

粗氦精制技术应用及展望

王 科¹ 周 璇¹ 李光照² 邹应勇² 蒲黎明¹

1. 中国石油工程建设有限公司西南分公司, 四川 成都 610041;
2. 中国石油天然气股份有限公司塔里木油田分公司, 新疆 库尔勒 841000

摘 要:粗氦气中含有少量的烃类、氮气、氢气以及微量氖气等杂质,为生产纯氦、高纯氦等合格的氦气产品,应对粗氦气进行精制处理。近年来随着中国氦气产业技术与装备的快速发展,粗氦精制技术发展迅速,实现了大规模的工业化应用。介绍了粗氦精制技术的应用场景;综述了粗氦精制中催化脱氢、变压吸附、低温吸附等技术的原理和指标以及典型工艺流程;详细分析了典型粗氦精制工业化应用的技术路线、流程设置和产品指标;最后展望了未来粗氦精制技术的发展方向。

关键词:粗氦精制;脱氢;变压吸附;低温吸附

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2024.03.003

Application and prospects of crude helium purification technology

WANG Ke¹, ZHOU Xuan¹, LI Guangzhao², ZOU Yingyong², PU Liming¹

1. CPECC Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610041, China;
2. PetroChina Tarim Oilfield Company, Korla, Xinjiang, 841000, China

Abstract: Crude helium contains small quantities of hydrocarbons, nitrogen, hydrogen and trace amounts of neon and other impurities. In order to produce certified helium products such as pure helium and high purity helium, it is essential to purify crude helium. In recent years, with the rapid advancement of technology and equipment in China's helium industry, crude helium purification technology has rapidly progressed, achieving large-scale industrial application. This paper introduces the application scenarios of crude helium purification technology, reviews the principles, indicators and typical process flow of catalytic dehydrogenation, Pressure Swing Adsorption (PSA) and low temperature adsorption in crude helium purification. It provides a detailed analysis of the technical paths, process flow arrangement and product indicators of typical industrial application for crude helium purification and concludes with a perspective on the future direction of technological development in crude helium purification.

Keywords: Crude helium purification; Dehydrogenation; Pressure Swing Adsorption (PSA); Low temperature adsorption

收稿日期:2024-02-21

基金项目:中国石油天然气集团有限公司关键核心技术攻关项目(2021ZG13)

作者简介:王 科(1984-),男,山东淄博人,高级工程师,博士,主要从事天然气凝液回收、天然液化及深冷处理工艺研发及工程应用。E-mail:wangke_sw@cnpc.com.cn

通信作者:蒲黎明(1982-),男,四川南充人,正高级工程师,硕士,主要从事天然气净化、凝液回收、液化、提氦及深冷技术研发及工程应用工作。E-mail:puliming_sw@cnpc.com.cn

0 前言

氦是一种重要气体,在航空航天、医疗等领域有着重要用途,天然气提氦是目前商业用氦的唯一来源^[1]。采用低温冷凝法(即深冷法)从天然气中提氦是国际上生产氦气的主要方法^[2-5],目前采用膜分离法、变压吸附法和深冷法组合提取氦气已实现了工业化应用^[6-8]。不同方法提取的粗氦气中通常含有少量的烃类、氮气、氢气以及微量氖气等杂质^[1,9-12]。为了生产纯氦、高纯氦等合格的氦气产品,必须将杂质去除。这种除去粗氦气中杂质获得氦气产品的方法,称为粗氦精制。粗氦精制是天然气提氦过程中的重要环节,一般包括催化脱氢、脱除氮和烃类等杂质的变压吸附、脱除氖气等杂质的低温吸附技术^[13-17]。氦资源不同、粗氦提取方法不同,会导致粗氦气中杂质组成和含量不同^[18-20]。因此,粗氦精制技术需根据粗氦气中具体的杂质组成和含量,以及产品质量要求来确定工艺流程和技术组合。

