

膜-变压吸附耦合工艺掺氢天然气提纯氢气的实验研究

梁 军¹, 陶宇鹏¹, 殷文华¹, 王永立², 张金亮², 鲁德华¹

(1. 西南化工研究设计院有限公司 多孔材料与分离转化全国重点实验室, 四川 成都 610225;

2. 中国石油天然气股份有限公司华北石化分公司, 河北 任丘 062550)

摘要: 由于氢气密度小, 采用高压长管拖车运输氢气经济性不高, 天然气管道掺混输送氢气是解决长距离大规模运输氢气的有效途径之一。采用膜-变压吸附(Pressure Swing Adsorption, PSA)耦合工艺对掺氢比 5.0%~20.0%(体积分数, 下同)天然气分离氢气进行了实验研究, 对比分析了天然气掺氢比、压力、流量及二氧化碳含量等主要因素对氢气分离效率的影响。结果表明, 天然气掺氢比对氢气分离效率的影响最为显著, 掺氢比越大, 氢气分离成本越低。掺氢天然气压力越高, 氢气回收率越大。进料流量越大, 氢气回收率反而减小。二氧化碳和氢气在透过聚合物膜时会形成较强的渗透竞争, 二氧化碳对氢气分离的效率会产生较大影响。在掺氢天然气压力 4.0 MPa、掺氢比 5.0%~20.0% 条件下, 可实现从掺氢天然气中高效分离出纯度 99.999%(体积分数)的高纯氢气, 氢气总回收率达 90%, 理论能耗为 0.5~1.0 kWh/m³(以氢气计)。

关键词: 掺氢天然气; 氢气分离提纯; 膜分离; 变压吸附

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2026)06-115-09

Experimental study on hydrogen separation from hydrogen-blended natural gas using coupled membrane-pressure swing adsorption process

LIANG Jun¹, TAO Yupeng¹, YIN Wenhua¹, WANG Yongli², ZHANG Jinliang², LU Dehua¹

(1. State Key Laboratory of Porous Materials for Separation and Conversion, Southwest Institute of Chemical Co., Ltd., Chengdu 610225, Sichuan, China; 2. PetroChina North China Petrochemical Company, Renqiu 062550, Hebei, China)

Abstract: Due to the low density of hydrogen, transportation via high-pressure tube trailers is economically inefficient. Blending hydrogen into natural gas pipelines is considered one of the effective approaches for long-distance, large-scale hydrogen transport. An experimental study was conducted on the coupled membrane-pressure swing adsorption (PSA) process for hydrogen separation from natural gas with hydrogen blending ratios of 5.0% to 20.0% (volume fraction, the same below). The main factors affecting hydrogen separation efficiency, such as the natural gas hydrogen blending ratio, pressure, flow rate, and carbon dioxide content, etc., were analyzed. The results show that the hydrogen blending ratio in natural gas has the most significant impact on hydrogen separation efficiency, with higher blending ratios leading to lower hydrogen separation costs. Higher pressure of hydrogen-enriched natural gas results in a higher hydrogen recovery rate. However, an increase in flow rate leads to a decrease in the hydrogen recovery rate. Carbon dioxide and hydrogen exhibit strong permeation competition when passing through the polymer membrane, and carbon dioxide significantly affects hydrogen separation efficiency. Under natural gas pressure of 4.0 MPa and hydrogen blending ratios of 5.0% to 20.0%, high-purity hydrogen with a purity of 99.999% (volume fraction) can be efficiently separated from hydrogen-enriched natural gas, achieving a total hydrogen recovery rate of 90% and a theoretical energy consumption of 0.5 kWh/m³ to 1.0 kWh/m³ (based on hydrogen).

Keywords: hydrogen-blended natural gas; hydrogen separation and purification; membrane separation; pressure swing adsorption

氢能作为一种来源丰富、应用广泛的二次能源, 是实现能源转型和“碳中和”的重要载体^[1]。氢能产业链由制氢、储氢、运氢、加氢和用氢等环节组成^[2]。其中, 氢气的储运方法主要包括高压气态储氢、金

属合金储氢、低温液态储氢、有机液态储氢及管道输氢等。由于氢气在标准大气压下的沸点为 -252.76 °C, 液化成本高, 高压气态储氢目前在我国应用广泛, 低温液态储氢应用在大幅增长, 有机液

收稿日期: 2025-07-08; 修回日期: 2025-10-14。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4003403)。

