

# 甲醇蒸汽转化及 PSA 法制纯 H<sub>2</sub> 和液体 CO<sub>2</sub>

王正东

(四川天一科技股份有限公司, 成都 610225)

**摘要** 介绍了甲醇蒸汽转化及变压吸附制氢和液体二氧化碳两种产品的工艺原理和过程, 并分析了该工艺的经济性。

**关键词** 甲醇转化 氢气 二氧化碳

现代工业中, 氢气的用途非常广泛, 在电子、冶金、机械工业中是不可缺少的保护气; 在石油、化工、制药工业中是重要的合成原料气; 同时也可用作航天燃料。目前氢气主要采用以下几种方法获得:

- (1) 石油炼制与石油化工过程中的各种含氢气体, 如催化裂化干气;
- (2) 钢铁厂的各种富含氢的废气, 如焦炉煤气。
- (3) 合成氨厂生产过程中的各种富含氢的气体, 如精炼气、变换气、弛放气;
- (4) 氯碱工业中电解食盐水副产氢气, 如氯碱尾气;
- (5) 烃类部分氧化法和水蒸汽转化法制得的含氢气体;
- (6) 煤气化和煤水蒸汽转化法制得的含氢气体;
- (7) 甲醇催化转化法制得甲醇裂解气;
- (8) 氨催化转化法。

以上方法所得到的均是含氢的混合气体, 有些气体中氢气含量较低, 只有 30% 左右, 有些气体中氢气含量较高; 有 90% 左右, 但是要满足工业生产的需要都要进一步分离提纯得到纯氢或高纯氢。

氢气的分离和纯化技术近几年来获得了迅速的发展, 尤其是变压吸附气体分离法(即 PSA 法)显示了独特的功能, 并在与传统的低温法等分离工艺的竞

争中得到了进一步的发展。

由于甲醇生产成本的降低, 甲醇已成为一种较为便宜的、很容易进行长途运输的原料, 因此在那些远离煤、天然气等资源产地的地区, 甲醇蒸汽转化及变压吸附制氢已成为一种简单易行且经济的获得纯氢的方法, 由于其同时又能得到食品级液体二氧化碳, 因此装置具有较高的经济性, 相对来说纯氢成本较低, 与其它制氢方法相比具有较强的竞争力。本文主要介绍甲醇蒸汽转化及变压吸附制纯氢和液体二氧化碳的新工艺。