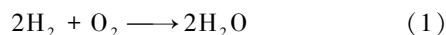
1 粗氦精制技术

1.1 催化脱氢技术

天然气提氦的原料天然气中氦气与氢气比约 2:1~15:1。由于氢气与氦气在分子尺寸和冷凝温度

上较为接近,采用常规的吸附技术、膜分离技术以及低温精馏方法难以将两者完全分离。在工业实践中通常采用注入微过量氧气,通过氢氧催化反应的方法脱除氢气,达到产品指标中氢气含量的要求。

催化脱氢技术是基于氦气化学稳定性,通过向粗氦气中注入氧气(或空气),使氢气与氧气催化氧化反应生成水,从而达到脱除氢气的目的,实现脱氢后粗氦气中氢气含量 $\leq 1 \text{ mL/m}^3$ 。主要反应见式(1)。



催化脱氢技术常用的催化剂为金属氧化物,如氧化铁、氧化铬、氧化锌、氧化镁等,以及各种金属,如银、镍、铂、钯等,其中钯应用最为广泛。

粗氦气中氢气与氧气催化氧化反应生成水,经过冷却分离出游离水,再经水分离器除去游离水。对于粗氦气中的饱和水,通常采用分子筛吸附法脱除,与天然气处理中分子筛脱水装置相似,分子筛可通过加热再生,实现循环吸附。为保证催化脱氢效果,须向粗氦气中注入微过量氧气。一般工程上注入的氧气可采用纯度为 99.995% 的纯氧或工业氧,以减少引入粗氦气中的杂质含量。对于氧气用量较大的装置,也可注入空气^[12]。典型三级催化脱氢技术流程见图 1。

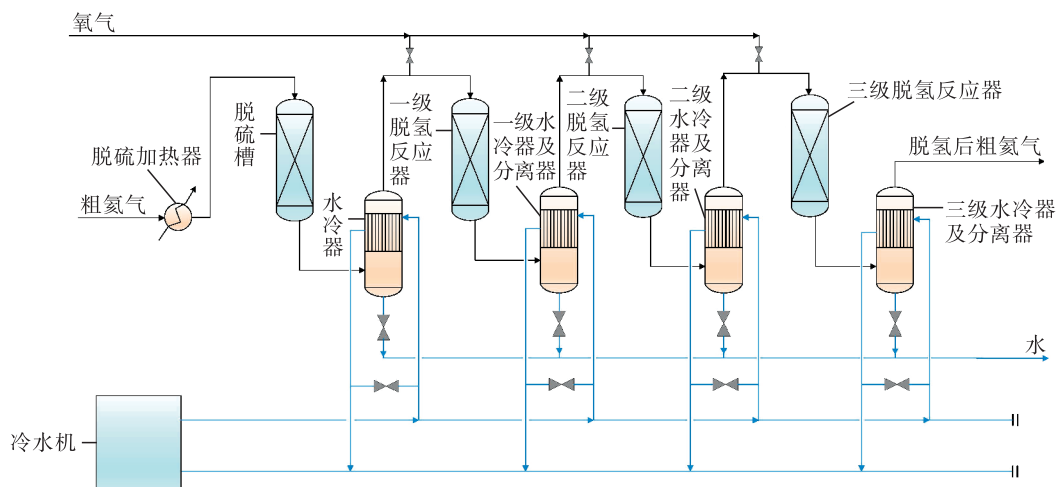


图 1 典型三级催化脱氢技术流程图

Fig. 1 Typical 3-stage catalytic dehydrogenation process flow diagram

粗氦气经加热后进入脱硫槽,将硫总含量降至 $\leq 0.1 \text{ mL/m}^3$,避免后序脱氢催化剂中毒。脱硫后的粗氦气经水冷器降温至 $80 \sim 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$,注入氧气与粗氦气混合后进入一级脱氢反应器,出口温度控制在 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,经一级水冷器及分离器降温至 $80 \sim 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。粗氦气与补加氧气再次混合后进入二级脱氢反应器,出口温度控制在 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,经二级水冷器及分离器降温至 $80 \sim 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。粗氦气与补加氧气再次混合后进入三级脱氢反应器,反应后经三级水冷器及分离器冷却至 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,