第一作者: 梁 军(1973—), 硕士, 正高级工程师, 研究方向为气体分离技术应用与开发, E-mail: 591313016@qq.com。

态储氢、金属合金储氢和管道输氢仍处于示范阶段。氢气体积密度小,因此利用长管拖车长距离高压储运氢气经济性不高。氢气的储运成本约占氢能产业链总成本的30%~40%,已成为制约我国氢能发展的瓶颈^[3]。利用现已铺设的天然气管网掺混一定比例氢气进行输送,在终端根据需要再将氢气从掺氢天然气中分离提取出来,可以大幅降低氢气运输成本,是解决氢气长距离大规模运输问题的重要途径之一^[4]。

国外从2004年开始开展天然气掺氢技术研究,大多集中在城市燃气管网及下游燃气设施影响的应用方面,目前在天然气管道的掺氢比(体积分数,下同)尚未超过30%。国内天然气掺氢研究自2016年陆续进行,大部分应用在清洁发电、汽车动力和民用灶具等领域。目前研究人员对掺氢天然气的掺混和输送研究较多,主要集中在掺混均匀性、管道材料氢相容性、设备掺氢适应性和管道运行安全保障等方面^[5],有关掺氢天然气分离氢气利用的研究相对较少。掺氢天然气的氢气分离技术主要有膜分离、变压吸附(PSA)和深冷分离等方法^[6]。膜分离的基本原理是以膜两侧浓度梯度(或压力差)为推动力,通过天然气中各组分与氢气透过膜的渗透速率不同而实现分离。通常采用具有梯度致密层的非对称复合膜结构作为氢气分离膜,膜丝表面有弥补致密层缺陷孔的涂层。常见的有机聚合物膜材料包括聚酰亚胺、聚砜和醋酸纤维等,高选择性和高渗透速率是衡量膜材料分离效率的关键指标^[7]。PSA工艺利用吸附剂对不同气体组分的吸附容量差异,在高压下对目标气体进行选择性吸附、低压下实现吸附剂脱附再生。PSA工艺的核心在于吸附剂,而产品气纯度(体积分数,下同)和回收率是PSA工艺的关键技术指标。传统PSA提纯氢气装置的进气氢气体积分数为50%~95%,在保证产品氢气纯度要求(通常大于等于99%)前提下,氢气回收率不宜太低(通常大于等于75%),否则影响工艺的经济性。深冷分离工艺是利用不同气体组分沸点差异来实现气体分离,但低温系统投资大、能耗高。根据天然气压力、掺氢比、杂质含量及产品氢气纯度要求,通常可采用不同工艺或耦合技术进行分离提纯氢气,以获得更好的经济性。

SÁNCHEZ-LAÍNEZ等^[8]采用Pd₉₅Ag₅合金膜在400℃、8MPa条件下分离掺氢天然气(掺氢比为20%),渗透侧氢气纯度、回收率分别达到99%、90%。但该方法需将掺氢天然气从常温加热到

400℃,增大了分离能耗。NORDIO等^[9]采用两级膜组件(串联)、真空泵与电化学氢泵(EHP)的不同技术组合流程,从0.4MPa天然气管网中分离25kg/d氢气,产品气氢气纯度大于99.999%。LIEMBERGER等^[10]对4%H₂/96%CH₄进行了分离提纯,进气压力设定为5.0MPa,首先采用膜分离技术进行预提浓氢气体积分数至30%,渗透气压力为0.6MPa。然后通过一段PSA技术提纯氢气纯度至99.95%,氢气回收率大于60%,能耗(包括解吸气压缩和2.58MPa氢气压缩能耗)为0.8~1.5kWh/m³(以氢气计)。随后LIEMBERGER等^[11]采用MATLAB软件模拟提氢流程并进行了工艺优化,开发了两级膜与PSA耦合工艺,其中二级膜用于回收PSA解吸气中的氢气,该工艺的能耗降低至0.5~1.0kWh/m³(以氢气计)。DEHDARI等^[12]采用Aspen Adsorption软件模拟6床12步PSA法分离掺氢天然气(压力3.0MPa,氢气体积分数5%~30%)中氢气,吸附塔内设计了硅胶、活性炭和分子筛类3种吸附剂床层,分别针对天然气中不同组分进行了选择性吸附,得到纯度大于99%的产品氢气。另外DEHDARI等^[13]采用4床真空变压吸附(VPSA)技术分离了进气压力为0.4MPa的H₂/CH₄(H₂体积分数分别为30%和50%),均得到纯度为99%的氢气。并利用Aspen Adsorption软件模拟从掺氢比10%~50%的H₂/CH₄混合气中分离了纯度大于99%的氢气,在10~30kPa下抽空解吸获取纯度大于98%的甲烷气体。

