变压吸附提氢技术在氢能领域的应用研究

易锐 陈琳 党凯

(西南化工研究设计院有限公司 四川 成都 610093)

摘要: 本文阐述了变压吸附技术发展过程和应用领域,特别是变压吸附提纯氢气技术的广泛利用,为氢能提供能量载体的氢气核心原材料,用于氢燃料电池等氢能领域,助力氢能技术的快速发展。

关键词: 氢能; 发展; 燃料电池; 变压吸附; 氢气; 提纯

0 引言

氢作为一种来源广泛、清洁无碳、高效灵活、应用广泛的二次能源,是促进传统化石能源向高效清洁利用及支撑可再生能源发展的理想媒介,同时也是实现工业建筑及市政交通等领域大规模降碳减排的最佳选择。氢燃料电池及氢能运用已然成为全球能源技术革新的重要方向。加快氢能产业链发展,是构建“清洁低碳、安全高效”能源体系,促进能源供给结构性变革的重要措施;是应对全球变暖,保证国家能源实现可持续发展及安全供应的重要举措;是探索能源变革带动区域经济高质量发展的重要实践策略^[1]。

中国传统化石能源结构以氢能作为关键媒介向可再生能源的多元格局发展。氢能产业链涵盖氢气制备、提纯、加压、储运、加注等环节,应用于燃料电池及其他。在各氢能产业链环节,氢气的制备处于整个链条的最前端,是整个氢能新能源产业的基础^[2]。氢气制备较为成熟的路线是以煤炭、天然气为代表的化石能源制氢,其次还有大量的以丙烷脱氢气、氯碱尾气、焦炉煤气为代表的工业副产气制氢,另外还有3%规模的电解水制氢。其他太阳能光催化制氢及生物质直接制氢等路线尚处于试验开发阶段,产率需要提高,未能达到工业规模制氢的要求^[3]。

1 氢气提纯技术

目前氢气提纯技术中成熟且应用广泛的技术有变压吸附、深冷分离、膜分离。

变压吸附提纯氢气技术是利用吸附剂对不同气体吸附容量的差异及不同压力下气体吸附容量的变化来实现氢气和杂质组分的分离。该技术在常温下进行并且不需要复杂的预处理系统,直接得到目标产品,自动化程度高、操作压力范围广、操作灵活性好、吸附剂寿命长、产品氢气纯度高,杂质可以控制在痕量以下,适合提纯燃料电池用氢气。

膜分离技术主要以膜材料两侧的压力差作为驱动力,以膜的渗透选择性实现气体的分离。由于膜材料对气体组成的杂质含量有要求,需要配置预处理系统净化对膜材料有损害的杂质组分,且气体分离过程在80℃下操作效果较好。但膜分离技术出来的产品氢气纯度低,收率不高,H₂O、H₂S和CO₂等杂质含量不能满足燃料电池用氢对痕量杂质的要求。

深冷分离技术主要是利用各种气体沸点差异通过精馏完成分离,为了防止原料气中H₂O和CO₂在冷凝系统中堵塞管道,需要设置较复杂的预处理系统,装置开车调试过程时间长,投资高,装置能耗高,产品氢气纯度低,可以与变压吸附法结合得到高纯度、低成本的产品氢气。

2 PSA 技术发展

变压吸附技术自20世纪60年代实现工业化以来得到迅速的发展和应用,并且在炼油、石油化工、冶金、环保、能源等各领域发挥重要作用,从简单净化和辅助工段的应用,发展到用于大规模气体分离、提纯单元,目前已成为现代流程工业中不可缺少的气体分离、提纯技术的核心主流程。变压吸附领域应用最广泛、最成熟的方向为变压吸附提纯氢气,经过多年的研发,其应用领域不断拓展,应用规模逐渐增大,装置操作压力不断突破,产品质量不断提升,装置的整体性能不断改善^[4]。