## 1 新工艺简介

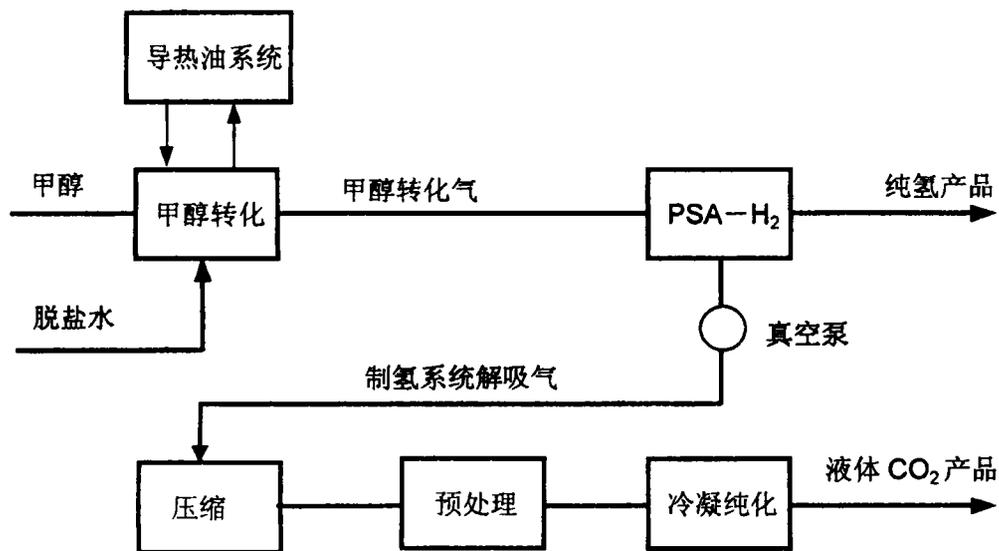
下图为甲醇转化和变压吸附法制纯氢和食品级液体二氧化碳工艺流程框图。

### 1.1 甲醇转化

甲醇在高温、高压及催化剂存在的条件下与水蒸气反应制得富含氢和二氧化碳的甲醇转化气, 其组成大致见表 1。

表 1 甲醇转化气组成

| 组成  | H <sub>2</sub> | CO    | CO <sub>2</sub> | 甲醇、二甲醚等 |
|-----|----------------|-------|-----------------|---------|
| V/% | ~ 74.5         | ~ 1.0 | ~ 24.5          | 微量      |

图 甲醇裂解制纯氢和液体 CO<sub>2</sub> 流程框图

### 1.2 PSA 制氢

由甲醇转化工序得到的甲醇转化气可直接由下而上进入变压吸附系统的吸附塔。此时在吸附塔的出口端可获得纯度为 98% ~ 99.999% 的纯氢气,而在吸附塔的人口端通过逆向放压和抽真空步骤可得到富含 CO<sub>2</sub> 的解吸气。

### 1.3 提纯二氧化碳

变压吸附工序中富含 CO<sub>2</sub> 的解吸气经压缩、预处理、冷凝提纯就可获得纯度为 99.5% ~ 99.999% 的食品级液体二氧化碳产品。

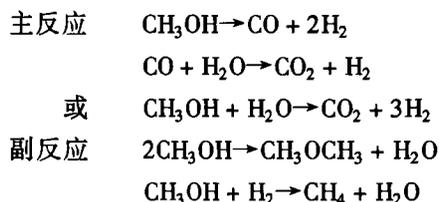
### 1.4 导热油

由于甲醇转化要在较高温度(通常为 200 ~ 300℃)下进行,因此设置导热油工序提供甲醇转化所需要的热量。

## 2 原理和过程

### 2.1 甲醇转化工艺

甲醇、脱盐水经加热汽化、过热后进入反应器,甲醇和水蒸汽在催化剂的作用下进行如下化学反应:



反应产物经冷却、吸收、分离即得到转化气。原料甲醇和水的汽化、过热、反应所需的热量均由热载体导热油供给。未反应的原料循环使用,甲醇的单程转化率为 85% ~ 90%。

### 2.2 PSA 工艺

采用变压吸附工艺分离气体混合物的基本原理是利用吸附剂对不同气体在吸附量、吸附速度、吸附力等方面的差异以及吸附剂的吸附容量随压力的变化而有差异的特性,在较高压力时完成混合气体的吸附分离,在较低压力下完成吸附剂的再生,从而实现气体分离及吸附剂循环使用的目的。

在变压吸附过程中,通常采用的吸附剂为分子筛、活性炭、硅胶、活性氧化铝等,或者采用这几种吸附剂构成复合床。这些吸附剂对甲醇转化气中二氧化碳组份的吸附能力均比 H<sub>2</sub> 和 CO 组份强(各气体组份在吸附剂上吸附力强弱依次为 H<sub>2</sub>O、有机物等 > CO<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub>、CO > H<sub>2</sub>)。因此当甲醇转化裂解气通过吸附剂床层时,吸附剂将选择吸附强吸附质 H<sub>2</sub>O、有机物、CO<sub>2</sub> 组份和较强吸附组份 CO,而难吸附组份 H<sub>2</sub> 从吸附床出口端排出,作为产品输出。在吸附床减压时,被吸附的有机物、CO 和 CO<sub>2</sub> 从吸附剂上脱附,同时吸附剂获得再生。再生后的吸附床又进入下一轮的吸附——脱附循环。