上述国内外研究工作大都在中低压条件下以H₂/CH₄双组分体系为研究对象,主要以产品氢气纯度为研究目标,对天然气中杂质对氢气分离效率的影响分析较少。近年来国内外陆续开展建设了从掺氢天然气中分离氢气的实验示范项目。2022年1月,德国林德公司创建了世界上第一座从天然气管道中提取氢气的实验工厂。该工厂首先采用膜分离技术从掺氢比为5%~60%的管道混合气体(H₂/CH₄)中提取氢气,氢气纯度可达90%;然后用PSA技术提纯上述氢气,可获得纯度高达99.9999%的产品氢气^[5]。2023年9月,浙江省能源集团在浙江嘉兴平湖建成投运国内首个城燃-氢能“制、储、掺、输、分、用”一体化示范项目,设计掺氢比为3%~30%,产品氢气纯度为99.999%,产品氢气压力大于等于0.5MPa^[14]。

本文以国内某气田天然气组成为原料,按掺氢比分别为5.0%、12.5%和20.0%混入氢气,利用自主搭建的膜分离和PSA实验装置,采用膜-PSA耦合工艺对掺氢天然气分离提纯氢气进行实验研究。通

过实验数据对比分析天然气掺氢比、压力、流量和二氧化碳含量(通过改变进气压力改变二氧化碳含量)等对氢气纯度、回收率的影响,以期达到产品氢气纯度99.999%,氢气总回收率90%的目标,旨在为掺氢天然气高效低成本分离氢气的应用提供参考。

1 掺氢天然气分离氢气实验研究

1.1 实验原料气

气源以国内某气田天然气组成为参考,模拟天然气组成见表1。

表1 模拟天然气组成

Table 1 Simulated natural gas compositions

组分	体积分数/%
CH ₄	97.7
C ₂ H ₆	0.6
C ₃ H ₈	0.1
N ₂	0.9
CO ₂	0.7

实验使用的原料气均为高纯气体,按照表1组成进行配制。配制完成后,加入高纯氢气,保证掺氢比分别为5.0%、12.5%和20.0%。配置后的掺氢天然气组成见表2。

掺氢天然气压力为0.4~4.0 MPa,流量为0.6~1.2 m³/h,温度为30 °C。

实验采用膜-PSA耦合工艺,即将膜渗透气作为PSA入口气。使用高纯气体配制模拟膜渗透气,压力

0.8~1.0 MPa,流量0.6~1.0 m³/h,温度为30 °C,其组成见表3。

表2 掺氢天然气组成

Table 2 Hydrogen-blended natural gas compositions

组分	体积分数/%		
	掺氢比5.0%	掺氢比12.5%	掺氢比20.0%
H ₂	4.99	12.49	19.72
CH ₄	92.83	85.50	78.43
C ₂ H ₆	0.57	0.53	0.48
C ₃ H ₈	0.10	0.09	0.08
N ₂	0.86	0.79	0.72
CO ₂	0.67	0.61	0.56

表3 模拟膜渗透气组成

Table 3 Simulated membrane permeation gas compositions

组分	体积分数/%	
	组成-1	组成-2
H ₂	63.501	69.785
CH ₄	33.020	27.280
C ₂ H ₆	0.071	0.058
C ₃ H ₈	0.008	0.007
N ₂	1.700	1.380
CO ₂	1.700	1.490

上述两种实验原料气均使用高纯气体配置,实验前确保系统中氢气、甲烷组分体积分数波动不高于5%,其他组分体积分数波动不高于20%。

1.2 实验仪器及装置

基于已搭建的膜分离和变压吸附实验装置进行实验,采用的配套实验仪器及装置见表4。

表4 实验仪器及装置配置

Table 4 Experimental apparatus and equipment configurations

序号	设备(仪器)	数量	型号	备注
1	变压吸附模拟装置	1	自制	用于变压吸附模拟验证实验
2	膜分离实验装置	1	自制	用于膜分离回收氢气实验
3	气相色谱仪	1	常州磐诺公司A91型	用于CH ₄ 、C ₂ H ₆ 、C ₃ H ₈ 和CO ₂ 的分析
4	气相色谱仪	1	安捷伦公司8890型	用于N ₂ 和O ₂ 的分析
5	隔膜压缩机	1	北京第一通用机械公司G2V-5/200型	用于实验原料气的配制和增压
6	湿式流量计	3	北京金志业公司BSD-0.5型	用于实验中气体体积的计量
7	铝塑气体取样袋	若干		用于实验气体的收集
8	取样筒	若干		用于实验气体的分析取样

其中湿式流量计用于计量一定时间内的实验气体体积,然后将所得数据换算为单位时间处理量。

1.3 膜分离实验

膜分离实验选用定制的聚酰亚胺中空纤维

氢气分离膜组件,膜面积约3 m²,H₂渗透系数约150~200 GPU(1 GPU = 7.5 × 10⁻¹² m/(s·Pa))。H₂/CH₄分离因子约为55。