2.1 工艺控制技术进步

工艺技术进步:由于工艺介质的种类变化多样,操作压力和处理能力的不断提高,产品质量的要求更严格。变压吸附常压冲洗再生制氢工艺流程大致经历了一次冲洗、单缓冲冲洗、两次交错冲洗、双缓冲交错冲洗、多次交错冲洗等阶段,吸附塔数量也由早期的4塔流程逐渐开发到14~16塔,均压次数也提升到8~10次。不同原料气源提纯氢气的单级产品氢气回收率也从早期的60%~70%逐渐提升到90%~94%。

控制技术进步:开发专家诊断系统和自适应控制系

统使 PSA 装置实现智能化操作, 确保装置长周期稳定运行, 开发的并列结构、负载自动平衡编程技术, 解决了系统运算量大难题, 系统负荷平均降低 25% 以上。

2.2 硬件性能提升

2.2.1 吸附剂

开发的无粘结剂制氢分子筛制备技术, 在造粒成型时加入适量造孔剂和不同比例的高岭土和蒙脱土, 成型后的分子筛在高温焙烧时造孔剂分解, 高岭土转变为高活性的偏高岭石结构, 再采用原位晶化技术转变成吸附剂, 大幅提高 N_2 和 CO 的吸附容量和选择性, 还提高了强度。以调配孔结构的形式, 改善吸附剂颗粒的表面特性, 提高了载铜吸附剂的 CO 吸附容量和 CO 、 N_2 和 CH_4 等组分的吸附选择性, 有效提高产品回收率, 也能更好地控制产品氢气中 CO 含量, 满足燃料电池用氢气对 CO 的要求。

2.2.2 程控阀

开发的高频次高性能程控阀已经大量应用于 PSA 行业, 经历了 20 年的考证明其性能的可靠性。通过包裹式和浮动密封结构改进, 解决了密封材料冲刷磨损和高速气流气蚀问题; 通过 PEEK 密封件的材料改性解决密封寿命和泄漏率问题。通过结构改进和材料改性真正解决了内密封泄漏技术难题, 保证程控阀门的密封性能达到零泄漏水平。开发的多重 V 型自补偿填料结构, 通过磨损自动补偿的方式解决了程控阀外密封易磨损部位的泄漏难题, 保证了产品回收率和装置安全。

2.2.3 吸附塔

利用大型吸附塔冷态流场测试平台实现了流场模拟与 PIV (粒子图像测速) 测试数据相结合, 突破大直径吸附塔气流分布设计的瓶颈, 解决了气流分布不均匀的技术难题。目前制氢吸附塔可以做到 DN4000 以上, 工业化达到 DN3800 以上。

2.2.4 均压控制技术

利用均压优化理论模型, 采用阀门、管道和限流结构等措施, 实现了均压速度调节控制和均压时间精确控制, 彻底消除均压过程不可控所导致的吸附剂粉化、程控阀密封性能低和寿命短等问题。

2.3 系统集成技术发展

采用变压吸附过程模拟优化实现工艺和吸附剂配比的优化, 三维流体力学模拟测试实现关键吸附塔气流均匀分布及程控阀结构改进和材料改性优化, 一维管路模拟优化实现变压吸附均压管网的设计和控制优化, 吸附剂动、静态数据测试平台实现高效吸附剂材料整体提升。以长寿命、低逸散零泄漏程控阀, 大容量高选择性专用吸附剂, 结合低能耗高性价比工艺流程和均压管路设计、优化控制功能及控制新功能完美耦合的系统集成技术, 在产品回收率、系统稳定性、装置一次性投资和运行消

耗等方面均取得了关键性突破。通过技术和硬件有效耦合真正实现了高回收率、高稳定性, 低能耗、低投资的氢能源核心载体——氢气解决方案的技术系统集成, 大幅提高氢气回收率, 显著降低氢气提纯成本, 为氢能技术发展打好基础。

