

氢气纯化过程能量分析与工艺优化

吴冰倩^{1,2} 黄钰杰^{1,2} 张煜² 李福顺^{1,2}

1. 中国船舶集团有限公司第七一八研究所 2. 中船(邯郸)派瑞氢能科技有限公司

摘要: **目的** 在氢气纯化体系中,为分析过程能量,考查原料气中氧气摩尔分数变化对氢氧反应放热量和反应器温度的影响。**方法** 采用模型计算的方法,计算电加热器能耗和冷却器消耗的冷量,进而对工艺流程做出优化。据此提出新型换热再生气体纯化流程,分析氧气摩尔分数和物流流量对体系温度的影响。**结果** 当氧气摩尔分数大于0.13%时,才能满足体系的供热需要。新型换热再生气体纯化流程与原有流程比较可节约88%以上的冷量,且不需要电加热即可维持体系运行温度。**结论** 新型换热再生气体纯化流程可充分利用氢氧反应放出的热量为冷物流加热,从而实现节约电能耗和冷量、降低运行成本的目的。

关键词: 氢气纯化;模型计算;节能;氢能

DOI: 10.3969/j.issn.1007-3426.2024.04.008

引用格式: 吴冰倩,黄钰杰,张煜,等.氢气纯化过程能量分析与工艺优化[J].石油与天然气化工,2024,53(4):57-61.

WU B Q, HUANG Y J, ZHANG Y, et al. Energy analysis and process optimization of hydrogen purification process[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2024, 53(4): 57-61.

Energy analysis and process optimization of hydrogen purification process

WU Bingqian^{1,2}, HUANG Yujie^{1,2}, ZHANG Yu², LI Fushun^{1,2}

1. The 718th Research Institute of China State Shipbuilding Corporation Limited, Handan, Hebei, China;

2. PERIC Hydrogen Technologies Corporation Limited, Handan, Hebei, China

Abstract: **Objective** In the hydrogen purification system, in order to analyze the process energy, the influence of oxygen mole fraction in feedstock on heat release from hydrogen-oxygen reaction and reactor temperature was investigated. **Method** The energy consumption of the electric heater and the amount of cold consumed by the cooler were further calculated by the method of model calculation to enable the optimization of the process flow. Based on this, a new purification process of heat exchange regeneration gas was proposed, and the effects of oxygen mole fraction and logistics flow on system temperature were analyzed. **Results** The heating can meet the energy requirements only when the oxygen mole fraction is above 0.13%. Compared with the original process, the new heat exchange regeneration gas purification process can save more than 88% of the cooling capacity, and the operating temperature of the system can be maintained without electric heating. **Conclusion** The new heat exchange regeneration gas purification process can fully use the heat released by the hydrogen and oxygen reaction to heat the cold flow, save the electricity energy consumption and cooling capacity, and reduce operating costs.

Keywords: hydrogen purification; model calculation; energy conservation; hydrogen energy

受全球气候变暖的影响,世界各国正不断推进“碳中和”相关政策,氢能作为一种清洁能源,同时具有较高的发热量,被认为是未来替代化石能源、实现“碳中和”目标的最佳能源之一^[1-4]。目前,氢气制取主要有化石能源制氢、工业副产氢、电解水制氢3种方式^[5]。以现有技术进行电解水制氢的成本较高^[6],应用较少,但从长远来看,由风、光产生的“绿电”与电解水制氢相耦合的“绿氢”路线更符合“碳中和”政策^[7],依托我国西北地区丰富的太阳能和风能,可解决电解水制氢耗电量较大的问题^[8-13]。

以往电解水制氢节能降耗的研究重点多集中在电解槽^[14],对于气液分离和氢气纯化过程则研究较少。虽然,电解槽占制氢设备费用成本的2/3左右^[15],但在长期运行过程中,气液分离和氢气纯化过程的能耗也很高。化工生产中常使用反应放热来加热冷物流,以实现能量的回收。Vaquerizo等^[16]提出了一种自热加氢制甲醇工艺,通过核算发现该工艺可实现自给自足,每生产1 t甲醇可节省78 kW电能。Isakov等^[17]开发了一种利用放热反应能量来降低吸热反应吸收能量成本的Mg 五步制氢方法,