分离游离水,控制出口气中氢气含量 $\leq 0.5 \text{ mL/m}^3$,脱氢后粗氦气进入干燥工序。

粗氦气采用分子筛脱水,通常设置 2 台脱水塔。采用降压再生工艺,再生气可采用氮气或者粗氦气。运行期间保持 1 塔吸附、1 塔再生/冷却。经脱氢反应后的粗氦气进入粗氦脱水塔吸附脱水,脱水后的粗氦气经粉尘过滤器进入下游装置处理。当脱水塔吸附完成后,将脱水塔内吸附饱和的粗氦气进行回收。采用氮气进行再生,再生气经过电加热器加热到 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 进入脱水塔进行

再生,分子筛吸附的水被高温再生气加热脱附,与再生气一起引至高点排放。再生气加热完成后,电加热器停止加热,未加热的氮气作为冷吹气对塔床层进行冷吹,当出口温度降低到40~50℃时,冷吹完成。

1.2 变压吸附技术

变压吸附技术是利用不同气体分子的极性、分子量或其他化学性质的差别以及在不同吸附剂表面吸附能力的差异来实现氮气提纯^[9,12]。

根据被分离组分的不同,选用特定吸附剂可以实现特定组分的提纯和分离。常见气体分子在吸附剂上的吸附能力由小到大的顺序为氦气、氢气、氩气、氮气、一氧化碳、甲烷、二氧化碳、乙烷、丙烷、硫化氢、水蒸

气。在氮气提纯的技术应用中,利用氮气的吸附性能较其他气体吸附性能弱的特点,选用合适的吸附剂,粗氮气中水、二氧化碳、甲烷、氮气等组分被选择性吸附,而氮气不易被吸附则通过吸附剂床层,实现各组分的分离。

在一定压力下,吸附剂大量吸附混合气体中某些组分,若压力降低,吸附剂吸附的水、二氧化碳、甲烷等组分被充分解吸,使吸附剂获得再生,便于再次进行吸附分离,实现吸附剂循环使用。当吸附剂床层饱和时,需要进行多次均压,一方面充分回收床层不流动区域中的氮气,另一方面增加床层不流动区域中杂质含量。