3 提纯燃料电池用氢技术发展

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是将氢气和氧气的化学能直接转化电能的发电装置, 其主要原理是将氢和氧分别供给阳极和阴极, 氢通过阳极向外扩散, 并和电解质发生反应放出电子, 通过外部载体到达阴极形成回路, 是电解水的逆反应^[5]。

PEMFC 以全氟磺酸型固体聚合物为电解质, 铂/碳或钌/碳为电催化剂, 氢气为燃料, 空气或纯氧为氧化剂, 工作温度一般为 $60 \sim 100^\circ C$ ^[4]。氢燃料电池对氢气品质要求非常高, CO 、 CO_2 、 H_2S 和 NH_3 等杂质气体均会对燃料电池性能产生不可逆的衰减损害。其中 CO 会吸附在铂催化剂上, 占据氢气发生氧化反应时所需的铂催化活性位点, 导致燃料电池性能明显降低; CO_2 会与铂催化剂表面的 Pt-H 键反应生成 Pt-CO 键, 毒化 PEMFC 的阳极催化剂, 造成电池性能衰减^[6]; H_2S 对燃料电池阴极和阳极有影响, 随着时间的累积最终会造成电池性能的大幅衰减; NH_3 与电解质膜中的质子反应形成硫酸盐, 不可逆地造成质子传递效率下降, 增加欧姆电阻, 从而造成电池性能损伤^[6], 如何有效控制氢气中杂质组分含量是氢气提纯过程的关键技术和难题。

针对不同气源组成的特点及燃料电池用氢对杂质的要求, 通过多年工艺和吸附剂的研究, 结合 PSA 提取高纯氢气的工程实践经验, 在高效吸附剂和高性能程控阀基础上开发出的 PSA 提氢新工艺技术, 既能保证产品氢气的质量、回收率和产量, 又能保证痕量杂质指标满足燃料电池用氢的要求。

如工业副产氢气中焦炉煤气提纯氢气, 主要组成为 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 C_2+ 等, 还有部分微量的焦油、苯、萘、氨和硫等杂质。提纯氢气长周期稳定运行的关键在于焦油、萘、苯和硫等杂质组分脱除的预处理部分, 合理的净化工艺和适合的净化剂配置是杂质净化的关键。通过不断研发, 在原有焦炉煤气干法净化和传统制氢技术工艺路线的基础上开发出焦炉煤气耐硫变换制氢工艺路线, 通过变换脱硫和两段 PSA 技术的综合应用及吸附剂的合理级配技术, 确保 CO 、 CO_2 、 CH_4 等的高效脱除并保证痕量杂质的有效控制^[7]。

又如工业副产氢中丙烷脱氢尾气的主要成分为 H_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2 、 C_3 、 H_2O 等, H_2 含量达到 90%, 采用针对烃组分特性开发的高性能吸附剂配置, 结合干燥工段可以生产满足燃料电池用氢标准的氢气。

目前氢能发展初期,氢气需求规模较小,对装置的性能要求不高,以工业氢气为原料通过PSA纯化提取燃料电池用氢是工艺最成熟、应用最广泛、投资最省的路线,并且将PSA纯化的解吸气加压后返回工业氢气管网,实现了PSA纯化装置回收率100%的目标。

随着氢能产业的发展,燃料电池用氢需求量会越来越大,加之最新的ISO 14687标准对Ar、N₂、CH₄都放宽了要求,以煤炭、天然气为代表的化石能源重整制氢直接提纯燃料电池用氢的大型化PSA提氢技术和装置逐渐开发和工业化。在大规模下既能保证产品氢气的质量、回收率和产量,又能达到痕量杂质指标满足燃料电池用氢的要求,还要保证低能耗和低投资,这些将会是未来的重点研究方向。

目前西南化工研究设计院有限公司已经开展了多项氢能技术相关的研发工作,通过模拟和实验验证相结合的方式,开发出PSA提氢新工艺和控制技术、配套的核心硬件设备和关键吸附材料的系统集成技术。在该系统集成技术基础上,设计并实施多套PSA提纯燃料电池用氢气的工业装置,所有产品氢气中杂质组分的技术指标都达到燃料电池用氢气标准的要求。