现以 4 塔工艺为例对 PSA-H<sub>2</sub> 工艺过程进行说

明。在该工艺中,每个吸附塔在一次循环中都必须经历吸附、压力均衡降、放压、抽空、压力均衡升、最终升压等基本步骤。在吸附过程中甲醇转化气在吸附压力下通过吸附剂床层,所含的杂质 CO<sub>2</sub>、CO 被吸附剂吸附,氢气由吸附塔出口端排出作为产品气输出。吸附过程完成后吸附塔中还含有一定量的氢气,通过均压过程进一步回收残留的氢气。然后通过放压和抽空步骤使吸附剂吸附的杂质解吸出来同时吸附剂获得再生,准备进行下一次吸附。

### 2.3 CO<sub>2</sub> 纯化工艺

由于甲醇转化气中所含的微量甲醇、二甲醚等有机物为强吸附质,当需要生产食品级液体二氧化碳时,这些杂质会影响其质量,必须除去。PSA—H<sub>2</sub> 系统的解吸气为常压,其所含 CO<sub>2</sub> 约 70%,其余为 H<sub>2</sub>、CO 和甲醇等有机杂质,要获得纯度 ≥99.5% 以上的食品级液体 CO<sub>2</sub> 产品还需进行压缩、预处理、冷凝提纯等一系列纯化步骤。提纯器分离 CO<sub>2</sub> 的原理是基于 CO<sub>2</sub> 与其它组份的沸点差异较大(表 2)采用低温蒸馏工艺而实现。

表 2 几种气体沸点一览表

| 组份   | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | CO    | 甲醇    | 二甲醚   |
|------|-----------------|----------------|-------|-------|-------|
| 沸点/K | 194.75          | 20.38          | 81.65 | 337.8 | 248.3 |

从表 2 也可看出,CH<sub>3</sub>OH 的沸点高于 CO<sub>2</sub>,若不预先将 CH<sub>3</sub>OH 除去,甲醇会进入液体二氧化碳产品中而影响其质量。

### 3 装置技术指标

(1)原料:精甲醇和脱盐水

(2)甲醇裂解气:

压力:0.7~1.6 MPa

温度:≤40℃

(3)产品 1:纯氢气

纯度:98%~99.999%

压力:0.6~1.5 MPa

氢气回收率:75%~90%(回收率随产品氢纯度的变化而不同)

(4)产品 2:液体二氧化碳

纯度:99.5%~99.99%(杂质含量符合国家食品

级液体 CO<sub>2</sub> 标准 GB10621—89)

输出压力:2.0~6.5 MPa

CO<sub>2</sub> 提取率:随解吸气中 CO<sub>2</sub> 含量不同及产品 CO<sub>2</sub> 纯度要求不同而差异较大

(5)甲醇蒸汽转化用催化剂使用年限:~2 年

(6)PSA 吸附剂正常使用年限:≥8 年

### 4 装置经济性分析

以生产 1 000 Nm<sup>3</sup>/h 纯氢(99.9% H<sub>2</sub>) 的甲醇转化及变压吸附法制氢和液体 CO<sub>2</sub> 装置为例对其经济性进行分析。表 3 为氢气生产成本估算表。

表 3 H<sub>2</sub> 生产成本估算表(以 1 000 Nm<sup>3</sup>/h 产品 H<sub>2</sub> 计)

| 项 目        | 单 价                   | 消耗<br>定额           | 生产成本<br>/元 | 备 注              |
|------------|-----------------------|--------------------|------------|------------------|
| 装置<br>建设费  | 400 万元                |                    |            | 包括土建、<br>安装      |
| 折旧费        |                       |                    | 50.0       | 每年按投资<br>费 10% 计 |
| 维修费        |                       |                    | 5.0        | 每年按投资<br>费 1% 计  |
| 电          | 0.5 元/kwh             | 90 kWh             | 45.0       |                  |
| 循环水        | 0.1 元/t               | 30 t               | 3.0        |                  |
| 仪表空气       | 0.1 元/Nm <sup>3</sup> | 40 Nm <sup>3</sup> | 4.0        |                  |
| 脱盐水        | 0.5 元/t               | 0.4 t              | 0.2        |                  |
| 燃煤         | 400 元/t               | 0.25 t             | 100        |                  |
| 甲醇         | 1 400 元/t             | 0.55 t             | 770        |                  |
| 催化剂        | 200 元/kg              | 0.45 kg            | 90         |                  |
| 工资及<br>附加费 | 10 000 元<br>/人·年      |                    | 25         | 按 20 人计          |
| 车间<br>管理费  |                       |                    | 25         |                  |
| 其它         |                       |                    | 100        |                  |
| 合 计        |                       |                    | 1 217.2    |                  |