典型6塔变压吸附工艺流程见图2。

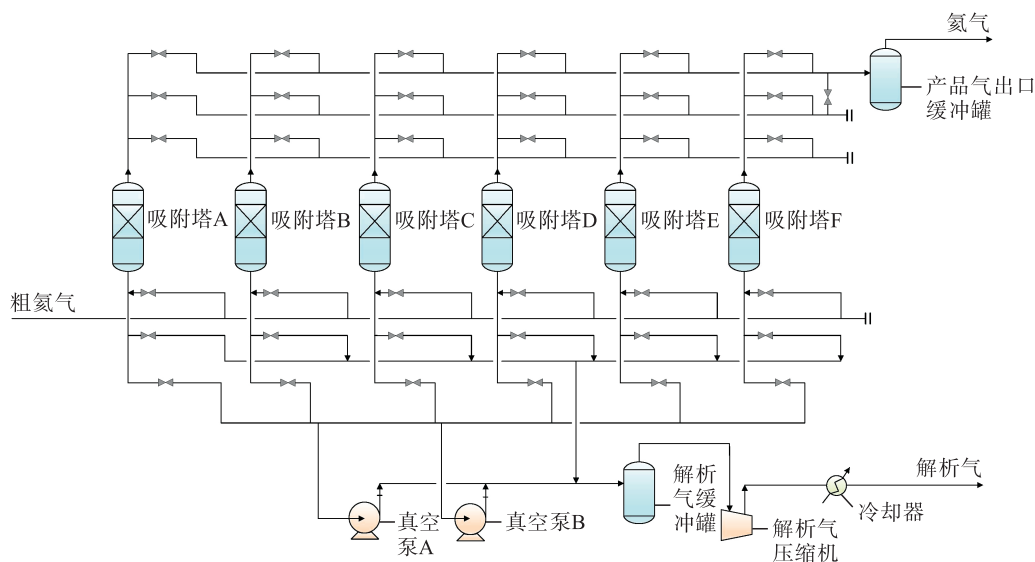


图2 典型6塔变压吸附工艺流程图

Fig. 2 Typical 6-tower pressure swing adsorption process flow diagram

每台吸附塔在一次循环中需经历吸附、多次均压降、逆放、逆向抽空、多次均压升、终充等步骤。以吸附塔A为例,具体的工作步骤如下。

1) 吸附。进入变压吸附装置的粗氮气,由吸附塔A下端流入塔内,在吸附工作压力下自下而上流经吸附床,气流中甲烷和氮气被吸附剂选择性吸附,合格产品气经管道从塔顶排出,气体输往外界。当杂质的吸附前沿接近吸附床出口时停止进料,吸附过程终止。此时吸附前沿到出口端之间尚留一段“未吸附的吸附剂”,即预留段。

2) 一均降。吸附塔A吸附终止后,与吸附塔C进行均压,即吸附塔A出口与吸附塔C出口连通。此时吸附塔A的吸附前沿继续向前推进,当吸附塔A和吸附塔C压力基本平衡后,吸附塔A吸附前沿仍未到达出口端。这一过程的作用是回收吸附塔A不流动区域内的气体,其组成与输出的中间气组成基本相同。

3) 二均降。吸附塔A一均降结束后,吸附塔A与吸附塔D进行均压,过程与一均降类似。

4) 三均降。吸附塔A二均降结束后,吸附塔A与吸附塔E进行均压,过程与一均降类似。

5) 逆放。吸附塔A三均降结束后,将吸附塔A中气体放出,逆放气经压缩机回收至膜系统。

6) 逆向抽空。为了使吸附剂进一步完全再生,用真空泵对吸附塔A进行逆向抽空,使吸附塔A底部与真空泵进口相接,出口气放空。当塔内压力达到要求的真空度时,逆向抽空结束。

7) 三均升。吸附塔A逆向抽空结束后,通过程控阀与吸附塔C进行均压,即吸附塔A出口与吸附塔C出口连通。利用吸附塔C三均降气体对吸附塔A进行第一次充压。

8) 二均升。吸附塔A三均升结束后,与吸附塔D进行均压,利用吸附塔D二均降气体对吸附塔A进行第二次充压,过程与三均升类似。

9) 一均升。吸附塔A二均升结束后,与吸附塔E进行均压,利用吸附塔E一均降气体对吸附塔A进行第三次充压,过程与三均升类似。

10) 终充。吸附塔 A 一均升结束后,采用产品气对吸附塔 A 进行终充,直至其压力等于吸附压力。

终充后,吸附塔 A 的压力已经接近吸附压力,完成吸附的准备,可以按照程序进入下一个循环。其余 5 个塔的操作步骤与吸附塔 A 的操作步骤完全相同,只是在时间上按一定程序相互错开。

1.3 低温吸附技术

低温吸附过程一般在液氮温度下进行,主要利用吸

附剂在低温环境下的吸附特性,吸附剩余杂质组分,使氦气纯度提升至 99.999%。

脱氢干燥后的粗氦气在低温吸附装置冷箱中冷却后进入分离器中,未冷凝的气相采用吸附除氮,即在吸附器中除去剩余氮。此时,氦气中的氖仍然没被脱除,含有氖气的氦气进入吸附器将粗氦气中氖气吸附去除,从而得到产品氦气。