该实验压力(表压,下同)为0.4~4.0 MPa,流量为0.6~1.2 m³/h,掺氢比为5%~20%。掺氢天然气经稳

压过滤、温度调整为30℃后进入膜组件,在渗透气侧得到压力为50 kPa的富氢气,渗余气则送出界区。

1.4 PSA分离实验

PSA实验压力为0.8~1.0 MPa,流量为0.6~1.0 m³/h,实验温度为30℃。其中,吸附塔采用3种高效吸附剂A、B和C,按照1:1:3(质量比)对吸附床层进行复合装填。

根据渗透气组成特点,采用6塔6-1-2/P冲洗再生流程,任意时刻均有一台吸附塔处于吸附步骤,吸附结束的吸附塔经两次均压降回收有效气体,再通过逆放将压力降至微正压,然后利用顺放气对塔内吸附剂冲洗再生;最后经过两次均压升及最终升压将压力升至吸附压力,准备进行下一次循环过程。每台吸附塔依次经历吸附、一均降、二均降、顺放一、顺放二、逆放、冲洗二、冲洗一、二均升、一均升和终充等步骤。在保证产品氢气纯度99.999%前提下,探究影响氢回收率的关键因素,如吸附压力、吸附剂级配组成和控制时序等。

1.5 氢气分离性能评价指标

评价掺氢天然气中氢气分离效率需要综合考虑技术性能、经济性和适用场景。衡量掺氢天然气分离氢气效率的关键技术指标是产品氢气纯度、回收率及单位能耗。

膜渗透气、渗余气通过离线气相色谱仪进行组成分析。膜分离的氢气回收率计算方法见式(1)。

$$\eta_m = \frac{\varphi_1}{\varphi_0} \times \frac{f_1}{f_1 + f_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η_m 为膜分离的氢气回收率,%; φ_1 、 φ_0 分别为膜渗透气氢气体积分数、进料氢气体积分数,%; f_1 、 f_2 分别为膜渗透气流量、膜渗余气流量,m³/h。

PSA产品氢气、逆放气和冲洗气均分别通过检定合格的湿式流量计进行体积计量,产品氢气通过在线色谱进行组分含量分析,逆放气和冲洗气用铝塑气体取样袋取样后通过离线气相色谱仪分析组分含量。PSA的氢气回收率计算方法见式(2)。

$$\eta_p = \frac{\varphi_3}{\varphi_2} \times \frac{F_1}{F_1 + F_2 + F_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中, η_p 为PSA的氢气回收率,%; φ_3 、 φ_2 为产品气、进料氢气体积分数,%; F_1 、 F_2 和 F_3 分别为产品气流量、逆放气流量和冲洗气流量,m³/h。

膜-PSA耦合工艺技术路线是利用PSA对膜分离的富氢渗透气进一步提纯得到产品氢气,同时将PSA解吸气全部返回膜分离入口。因此膜-PSA耦合工艺系统的氢气总回收率需通过迭代计算,考虑后面高阶子项对计算影响较小,可简化采用式(3)计算。

$$\eta_{\text{总}} = \eta_m - (1 - \eta_p) \times (1 - \eta_m)^2 \quad (3)$$

式中, $\eta_{\text{总}}$ 为膜-PSA耦合的氢气总回收率,%。

产品氢气单位标况体积能耗(E , kWh/m³)的计算方法见式(4)。

$$E = \frac{W_1 + W_2}{Q} \quad (4)$$

式中, W_1 为膜渗透气压缩功耗,kW; W_2 为PSA解吸气压缩功耗,kW; Q 为产品氢气产量,m³/h。

气体分子在膜中的传递机理涉及黏性流、努森扩散、表面扩散、毛细管凝聚、分子筛分、溶解扩散和促进传递等^[15]。气体通过致密聚合物膜的传输通常用溶解-扩散机理进行描述,即气体分子首先溶解在膜中,从而在膜两侧表面产生浓度梯度,使气体分子在膜内沿浓度梯度扩散,在膜的另一侧解吸出来,扩散过程可用Fick定律描述^[16]。聚合物膜的分离性能由渗透系数和选择性描述^[17]。渗透系数决定了不同气体组分的渗透速率(P , GPU),而渗透系数又与扩散系数 D (cm²/s)、溶解度系数 S 有关。其中, D 是衡量气体分子在膜材料中传输快慢的关键参数,通常分子尺寸越小,其扩散系数越大,越容易穿过聚合物链间空隙。 D 越大,气体分子在膜内的移动速率越快,越容易穿过膜。 S 则与气体的临界温度或沸点有关,临界温度高更易液化的气体(如CO₂)通常具有更高的溶解度,因为它们与聚合物的相互作用(如范德华力)更强。 S 越大,膜材料对某种气体分子的吸引力越强,在高压侧能溶解更多气体。一般来说,聚合物膜的渗透系数大小顺序与气体分子动力学直径的大小顺序正好相反,氢气、二氧化碳、氮气和甲烷的渗透速率由大到小依次为 P_{H_2} 、 P_{CO_2} 、 P_{N_2} 和 P_{CH_4} (表5)^[18]。