基金项目: 中国船舶集团有限公司第七一八研究所青年基金项目(KJCX(Q)22QN24)

作者简介: 吴冰倩,1996年生,硕士,助理工程师,2021年毕业于中国石油大学(北京)化工专业,主要从事氢能相关工作。E-mail: 17854237860@163.com

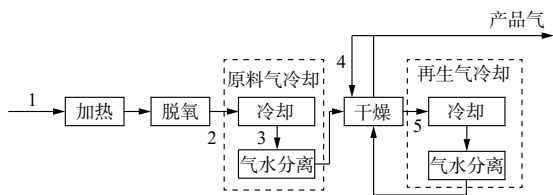
达到了降低能耗的目的,证明了利用反应放热量来供热的技术路线是可行的。因此,基于反应热回收的热量平衡对于节能具有重要意义^[18-19]。

在氢气纯化过程中,氢气与氧气在催化剂作用下发生反应,1 mol 氢气可释放出 244.5 kJ 的热量^[20]。因此,对氢气纯化过程做能量分析,以探索节能降耗的新方法。

1 工艺建模

1.1 流程描述

电解水产生的氢气(以下称原料气)中通常含有少量的氧气,经气液分离处理后,仍携带饱和水。为了保证产品氢气的纯度,需要做纯化处理。纯化过程通常由脱氧、原料气冷却脱水、干燥和再生气冷却脱水单元构成,如图 1 所示。加热单元采用电加热方式将原料气升至指定温度,再进入脱氧单元。脱氧单元由脱氧器组成,脱氧器中发生氢氧反应以脱除原料气中的氧气。原料气处理单元通过两级或一级冷却,减少了气体中的水含量。干燥单元的主要设备是干燥器,通过变温吸附(temperature swing adsorption, TSA)工艺除掉气体中剩余的水分,得到高纯干燥氢气。TSA 包含吸附和再生两种状态,再生后的气体经过再生气处理单元后,返回干燥单元脱水后作为产品气回收。在氢气纯化过程中,氢氧反应是放热过程,脱氧器出口的脱氧气含有较高的热量,现选取纯化流程中的脱氧和换热过程建模,进行能量计算,探索一种将过程中产生的热量充分利用的工艺方法。



1—原料气; 2—脱氧气; 3—冷脱氧气; 4—再生气;
5—再生后气体。

图 1 氢气纯化流程示意图

1.2 模型建立

对模型做出如下假设:①原料气含有的水处于饱和状态;②忽略气体组分溶于水后互相之间的影响;③忽略吸附产生的热量变化;④脱氧反应器为绝热反应器。

为分析纯化过程中的能量,采用式(1)NRTL 方程计算混合体系的热力学性质,式(2)拉乌尔定律计算饱和蒸气压,式(3)亨利定律计算体系的气液相平衡数据,再使用质量平衡方程和能量平衡方程对整个体系进行衡算。

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (1)$$

式中: G^E 为超额自由焓, J/mol; R 为通用气体常数; T 为体系温度, K; τ_{21} , τ_{12} 为二元交互作用能量参数; G_{21} , G_{12} 为异种分子相互作用参数; x_1 , x_2 分别为氢气和氧气的摩尔分数, %。

$$p_A = p_A^* x_A \quad (2)$$

式中: p_A 为组分 A 的分压, kPa; p_A^* 为水蒸气压力, kPa; x_A 为组分 A 的摩尔分数, %。

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad (3)$$

式中: p_B 为组分 B 的分压, Pa; $k_{x,B}$ 为亨利系数, Pa; x_B 为组分 B 的摩尔分数, %。

气液相平衡关系计算公式见式(4)。

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (4)$$

式中: y 为气相中易挥发组分的摩尔分数, %; x 为液相中易挥发组分的摩尔分数, %; α 为相对挥发度。

脱氧反应放出的总热量可由式(5)计算。

$$Q = \frac{q_V y_{O_2} (114\,025 + 6.24t - 0.001\,844t^2 + 0.158 \times 10^{-6}t^3)}{535\,373} \quad (5)$$