典型 2 组吸附器的低温吸附工艺流程见图 3。

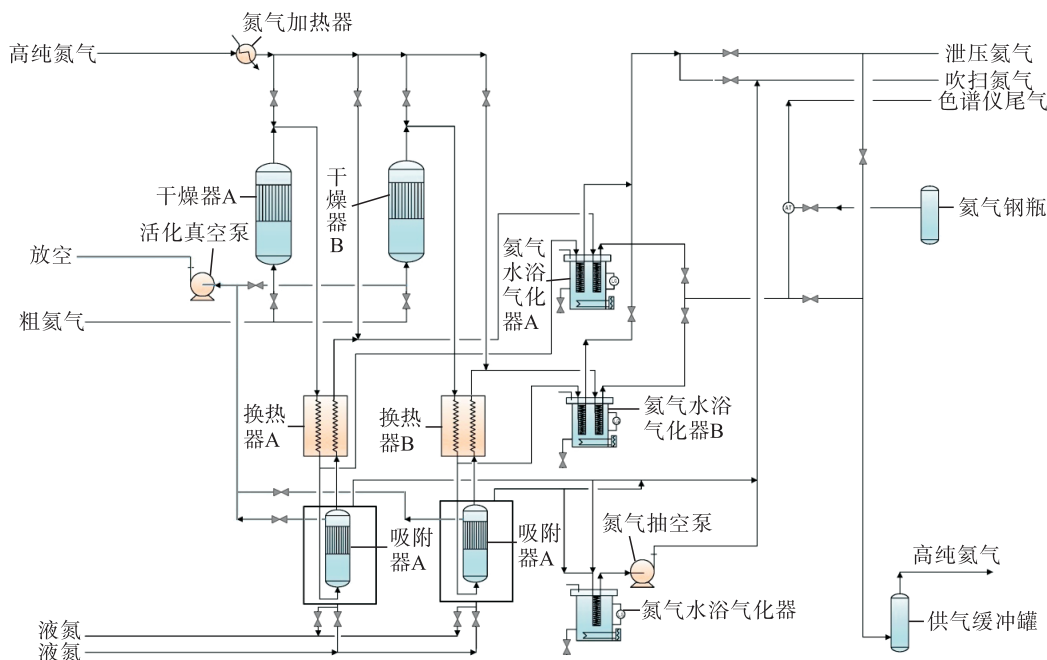


图 3 典型 2 组吸附器的低温吸附工艺流程图

Fig. 3 Typical low-temperature adsorption process flow diagram

低温吸附装置是采用低温冷凝及低温吸附分离纯化流程。设置 2 组吸附器切换使用,每组吸附器由浸没在液氮中的吸附筒组成,利用活性炭在低温环境下的吸附特性脱除杂质组分,使氦气纯度提升至 99.999%。吸附器再生采用加热再生,当吸附筒整体复热至常温时,活性炭吸附的杂质基本解吸完成。具体工作步骤如下。

1) 干燥过程。原料气首先进入干燥器,确保进入吸附器的气体处于干燥状态,防止设备和管道冻堵。

2) 换热过程。由于低温吸附在液氮温度下进行,为减少纯化过程中的冷量(液氮)损耗,进入吸附器未经纯化的气体和出吸附器经过纯化的气体,在换热器中进行热交换。

3) 切换及纯化过程。每组吸附器在切换时间前向待用杜瓦内加注液氮,吸附器杜瓦中部安装有差压液位计,通过差压液位计的信号控制液氮管线上阀门的开启和关闭。到达切换时间时,2 组吸附器同时运行,随后关闭达到饱和的吸附器的进、出气阀门,进入活化再生流程。待用的吸附器进入自动纯化流程。

4) 活化再生过程。吸附器活化再生采用热氮气吹

扫和抽空的处理方式。活化再生前需先将残余氮气排放至泄压管路,泄压完成后,排出液氮,采用热氮气吹扫,使吸附筒快速升温。待吹扫完成后,吸附筒恢复常压,可开启活化真空泵进行触控和置换,每次抽空完成后用少量高纯氦气将吸附筒压力回填到微正压。