表5 不同气体的分子动力学直径和临界温度^[18]

Table 5 Molecular kinetic diameters and critical temperatures of different gases^[18]

气体	分子动力学直径/nm	临界温度/K
H ₂	0.280	33
N ₂	0.364	126
CH ₄	0.376	191
CO ₂	0.330	304

膜分离因子计算方法见式(5)。

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (5)$$

式中, α_{ij} 为两种组分渗透系数之比,即分离因子; i 和 j 为任意两种被分离的气体组分; x_i 和 x_j 为进料侧组分的物质的量分数,%; y_i 和 y_j 为渗透侧组分的物质的量分数,%; P_i 和 P_j 为两种组分的渗透系数。

膜的渗透速率受动力学因素(如气体分子尺寸、形状和聚合物物理化学性质)和热力学因素(如气体分子冷凝难易程度及与聚合物相互作用)共同影响,对膜分离过程所需膜面积起决定作用,而膜分离因子是获得高产品气纯度和高回收率的关键^[9]。

2 结果与讨论

2.1 膜分离提浓氢气的影响因素

2.1.1 掺氢比的影响

在进料压力(即为掺氢天然气压力)1.2 MPa、流量0.6 m³/h条件下,考察了掺氢比对膜分离氢气纯

度和回收率的影响,结果见图1。由图1可知,掺氢比为5.0%时,渗透气氢气纯度只有29.8%,氢气回收率为68.7%;掺氢比为20.0%时,渗透气氢气纯度达67.3%,氢气回收率为80.8%。随着掺氢比增大,膜分离氢气的纯度和回收率均明显增大。这是因为当掺氢比增大时,天然气中单位体积的氢气分压增大,氢分子的扩散系数增大,所以氢气渗透系数增大,使得氢气更容易扩散透过膜在渗透侧富集,氢气纯度和回收率明显增大。因此掺氢比对膜分离提浓氢气效率有显著影响,掺氢比越大,氢气分离效率越高,分离成本越低。

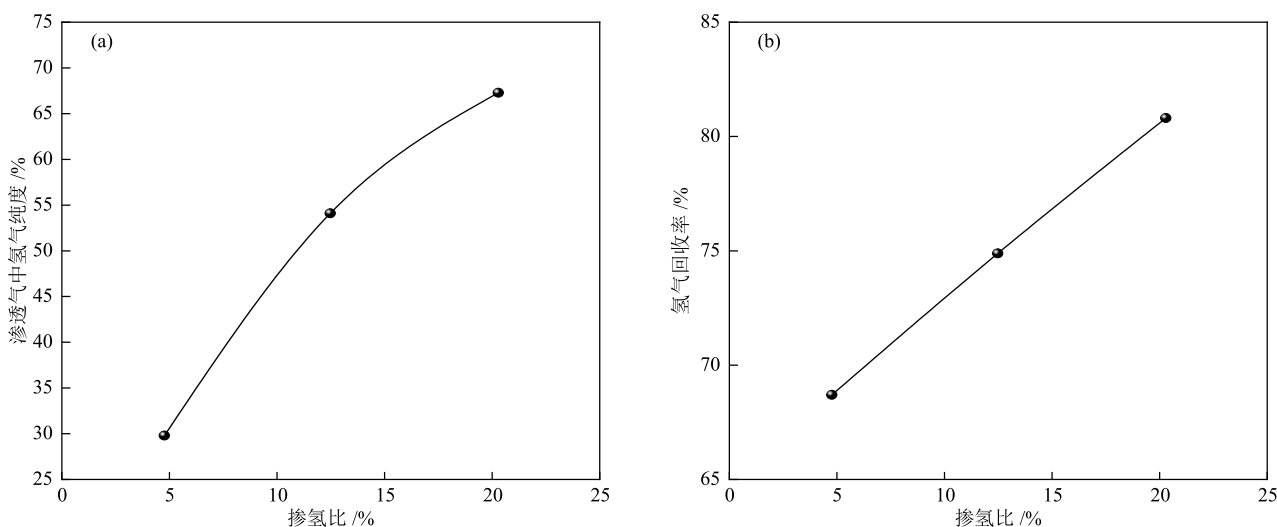


图1 掺氢比对天然气膜法分离氢气的影响

Fig. 1 Effect of hydrogen blending ratio on hydrogen separation from natural gas by membrane technology

