

炼厂气中富氢回收的可行性探究

蒙美彦

中国石油化工股份有限公司茂名分公司 广东茂名 525000

【摘要】随着石油行业对燃料洁净度的要求越来越高,炼油企业用氢的需求量也越来越大,因此,如何有效地利用炼厂尾气中的氢气是降低炼油企业氢气生产成本的一项重要途径。基于此,本研究将对现阶段炼化企业使用的富氢回收工艺进行分析,并探讨富氢气体回收梯级分离工艺流程与优化方案,对富氢回收装置实际应用存在的问题进行分析,为炼化企业富氢回收技术的应用提供一定参考。

【关键词】炼厂气; 富氢回收; 技术; 可行性

Feasibility study of hydrogen enrichment in refinery gas

Meng Meiyen

MAOZHOU Branch of China Petroleum and Chemical Corporation Guangdong Maoming 525000

【Abstract】With the petroleum industry's increasing demands for fuel purity, refineries are experiencing growing hydrogen consumption. Therefore, effectively utilizing hydrogen from refinery tail gas has become a crucial approach to reducing production costs. This study analyzes current hydrogen-rich recovery processes in petrochemical enterprises, explores optimized cascade separation workflows for hydrogen gas recovery, and examines practical challenges in hydrogen recovery systems. The findings provide valuable references for advancing hydrogen recovery technologies in refining operations.

【Key words】refinery gas; hydrogen-rich recovery; technology; feasibility

现阶段,世界各国都在关注环保问题,同时对燃油的洁净度也提出了更高的要求。为减少有害气体如二氧化硫、一氧化碳、氮氧化物等,对柴油、汽油的硫含量、烯烃含量及芳烃含量等指标提出了更高的要求。深度加氢是一种高效、经济、环保、节能的方法。现阶段,市场经济发展的速度不断加快,氢气使用量也逐渐呈现出上升的趋势,氢气已然成为影响我国炼油工业发展与生存的一个重要指标。因此,提高氢的利用效率显得尤为重要。炼化过程中产生的各种火炬气、催化干气等产生的氢含量整体处于较高的状态,在实际应用过程中只能将其作为燃料气进行使用,这样的炼化方式无形之中造成了能源的浪费。以往,很多炼化企业所使用的火炬气体都是以火炬的形式发出的。为进一步降低成本、提高经济效益和降低环境污染,现阶段,国内各大石油化工企业相继启动了燃气柜、压缩机等工程,以实现低压力火炬气的回收。通过该项目的实施可使炼厂“火炬煤气”达到100%的回收^[1]。采用LPG脱硫设备对催化干气及焦化干气进行脱硫,然后送至炼油系统,重整后的干气经集气管接入炼厂燃料气管网。对石油化工企业来说,要充分利用炼油干气中的氢,就必须研究出一种新型的尾气回收技术。因此,急需对炼厂

气中富氢回收的可行性进行分析。

1 富氢回收提取工艺

1.1 膜分离技术

膜分离技术在提取和炼化工艺中是一种新型的气体分离技术,该项技术在实际使用过程中主要是借助对不同组分的分子渗透速度进行分离的一种操作模式,即通过高渗透率的气体在渗透面进行聚集,而低渗透率的气体在渗余面进行聚集的一种新模式。膜分离技术与传统的分离工艺相比较,这种技术需要投入的资金较少,仅仅占用较少的用地面积,整体能源损耗较低,后期维护操作简单。与有机蒸汽膜分离技术相比较,这种分离技术的选择性更加广泛,在不同的膜材质中的穿透速度更快,同时也能有效的隔绝分子量更大的氮气、甲烷以及轻氢分子等的通过。高分子膜中氢气的分离机理主要是因为不同的气体在穿过某一种聚合物时,会因其渗透性的不同而产生不同的氢气^[2]。其原理是以高压原料和低压渗透气体的压差为驱动力,促进气体分子的穿透。该工艺由两个步骤组成,即气相中的组分在膜材料中溶出,并沿

膜结构向低压侧渗透。不同组分之间的溶解性和渗透性也各不相同。高渗透气体（如氢）将优先在渗透面富集，而高渗透性气体将在膜的非渗透面相对富集，达到高效分离。

该工艺的主要特征有以下几个方面：第一，适合于气相高压高、富氢气需要低压、贫氢气需要高压的情况。第二，适合在原料气中氢气含量高的情况下进行分离，在氢气含量大于 30% 时，具有良好的经济性能。第三，适合在要求既能得到高氢量又能得到较高氢回收率的情况下使用。第四，因为膜分离设备流程简单，没有可移动的零件，减少了控制元件，适用于连续化。第五，膜分离装置具有很强的组合性，很容易扩展，可以根据具体的工作情况适当地添加一些膜元件，以增大产能。第六，膜分离装置的投资额最小。第七，膜分离属于静态操作，而变压吸附精制属于动态操作，一般采用膜分离-回收氢气的方式，即将氢气从各个含氢设备中提取出来，再由压缩机进口再利用。但该技术在实际应用过程中也存在一定的不足之处，因此，该项技术在实际使用过程中对不同阶段的处理工作有着较高的要求及标准，对于所使用的机械杂质、胺液以及碳氢化合物中的凝液的使用标准较高。在实际使用过程中如果所使用的与处理方式不正确可能会直接导致膜技术的使用寿命降低。因此，当前炼化企业在使用该项技术时主要是将其应用于相对稳定气体中。其次，在炼化过程中容易产生较为复杂的气体成分，可能会影响技术的使用时间，同时也增加了炼化时间和成本，影响整体的吸收效率。