催化脱氢、变压吸附、低温吸附技术各有特点,在实际工程应用中,需根据粗氦气中杂质组成和含量的不同,兼顾经济性、可操作性,选择合适的组合工艺。

2 工程应用

2.1 设计参数

以某提氦工程为例,设有 1 套粗氦精制装置脱除粗氦气中杂质,获得高纯氦气产品,总工艺流程见图 4。前段粗氦提取采用膜分离技术,将氦气含量从 0.14% 提升至 63.453 9%,后段粗氦精制采用典型的“催化脱氢 + 变压吸附 + 低温吸附”技术方案。粗氦气压力为 1.2 MPa,温度为 40 ℃,流量为 608 m³/d (20 ℃、101.325 kPa,下同)。原料气及产品气摩尔组成见表 1。

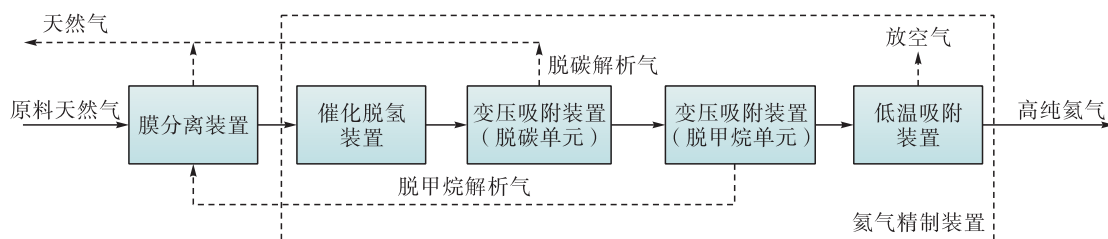


图4 某提氦工程总工艺流程图

Fig. 4 Overall process flow diagram of a helium extraction project

表1 原料气及产品气摩尔组成表

Tab.1 Molar composition of raw materials and product gas

组分	原料气	催化脱氢产品气	变压吸附产品气	脱碳解析气	脱甲烷解析气	低温吸附产品气
甲烷	24.807 6%	25.396 4%	0	64.991 8%	39.285 3%	<0.000 1%
乙烷	0.027 4%	0.037 6%	0	0.236 8%	0	0
丙烷	0.000 9%	0.001 1%	0	0.006 9%	0	0
二氧化碳	4.847 0%	4.962 1%	0	31.230 7%	0	<0.000 1%
氮气	4.477 8%	4.584 1%	<0.100 0%	0.494 8%	11.318 1%	<0.000 1%
氦气	63.453 9%	64.960 2%	≥99.900 0%	2.895 8%	49.309 9%	≥99.999 0%
氢气	2.380 5%	0	0	0	0	<0.000 1%
氧气	0.002 0%	0.058 5%	0	0.143 2%	0.086 7%	<0.000 1%
水	0.002 9%	0	0	0	0	<0.000 2%
合计	100.000 0%	100.000 0%	100.000 0%	100.000 0%	100.000 0%	100.000 0%

2.2 催化脱氢装置

催化脱氢装置采用三段催化氧化方案,装置的设计处理能力为 $675 \text{ m}^3/\text{d}$ 。脱氢后粗氦气中氧气含量 $<600 \text{ mL}/\text{m}^3$,氢气含量 $<0.5 \text{ mL}/\text{m}^3$,水含量 $<1 \text{ mL}/\text{m}^3$ 。

脱氢橇内入口设置氢气在线分析仪,检测氢气含量,在脱氢橇出口设置氢气、氧气在线分析仪,确保最终脱氢合格,脱氢后粗氦气通过分子筛吸附法脱除水。氧气采用氧气钢瓶集装格,纯氧减压后送入橇内。脱氢后粗氦气压力为 1.14 MPa ,温度为 40°C ,流量为 $600 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

2.3 变压吸附装置

设置1套处理能力为 $675 \text{ m}^3/\text{d}$ 变压吸附装置,脱除粗氦气中的二氧化碳、甲烷、水、氧气等杂质,从而获得纯度 99.9% 以上的氦气。由于变压吸附装置粗氦气中的二氧化碳含量较高,采用两段变压吸附方案。不合格气经自动阀切换,泄压放至变压吸附二段解析气缓冲罐,经压缩机增压后返回膜分离装置。