2.1.2 进料压力的影响

在进料温度30 °C、流量0.6 m³/h条件下,考察

了进料压力对膜渗透气氢气回收率和纯度的影响,结果见图2。

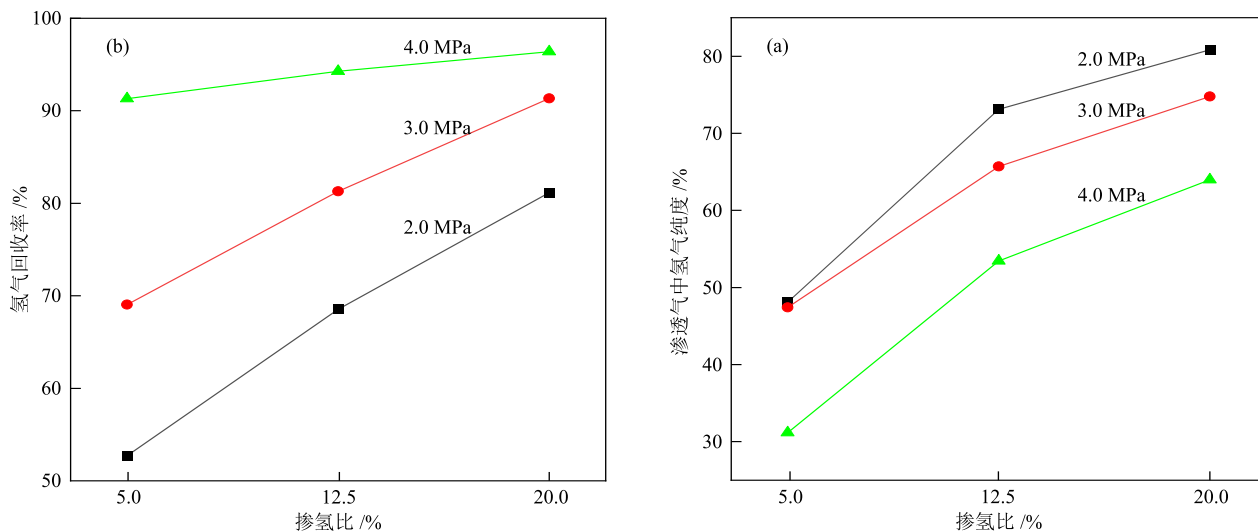


图2 进料压力对不同掺氢比天然气膜法分离氢气的影响

Fig. 2 Effect of feed pressure on hydrogen separation from natural gas with varying hydrogen blending ratios by membrane technology

由图2可知,掺氢天然气压力为2.0 MPa、掺氢比为20.0%时,氢气回收率为81.14%,纯度为80.82%。掺氢天然气压力为4.0 MPa、掺氢比为20.0%时,氢气回收率达96.38%,氢气纯度为63.98%。随着掺氢天然气压力增大,氢气回收率增大,渗透气中氢气纯度减小。这是因为在掺氢比不变条件下,随着进料压力增大,跨膜推动力加大,氢气的渗透系数增大,因此氢气回收率增大。

在进料温度30 °C、流量1.2 m³/h和掺氢比20.0%条件下,考察了进料压力对膜选择性的影响,结果见图3。由图3可知,按照分离因子由大到小的顺序依次为 $\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$ 、 $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}$ 和 $\alpha_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ 。随着进料压力由2.0 MPa增大至4.0 MPa, $\alpha_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ 变化不大,而 $\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$ 和 $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}$ 分别减小了约2.2和1.4倍。这说明随着进料压力增大,单位体积内所有组分分压均增大,进而导致所有组分渗透系数均增大,但渗透系数增量 ΔP_{H_2} 比 ΔP_{CH_4} 、 ΔP_{N_2} 小。这也解释了随着进料压力增大,渗透气中氢气纯度反而减小的现象。