1.2 变压吸附技术

变压吸附技术（PSA）是一种基于气体组分吸附特性差异及压力变化实现分离的技术，能够实现对不同物质的实际吸附效果，对于一些有特定混合气体的分离有较好的吸附性，能够直接将器用作对纯化氢气的吸附。变压吸附技术在实际使用过程中可以有效吸附当中存在的杂质，减少一些吸附容量较小的氢，同时还能在较低压力下实现对气体回收利用的效果^[4]。变压吸附技术吸附废气一般用作燃气，但由于其工作气压是大气压，所以要对废气进行加压，然后再排放到燃气管网中，必须增加一台压缩机。由于工艺成熟，投资省，能耗低，因此在炼油企业中被普遍采用。但是，在使用过程中必须保证原料气中氢的纯度大于 50%，而原料气的压力大于 1.5 MPa，在压力过低或者过低浓度的条件下使用的经济效益并不明显。

1.3 深冷分离技术

低温分离技术是基于传统的低温分离过程而建立起来的。该方法的基本原理是根据原料组分的相对挥发性进行分离。氢的挥发性较碳氢化合物高，其基本原理是原料气与高

温氢气、尾气进行换热，并对部分原料中的杂质进行冷凝。该过程需要的冷量是通过焦耳-冷却方法，也就是使凝结的液体碳氢化合物膨胀^[5]。如果需要额外的冷却，可以使用外部冷却装置或者氢气涡轮膨胀来提供。低温分离工艺具有投资相对较大、操作费用较高等特点，适合于大规模、多组分同步回收的情况。

2 富氢气体回收梯级分离工艺流程

为有效实现对下游临氢装置的氢分压效果，减少氢气分离过程中产生的能源的损耗，以笔者为单位的炼化企业将氢管网中的氢气浓度设置为 99%。在此基础上，将 PSA 与膜分离技术相结合，实现氢资源的高效回收，显著降低制氢单元的负载，降低系统的运行费用。膜分离技术能有效地处理氢气含量在 20% ~ 90% 左右的原料气体，但对 CO、NH₃ 等杂质的处理存在一定的困难。因此，将二级膜回收设备中的干气进行重新分离，能够得到纯度为 70.65% 的氢气体。在此基础上对回收之后的产品氢回收处理之后再次进行二级分离能够得到浓度为 84.66% 的产品。将分离后的氢与连续转化制得的氢气、渣油加氢低分气、氢低分气、柴油加氢低分气分别输送至下游变压变压；PAS 回收后再进行 VPSA^[6]。PSA 对杂质有很强的净化能力，在高氢气浓度条件下有更高的性价比，更具竞争力。将两种过程技术相结合，利用其各自的技术优势，可以达到对不同浓度富氢气体的分级分离。

3 富氢回收资源的优化方案

3.1 VPSA 装置回收较低浓度富氢气体

以笔者所在的炼化企业为例，采用 3 套催化干气回收乙烯后尾气进 VPSA 回收氢气，进一步提高氢气回收率。为此，在炼厂结构调整后需要外部供氢 33470 nm³/小时左右，以保证整个炼厂的氢平衡。随着炼油产品品质的下降和产品品质的不断提高，整个工厂对氢的需求量也会越来越大。针对炼厂结构调整后全厂富氢体中氢气含量差异，结合氢提浓单元及连续重整 PSA 装置的工艺特征，采取新设 VPSA 装置对富氢源进行合理配置，以达到对全流程富氢气的分级回收，同时避免富氢造成的氢资源浪费，具有更好的经济效益。

3.2 较高浓度富氢气体回收流程优化

为适应炼油结构调整，以新建 2[#]连续重整氢气、浆状床渣油加氢及 150 万吨/a 中压加轻油升级单元，设计制氢容量为 8 万 m³/h，运行灵活性 50% ~ 110%。通过分析得出，加氢浓缩设备的混合气流量在 85000 m³/小时左右，氢气含

量(φ)达 91%~93%，氢气回收率达 90%，且全部为高氢气含量的氢气^[7]。在此基础上，通过对低热值柴油加氢低分气、220 万吨固定床渣油加氢富氢、1 号重整 D102、D105 顶气等氢含量高的气源，在此基础上进行优化，使混合气的流速达到 9 万立方米/小时左右。优化前、后加氢精制装置的混合气成分的变化情况如表 1 所示。