式中: Q 为反应放热量, kJ/h; q_V 为原料气体积流量, m³/h; y_{O_2} 为原料气中氧气的摩尔分数, %; t 为原料气在脱氧反应器入口温度, °C。

物流相变热计算公式见式(6)。

$$\Phi = D[r + c_p(t' - t_1)] \quad (6)$$

式中: Φ 为相变热, J; D 为相变物流量, kg/s; r 为相变物流热, J/kg; c_p 为冷凝液的比定压热容, kJ/(kg·°C); t' 为冷凝液的饱和温度, °C; t_1 为出口物流温度, °C。

气体每变化一个温度单位的焓值计算公式见式(7)。

$$\Delta H = \sum_1^m (q_m c_{pm}) \quad (7)$$

式中: ΔH 为焓变, kJ/°C; c_{pm} 为气体的比定压热容,

$\text{kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$; q_m 为气体质量流量, kg/h 。

以干燥器的一个吸附再生周期为基础, 重点计算氢氧反应放出的热量及对出口原料气造成的温升。由式(5)可知, 影响脱氧反应放热的主要参数是原料气中氧气摩尔分数, 所以需要考查在原料气流量一定的情况下, 氧气摩尔分数对脱氧反应放热量的影响。原料气计算参数见表 1^[21]。

表 1 原料气计算参数

参数	数值
原料气流量/ $(\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1})$	1 000
压力/ Pa	1.15×10^6
温度/ $^{\circ}\text{C}$	40
氧气摩尔分数/%	0.2
氢气摩尔分数/%	99.8

2 结果分析

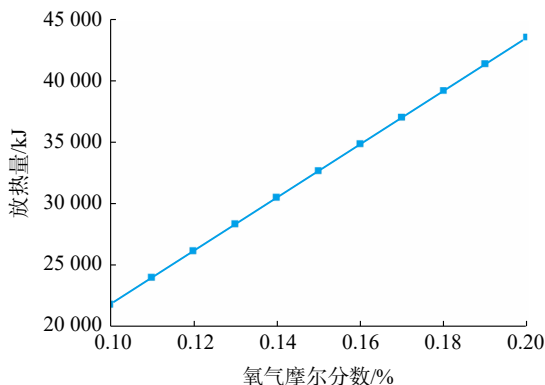
2.1 氧气摩尔分数对氢氧反应放热量的影响

原料气中的氧气摩尔分数远小于氢气摩尔分数, 所以作为影响氢氧反应的组分, 氧气摩尔分数越高, 参与氢氧反应的氧气越多, 放热量就越大。由于体系为绝热脱氧器, 所以放热量用于脱氧器和气体介质的温升, 图 2 所示为不同氧气摩尔分数下氢氧反应的放热量和脱氧器温度的变化。图 2(a) 所示为氧气摩尔分数在 0.10%~0.20% 范围内, 发生氢氧反应所能放出的热量变化, 模拟结果显示, 在进料量为 $1\,000\text{ m}^3/\text{h}$, 氧气摩尔分数为 0.10%~0.20% 时, 随着氧气摩尔分数的增加, 氢氧反应放热量由 $21\,729\text{ kJ}$ 增至 $43\,458\text{ kJ}$ 。由图 2(b) 可知, 相对应的脱氧器温度在氧气摩尔分数为 0.10% 时为 166.5°C , 在氧气摩尔分数为 0.20% 时可达 183°C , 此时, 加热后的原料气温度设定为 150°C 。