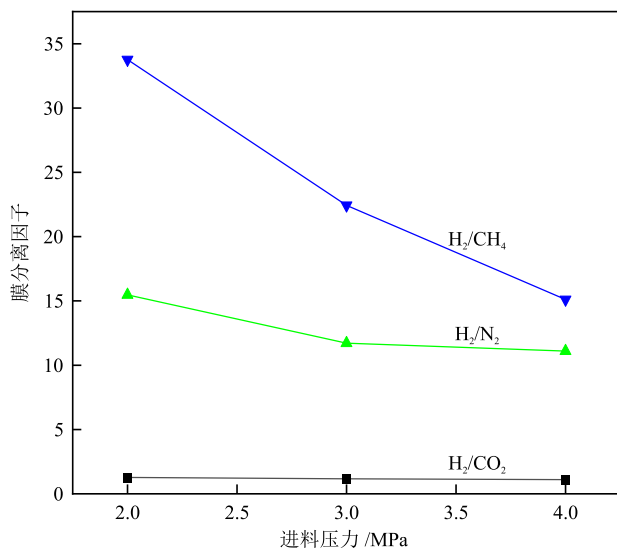


图3 进料压力对膜选择性的影响

Fig. 3 Effect of feed pressure on membrane permeation selectivities

2.1.3 进料流量的影响

在进料温度30 °C、压力4.0 MPa条件下,考察了进料流量对膜渗透气氢气纯度和回收率的影响,结果见图4。由图4可知,随着进料流量增大,膜渗透气中氢气纯度增大,氢气回收率减小。在进料温度30 °C、压力1.2 MPa和掺氢比12.5%条件下,探究了进料流量对膜选择性的影响,结果见图5。

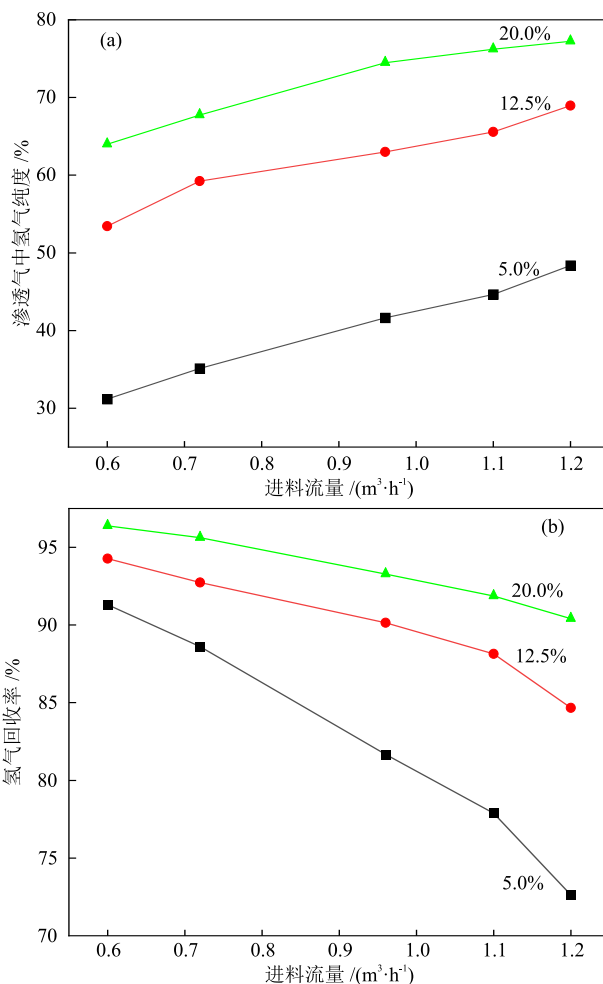


图4 进料流量对天然气膜法分离氢气的影响

Fig. 4 Effect of feed flow rate on membrane-based hydrogen separation

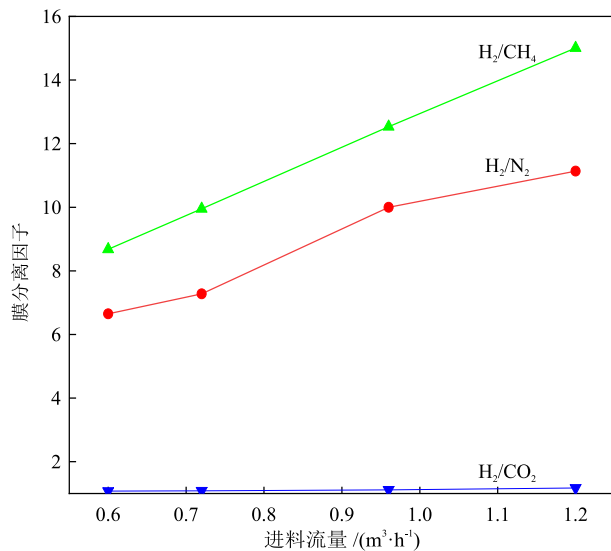


图5 进料流量对膜选择性的影响

Fig. 5 Effect of feed flow rate on membrane permeation selectivities

由图5可知,随着进料流量增大,膜分离因子 $\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$ 、 $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}$ 增大较快, $\alpha_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ 基本不变。这是由于随