4 PSA技术在氢能行业的应用案例

氢气作为二次无碳清洁能源载体,在氢能技术成熟时所需的氢气将非常巨大。随着氢气的制取、提纯、储运、加注和使用各环节技术成熟,氢气的应用会更广泛,需求也将会是海量数据,PSA技术将会在氢能链中发挥巨大的作用。

4.1 北京冬奥会氢气保供项目

中国石化与奥组委签订了《官方油气合作伙伴赞助协议》,满足冬奥会期间氢燃料电池新能源车的用氢供给,向冬奥会提供优质的能源保障。燕山石化依托厂内现有的工业副产氢气,采用西南化工研究设计院有限公司自主开发的技术,以撬装的形式建成2000Nm³/h规模的炼厂副产气提纯燃料电池用氢PSA装置。装置于2020年3月投料运行,保证满足北京市氢燃料电池汽车对低成本氢气的需求,为2022年北京冬奥会提供清洁能源保障^[2]。

4.2 东莞巨正源丙烷脱氢尾气制高性能聚丙烯项目氢气系统

东莞巨正源利用富产丙烷脱氢尾气直接提纯满足燃料电池氢标准的氢气,产氢量为4000Nm³/h,该装置设计的产品氢气同时满足高纯氢和燃料电池用氢的标准。

该装置于2019年正式运营,产品氢气纯度实际达到99.9999%,杂质组分同时满足超纯氢和燃料电池用氢标准,为珠江三角洲氢能发展树立了标杆,并为“国青氢谷”的发展奠定了基础。

4.3 东华能源氢能项目

东华能源以PDH尾气提氢后的副产氢气提纯燃料电池用氢共分为两期,一期产氢8000Nm³/h,二期产氢17000Nm³/h,该项目的建成为东华能源成为国内最大的氢能源供应商及运营商奠定了坚实的基础。

5 结语

氢气作为二次无碳清洁能源载体,随着氢气的制取、提纯、储运、加注和使用各环节技术成熟,在氢能技术成熟时所需的氢气将非常巨大,氢气的应用会更广泛。因变压吸附提纯氢气技术具有的诸多优势,短期内无其他技术具有替代的可能性,其将持续为氢能提纯氢气提供高性能、低投资、低消耗的技术支持和保障,将会在氢能链中发挥巨大的作用,为氢能发展保驾护航。

参考文献:

- [1] 中国氢能联盟. 中国氢能源及燃料电池产业白皮书[M]. 2019:13-24.
- [2] 陈健, 焦阳, 卜令兵, 等. 炼厂副产氢生产燃料电池用氢气应用研究[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2020, 45(4):66-70.
- [3] 中国电动汽车百人会. 中国氢能产业发展报告[R]. 2020:12-13.
- [4] 陈健, 党凯, 殷文华. 变压吸附提纯氢气技术发展应用现状综述[C]//中国动力工程学会工业气体专业委员会2019年氢能产业基础设施技术交流会论文集, 2019:19-20.
- [5] 戴丽萍, 熊俊俏, 刘海英. 杂质气体对质子交换膜燃料电池性能影响的研究进展[J]. 化工进展, 2013(9):2068-2076.
- [6] 刘小敏, 张邦强, 艾斌, 等. 质子交换膜燃料电池用氢质量标准的发展历程和现状[J]. 化工进展, 2021, 40(2):703-708.
- [7] 殷文华, 李克兵, 赵明正, 等. 焦炉煤气净化提取氢燃料电池用氢气[J]. 天然气化工, 2019, 44(1):87-90.

作者简介: 易锐(1989.11-), 男, 汉族, 四川成都人, 本科, 工程师, 研究方向: 变压吸附工程技术及工程管理。