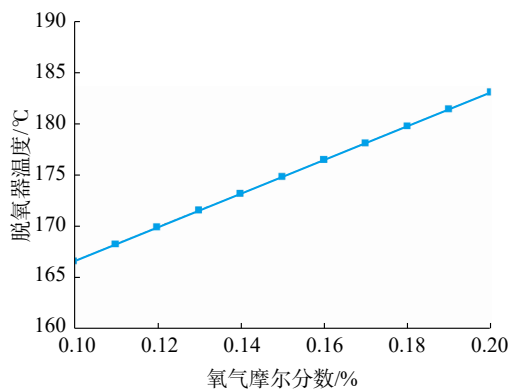
2.2 冷量消耗

在纯化流程中, 原料气加热和干燥器再生过程需要用到电加热器, 以使设备温度维持在一定范围内。冷却过程需要消耗冷量, 脱氧器出口气体温度的高低直接影响冷却器消耗的冷量。图 3 所示为脱氧器温度对消耗冷量的影响, 当脱氧器温度为 183°C 时, 消耗的冷量为 62.70 kW , 且消耗的冷量随着脱氧器温度的降低而减小。

电加热功率与气体的气量和温度相关, 因氧气摩尔分数较少, 所以氧气摩尔分数的变化对于电加



(a) 氧气摩尔分数对放热量的影响



(b) 氧气摩尔分数对脱氧器温度的影响

图 2 不同氧气摩尔分数对氢氧反应放热量和脱氧器温度的影响

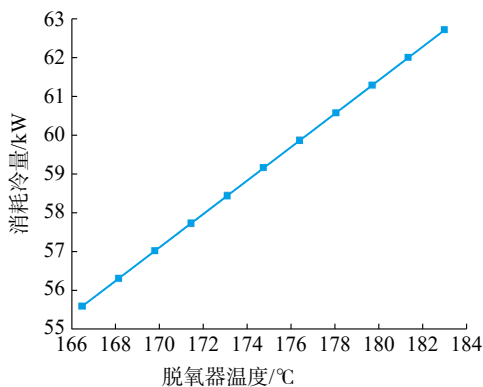


图 3 脱氧器温度对消耗冷量的影响

热功率的影响可以忽略。在原料气条件恒定的情况下, 电加热功率可以视为定值。在表 1 所列原料气条件下, 原料气加热所需的电功率为 40 kW , 干燥器再生所需的电功率为 20 kW 。

2.3 过程能量分析

在图 1 所示的氢气纯化过程中, 冷物流 1 经过加热器和脱氧器加热至 183°C , 热物流 2 根据冷媒是常温冷却水或低温冷却水来确定降温至 40°C 或 15°C 。虽然最终温度不同, 但冷媒提供的冷量是相

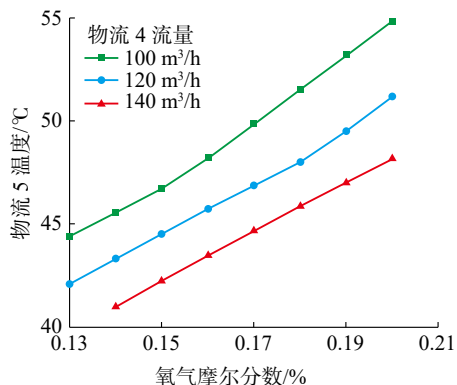


图 6 不同氧气摩尔分数和物流 4 流量对物流 5 温度的影响

表 3 不同氧气摩尔分数节约的冷量占比 %

氧气摩尔分数	较原流程节约冷量
0.13	95.8
0.14	94.7
0.15	93.5
0.16	92.4
0.17	91.4
0.18	90.3
0.19	89.3
0.20	88.3

4 结论

1) 将现有工艺简化后建立计算模型, 并分析各个影响因素对氢氧反应放热量及消耗冷量的影响。结果显示, 当氧气摩尔分数从 0.20% 降至 0.10% 时, 氢氧反应放热量从 43 458 kJ 降至 21 729 kJ, 相对应的冷量消耗从 62.70 kW 降至 55.58 kW。对冷、热物流做热量分析, 将氢氧反应放出的热量用于冷物流加热, 提出改进氢气纯化流程。

2) 改进后的氢气纯化流程在原流程的基础上增加了原料换热器和再生换热器, 将脱氧后的气体用于原料气和再生气加热, 与原氢气纯化流程相比较, 改进后的工艺可以完全由氢氧反应提供热量, 而不需要电加热, 且消耗的冷量可减少 88% 以上, 大幅节省了能耗。消耗的冷量受氧气摩尔分数和热物流的流量影响, 用于给再生气加热的物流流量越大, 则消耗的冷量就越少。而氧气摩尔分数需在 0.13% 以上时, 氢氧反应放热量才能满足整个流程的热量需求。

参考文献

[1] 蒋文明, 韩晨玉, 刘杨, 等. 碳中和背景下氢气纯化技术研究进展[J]. 石油与天然气化工, 2023, 52(5): 38-49.