第一段变压吸附单元设置6台吸附塔,脱除二氧化碳及部分甲烷、氮气,该单元的顺放气与二段解析气混合,解析气经脱碳解析气压缩机增压至 3.5 MPa 后输至外输管网。

第二段变压吸附单元设置6台吸附塔,该单元的顺放气与本段及一段解析气混合,主要组分为甲烷、氮气、氦气,经脱甲烷解析气压缩机增压后至二级膜入口。变压吸附后氦气压力为 1.05 MPa ,温度为 40°C ,流量为

$272 \text{ m}^3/\text{d}$,变压吸附产品气摩尔组成见表1。

2.4 低温吸附装置

设置1套处理能力为 $300 \text{ m}^3/\text{d}$ 低温吸附装置,进一步脱除粗氦气中的氮气、水、氧气、氖气等杂质,从而获得纯度 99.999% 的高纯氦气产品。

对于不合格气及再生气的处理,将低温吸附装置再生的少量氦气复热后经氦气回收气囊送入变压吸附装置解析气缓冲罐吸入口,和解析气一起回收。采用液氮为装置提供冷量,同时将一部分经液氮空温式气化器气化、氮气水浴电加热器加热后至高纯氦气储罐,用于装置开停工时设备和管道置换,及低温吸附橇再生时的吹扫。

3 结论与展望

粗氦精制采用催化脱氢、变压吸附、低温吸附组合工艺,将粗氦气中烃类、二氧化碳、氮气、氢气和氖气等杂质去除,是生产合格氦气产品的关键环节。

粗氦精制未来主要的发展方向和重点如下。

1) 氢气回收利用技术研发。目前通常采用催化脱氢技术脱除粗氦气中的氢气,将氢气催化氧化为水,对于氢气含量高的粗氦气,可开展低温分离或吸附分离等方法提纯氦气同时回收氢气。

2) 提高变压吸附氦气回收率。目前逆放气和解析气中含有较高的氦气,通常进行增压循环回收,导致装置规模增加,因此需要进一步提高变压吸附中单程氦气

收率减少氦气循环。

3) 高效脱氮技术。目前低温吸附中吸附剂对氦气吸附量较小,当粗氦气中氦气含量过高时,低温吸附装置规模变大,而且再生流程复杂,影响低温吸附脱氮效率,实现氦气高效脱除也是需要进一步解决的问题。

参考文献:

