	16.2
带出总能量	1444.5	1008.8
变换部分		
转化气	1256.3	940.1
锅炉给水预热	36.0	28.3
带入总能量	1292.3	968.4
变换气	1181.2	872.6
甲烷化进料气体预热	0	6.5
锅炉给水	111.1	89.3
带出总能量	1292.3	968.4
净化部分		
变换气	1181.2	872.6
锅炉给水	0	0
甲烷化进料气	0	6.5
带入总能量	1181.2	879.1
产品氢	676.6	739.4
循环氢	14.8	10.8
锅炉给水预热	36.0	28.3
冷却	51.4	93.6
PSA 尾气	402.4	0
CO ₂ 放空气	0	7.0
带出总能量	1181.2	879.1

在 PSA 制氢装置中, 为了获得所需要的氢气纯度, 并不需要低温变换器。但在氢气产量相同时, 如果增加低温变换器, 可以减少原料和燃料的需要量。对于小型生产装置, 原料和燃料的减少不能抵销设备投资的增加。而对大装置而言, 原料和燃料的节约对总的经济效益有较大的影响。因此, 不管哪种情况都应考虑低温变换器, 但为了便于比较, 有意将低温变换器略去, 如果包括低温变换器, 则热效率增加 1%, 而氢气的生产成本将减少 2 美分 / 1000 英尺³。

除了氢气的生产成本较低外, 采用 PSA 工艺还有如下的优点: (1) 需要的工艺单元少, 因而维修费用低, 并且增加了制氢装置的可靠性; (2) 甲烷化单元去掉后, 消除了由于 CO 含量增加, 引起事故的可能性。即使事故发生时, 可以切断系统, 使催化剂冷却, 但同时, 也导致了产品的损失; (3) 更有效地回收了生产过程的能量, 因为不需要能量去再生 CO₂ 脱除系统或者预热甲烷化原料; (4) 由于氢气纯度高, 使后面的用氢工艺过程节省能量。

PSA 工艺在大规模制氢装置中, 用来生产超高纯氢气 (至少为 99.999%), 是行之有效的。当使用的燃料, 原料和输出蒸汽的价格相等时, PSA 工艺生产高纯氢气的费用比常规工艺生产 97% 纯度氢气的费用要低。如果不考虑输出蒸汽的价值, 则两种工艺的氢气生产费用很相近。当用超高纯氢气来代替较低纯度的氢气时, 下游使用氢气的工艺装置可以增加经济效益。

李东梅译 申国泰校