[2] 李黎明, 刘岩岩. 氢能助力“碳中和”的现状与展望[J]. 造纸装备及材料, 2023, 52(4): 154-156.

[3] 葛君杰. 《氢能源与燃料电池》专辑序言: 氢能助力的双碳目标实现[J]. 应用化学, 2023, 40(8): 1061-1062.

[4] 邹才能, 李建明, 张茜, 等. 氢能工业现状、技术进展、挑战及前景[J]. 天然气工业, 2022, 42(4): 1-20.

[5] 王璐, 金之钧, 黄晓伟. 氢气的制取与固体储集研究进展[J]. 天然气工业, 2021, 41(4): 124-136.

[6] 常宏岗. 天然气制氢技术及经济性分析[J]. 石油与天然气化工, 2021, 50(4): 53-57.

[7] 谭遥, 李琦, 王捷, 等. 掺氢天然气分离工艺方案及经济性分析[J]. 石油与天然气化工, 2023, 52(4): 41-47.

[8] 李晨曦, 宋固, 刘佳音, 等. 基于企业视角的我国氢能产业发展研究[J]. 中国能源, 2022, 44(11): 36-41.

[9] 李建林, 邵晨曦, 张则栋, 等. 氢能产业政策及商业化模式分析[J]. 发电技术, 2023, 44(3): 287-295.

[10] 张春晖, 肖楠, 苏佩东, 等. 氢能、碳减排与可持续发展[J]. 能源与环境, 2023, 45(7): 1-9.

[11] 王守信, 马娜, 秦凡. 中国氢能产业有序发展面临的挑战与对策[J]. 现代化工, 2023, 43(9): 1-5.

[12] 周行, 李少华, 王慧, 等. 光伏耦合电解水制氢系统的建模与仿真[J]. 南方能源建设, 2023, 10(3): 104-111.

[13] 田江南, 罗扬. 风电耦合电解水制氢技术研究[J]. 电力勘测设计, 2021(2): 63-67.

[14] GRIGORIEV S A, FATEEV V N, BESSARABOV D G, et al. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(49): 26036-26058.

[15] 王明华. 新能源电解水制氢技术经济性分析[J]. 现代化工, 2023, 43(5): 1-5.

[16] VAQUERIZO L, KISS A A. Thermally self-sufficient process for cleaner production of e-methanol by CO₂ hydrogenation[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 433: 139845.

[17] ISAKOV G I, SULEYMANOV A S, ISAKOVA V G. Energy efficiency control of hydrogen production using exothermic reaction heat[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(60): 31772-31779.

[18] YAO J, ZHU P F, QIAN C H, et al. Study of an autothermal-equilibrium metal hydride reactor by reaction heat recovery as hydrogen source for the application of fuel cell power system[J]. Energy Conversion and Management, 2020, 213: 112864.

[19] ATKINSON G H, METCALF S J, CRITOPH R E, et al. Design and manufacture of a proof-of-concept resorption heat pump using ammonia-salt chemisorption reactions[J]. Cleaner Energy Systems, 2023, 6: 100082.

[20] LI X, ZHANG J, ZHOU S Y, et al. Experimental investigation on the temperature characteristics and hydrogen elimination effect of non-premixed hydrogen-oxygen recombination reaction at ambient temperature[J]. Fuel, 2023, 331: 125622.

[21] 杨成玉, 马军, 李广玉, 等. 大型碱性电解水制氢装备多对一的应用与实践[J]. 太阳能, 2022(5): 103-114.