- [1] 李均方,张瑞春,何伟. 变压吸附在粗氦纯化工艺中的流程优化研究[J]. 石油与天然气化工, 2022, 51(3): 47-55.
LI Junfang, ZHANG Ruichun, HE Wei. Study on process optimization of pressure swing adsorption in crude helium purification process [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2022, 51(3): 47-55.
- [2] 龙增兵,琚宜林,钟志良,等. 天然气提氦技术探讨与研究[J]. 天然气与石油, 2009, 27(4): 28-31.
LONG Zengbing, JU Yilin, ZHONG Zhiliang, et al. Investigation and research on technology of helium extraction from natural gas [J]. Natural Gas and Oil, 2009, 27(4): 28-31.
- [3] 李长俊,张财功,贾文龙,等. 天然气提氦技术开发进展[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2020, 45(4): 108-116.
LI Changjun, ZHANG Caigong, JIA Wenlong, et al. Progress in technologies for helium-extraction from natural gas [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2020, 45(4): 108-116.
- [4] 邢国海. 天然气提取氦气技术现状与发展[J]. 天然气工业, 2008, 28(8): 114-116.
XING Guohai. Status quo and development of the technology on helium gas abstracted from natural gas [J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(8): 114-116.
- [5] 李均方,何琳琳,柴露华. 天然气提氦技术现状及建议[J]. 石油与天然气化工, 2018, 47(4): 41-44.
LI Junfang, HE Linlin, CHAI Luhua. Present situation and suggestion of helium extraction from natural gas [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2018, 47(4): 41-44.
- [6] 卢衍波. 膜法天然气提氦技术研究进展[J]. 石油化工, 2020, 49(5): 513-518.
LU Yanbo. Research progress of extracting helium from natural gas with membrane separation [J]. Petrochemical Technology, 2020, 49(5): 513-518.
- [7] 郑佩君,谢威,白菊,等. 气体分离膜技术在天然气提氦中的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(6): 168-177.
ZHENG Peijun, XIE Wei, BAI Ju, et al. Research progress and prospect of membrane gas separation technology for helium recovery from natural gas [J]. Membrane Science and Technology, 2022, 42(6): 168-177.
- [8] 丁天. 膜分离与变压吸附组合工艺在天然气提氦中的应用初探[J]. 科学技术创新, 2021(15): 7-8.
DING Tian. Preliminary exploration of the application of membrane separation and pressure swing adsorption combined process in natural gas helium extraction [J]. Scientific and Technological Innovation, 2021(15): 7-8.
- [9] 李准,田锋,王泽璋,等. 氦气回收装置的设计与研究[J]. 低温与超导, 2014, 42(5): 1-3.
LI Zhun, TIAN Feng, WANG Zezhang, et al. The design and research of helium recovery device [J]. Cryogenics & Superconductivity, 2014, 42(5): 1-3.
- [10] 廖维仁. 用深冷法从天然气中回收氦气[J]. 天然气工业, 1984, 4(2): 69-74.
LIAO Weiren. Recovery of helium from natural gas using cryogenic method [J]. Natural Gas Industry, 1984, 4(2): 69-74.
- [11] 吴兴,梁文清,郑晓红. 提氦过程的低温膜分离性能分析[J]. 制冷技术, 2018, 38(6): 1-7.
WU Xing, LIANG Wenqing, ZHENG Xiaohong. Analysis of performance of cryogenic membrane separation in helium extraction process [J]. Chinese Journal of Refrigeration Technology, 2018, 38(6): 1-7.
- [12] 彭桂林,龚智,章学华. 氦气提纯技术发展现状与应用分析[J]. 低温与超导, 2012, 40(6): 4-7.
PENG Guilin, GONG Zhi, ZHANG Xuehua. Present situation and prospect of helium purification [J]. Cryogenics & Superconductivity, 2012, 40(6): 4-7.
- [13] BHUSHAN J, PANDEY A. Helium purification by gas adsorption method using coconut shell activated charcoal [J]. International Journal of Engineering Research & Technology, 2014, 3(11): 287-289.
- [14] FOSTER K M, LOFREDO A. Process for helium recovery and purification: US3653220 [P]. 1972-04-04.
- [15] DAS N K, KUMAR P, MALLIK C, et al. Multi-component adsorption studies on LiLSX and CMS for helium separation [J]. Adsorption Science & Technology, 2010, 28(3): 281-296.
- [16] DECKER L, MEIER A, WILHELM H. Improvement of Linde Kryotechnik's internal purifier [J]. AIP Conference Proceedings, 2014, 1573(1): 957-961.
- [17] ARYA B B, SAHU A K, MEHTA S M. Design and fabrication of prototype internal 80 k helium gas purification system for helium plant [J]. International Journal of Advance Research and Innovative Ideas in Education, 2016, 2(3): 692-703.
- [18] JAHROMI P E, FATEMI S, VATANI A, et al. Purification of helium from a cryogenic natural gas nitrogen rejection unit by pressure swing adsorption [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 193: 91-102.
- [19] DAS N K, CHAUDHURI H, BHANDARI R K, et al. Purification of helium from natural gas by pressure swing adsorption [J]. Current Science, 2008, 95(12): 1684-1687.
- [20] DAS N K, KUMAR P, MALLIK C, et al. Development of a helium purification system using pressure swing adsorption [J]. Current Science, 2012, 103(6): 631-634.