由表 3 可见,纯度为 99.99% 左右的氢气生产成本约为 1.22 元/Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>,每标准立方米的市场售价在 4.0 元以上;而 99.999% 的高纯氢气的生产成本不超过 1.4 元/Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>,但其售价已在 20 元/Nm<sup>3</sup> 以上,因

而经济效益非常显著。如果同时生产食品级液体二氧化碳产品,由于采用的是变压吸附制氢装置的废气,每吨液体二氧化碳的生产成本很低,只需350元左右,其市售价在600元/t CO<sub>2</sub>以上,因而能获得更大的效益。

## 5 结束语

甲醇蒸汽转化及变压吸附制氢装置具有原料便宜、来源方便、无污染、投资低、操作简单、操作弹性大、生产成本低等优点,因此在没有廉价的富氢气源

做原料的情况下,甲醇裂解制氢工艺无疑是生产纯氢气体的最佳方法,具有很强的市场竞争力。该方法同时又能将提氢后的废气加以回收利用,因此既降低了投资和生产成本,又降低了能耗,能同时获得较大的经济效益和社会效益。

## 参考文献

- 1 李世善. 沈阳化工, 1993, (4): 11
- 2 唐莉, 龚肇元. 天然气化工, 1998, (6): 34

(收稿日期 2000-06-15)

# Steam Transformation of Methanol & Purification of H<sub>2</sub> and Liquid CO<sub>2</sub> by PSA Process

Wang Zhengdong

(Sichuan Tianyi Science & Technology CO., Ltd, Chengdu 610225)

**Abstract** In this article the technological principle and process of steam transformation of methanol and the purification of H<sub>2</sub> and liquid CO<sub>2</sub> by pressure swing adsorption (PSA) were introduced, the economical efficiency of the process was also analysed.

**Keywords** Transformation of Methanol, PSA, Hydrogen, Carbon dioxide

## 化工会议快讯

中国生物高技术发展暨产业化与投资研讨会(中国生物高技术论坛)

2000年10月25~27日在北京市深圳大厦举行。

主办单位:科技部高技术研究发展中心、科技部中国生物工程开发中心、中国生物工程学会。

2000'中国国际表面工程与防腐蚀涂料涂装工业展览会

2000年9月6日~9日在上海世贸商城举行。

中国防腐蚀业技术会议

2000年11月于重庆举行。

主办单位:中国化工防腐蚀技术协会。

第二届新疆国际石油、天然气、石化、化工产品暨第二届新疆国际塑料橡胶产品与技术设备展览会

2000年9月25日~28日在乌鲁木齐举行。

中国国际贸易促进会新疆分会、中国国际商会新疆分会联合主办。

2000年中国专利技术产业化对接洽谈会

2000年9月26日~28日在沈阳市辽宁工业展览馆举行。

主办单位:国家知识产权局、辽宁省人民政府。

中国环保建材生产企业产品展示交易会

2000年9月28日~10月1日,在山东烟台市国际会展馆展出。

主办单位:国家建材局技术情报研究所。

2000年中国环氧树脂及其应用技术国际交流会

2000年10月24日~25日在北京新大都饭店举行。

主办单位:化工科学技术研究总院。

第九届全国工业表面活性剂研讨会

2000年10月26日~30日在张家界市举行。

举办单位:全国工业表面活性剂生产技术协作组、全国工业表面活性剂中心。

第十二届中国日用化工展览

2000年10月31日~11月2日在北京市中国国际贸易中心举行。

中国香精香料工业协会、北京日用化学工业协会联合主办。  
(浩)