从表 1 可以看出，以 90%的氢回收率为基准，优化后的氢提取装置可以获得 75000 立方米/小时的氢，较优化前多产 4000 立方米/小时，达到了最大的经济效益。同时，将副产物解吸气体(φ)提高至 57%，并将其与炼厂结构调整后的 30%~50%(φ)进行整合，可以有效实现氢资源的高效利用。

表 1 优化前后氢提浓度混合原料气组成变化(φ/%)

项目	优化前混合原料气	优化后混合原料气
氢气	92.95	92.61
氮气	0.05	0.00
甲烷	3.12	3.26
乙烷	1.91	1.98
丙烷	1.11	1.11
异丁烷	0.40	0.41
正丁烷	0.16	0.16
碳五及以上	0.25	0.32

4 富氢回收装置应用存在的问题

4.1 富氢气回收耦合过程中产生的 CO₂浓度过高

在普通气体中，H₂O、H₂、He、H₂S 等统称为“快气”；而所谓“慢气”，就是 CH₄和其他碳氢化合物，氮气、一氧化碳、Ar 等等。CO₂在“慢气”与“快气”之间属于中间气^[8]。通过实验分析发现，富氢气体中 CO₂的分离选择性较低，

渗余气体中 CO₂的含量变化较大，CO₂未在渗余气中富集。由于循环氢气以 PSA 形式回流至循环体系，导致 CO₂在 PSA 耦合过程中富集，导致 PSA 入口 CO₂含量升高，从而对产物氢的品质产生不利影响。

4.2 富氢气体回收设备的供料影响

富氢煤气回收装置中各进料口含一定量的浓缩液，对于 200 万 t 以上的柴油加氢装置，其高压脱硫气中的液相含量比较高。由于输送凝液所产生的问题，主要有：第一，富氢薄膜由于与液体的接触而发生破坏，需要对薄膜进口温度进行严格控制。第二，凝固液过多，造成分离困难。在开始投产之前，曾有一次因切割液超过设计要求而采用就地向槽车抽液的办法。第三，富氢回收装置因其浓缩液体体积小，导致其抽真空困难，难以实现外送；富氢气体回收装置除氢气、轻烃外，还含有水、MDEA、硫化氢、NH₃等，同时还含有氯等微量杂质。因此，不是所有的富氢气体回收装置都适合使用富氢薄膜供料箱的剪切力。对于 200×104 吨/年的柴油加氢装置来说，需要携带的负荷量是最大的，不应再继续使用这一系统。

5 结语

炼化企业在充分利用既有设备和设备的基础上，对现有设备进行了合理的优化，使其能够实现富氢回收。针对炼化企业改造后的富氢煤气特性，采用合适的富氢煤气回收工艺方案，使得炼厂的干气中氢气组分基本分级回收，在确保气回收率的前提下提高油品的利用率，提高炼厂的经济效益。然而，目前网压力下 1.0MPa 氢网制氢与供氢需求不匹配，往复式压缩机多台，氢网 CO₂含量高等这些都是有待深入研究的问题。

参考文献

- [1]胡子圆, 宁静.富氢气氛中 CO 优先氧化反应催化剂的研究进展[J].化学试剂, 2025, 47(4): 52-62.
- [2]王方军, 李蒙, 向文国, 等.叠式双联流化床钙循环生物质富氢气化典型案例[J].现代化工, 2025, 45(4): 234-240.
- [3]熊晓俊, 蔡思琪, 万建龙.微小多孔介质燃烧器内富氢甲烷全预混燃烧与热性能特性[J].新疆大学学报(自然科学版中英文), 2025, 42(1): 107-113.
- [4]陈义丰, 王占丽.变压吸附(PSA)技术在富氢尾气提纯中的应用及安全对策措施[J].浙江化工, 2024, 55(12): 43-47.
- [5]冯珍珍, 石小祥, 廉天佑, 等.燃气轮机模型燃烧室富氢燃气燃烧及排放特性研究[J].推进技术, 2025, 46(3): 135-142.
- [6]王宏涛, 朱士鑫, 王寅, 等.富氢气氛下球团矿还原过程中热态抗压强度[J].中国冶金, 2024, 34(9): 25-33.
- [7]刘晓吉, 颜锟, 徐恒, 等.富氢合成气生物甲烷化与餐厨垃圾厌氧消化耦合性能分析[J].环境工程, 2024, 42(3): 131-137.
- [8]王洋, 梁金庭, 彭美琳, 等.生物质废物蒸汽气化高效制取富氢燃气的研究[J].广东化工, 2024, 51(3): 17-19.
- [9]岳丽君, 马浩程, 赵婉君, 等.氮掺杂 Pd-Cu/Al₂O₃ 催化剂富氢气氛下 CO 优先氧化性能[J].工业催化, 2023, 31(10): 48-54.