着进料流量增大,虽然单位进料体积的氢气压没有增大,但氢气总量增大,渗透系数增量 ΔP_{H_2} 比 ΔP_{CH_4} 、 ΔP_{N_2} 大,造成渗透气中氢气纯度增大。进料流量增大时气体流速加快,虽然削弱了膜表面浓差极化的影响,但流速加快同时也造成气体在膜丝表面停留时间缩短,气体渗透量相对减小,在膜面积不变的情况下,导致氢气回收率反而减小。

2.1.4 二氧化碳含量的影响

在进料温度 30 °C、流量 1.2 m³/h 下,考察了进料中二氧化碳含量对天然气膜法分离氢气的影 响,结果见图 6。由图 6(a)可知,在相同进料压力下,随着掺氢比增大,二氧化碳回收率逐渐增大;同一掺氢比下,随着进料压力增大,二氧化碳回收率也相应增大。由图 6(b)可知,进料压力为 3.0 MPa 和 4.0 MPa 时, α_{H_2/CO_2} 随掺氢比增大而减小;进料压力为 2.0 MPa 时, α_{H_2/CO_2} 随掺氢比增大反而有增大的趋势。

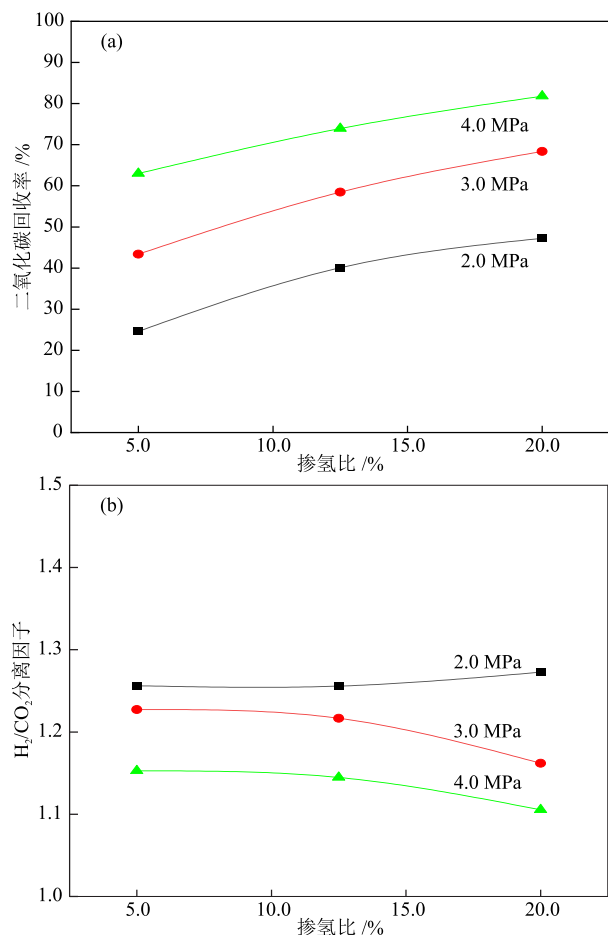


图 6 二氧化碳含量对不同掺氢比天然气膜法分离氢气的影 响
Fig. 6 Effect of carbon dioxide content on hydrogen separation from natural gas with varying hydrogen blending ratios by membrane technology

由图 3 和图 5 均可看出,与 α_{H_2/CH_4} 、 α_{H_2/N_2} 相比, α_{H_2/CO_2} 较小,而且基本不随进料压力、流量的变化而变化。在相同进料压力下,随着掺氢比变化, α_{H_2/CO_2} 变化不大。二氧化碳透过聚合物膜同样遵循溶解-扩散机理,虽然二氧化碳的分子动力学直径比氢气大,但二氧化碳临界温度较高,与聚合物膜材料有更高的溶解度(表 5)。因此二氧化碳和氢气在透过聚合物膜时会形成较强的渗透竞争,二氧化碳对掺氢天然气分离氢气的效率会产生较大影响。

2.2 PSA 氢气纯度与回收率的关系

膜渗透气作为 PSA 入口气,模拟膜渗透气组成见表 3。PSA 提纯氢气纯度与回收率的关系见图 7。由图 7 可知,随着氢气回收率增大,产品氢气纯度随之减小。在组成-1、吸附压力 0.8 MPa、进气氢气体积分数 63.5% 且保证产品氢气纯度 99.999% 条件下,氢气回收率只有约 67.2%;在组成-2、吸附压力 1.0 MPa 和进气氢气体积分数约 69.7% 条件下,氢气回收率可增大至 73% 左右。这说明 PSA 吸附压力越高,吸附剂吸附容量越大,吸附剂利用率越高,氢气回收率会越大。PSA 进气氢气体积分数越大,相同分周期内吸附剂吸附杂质越少,氢气回收率自然越大。

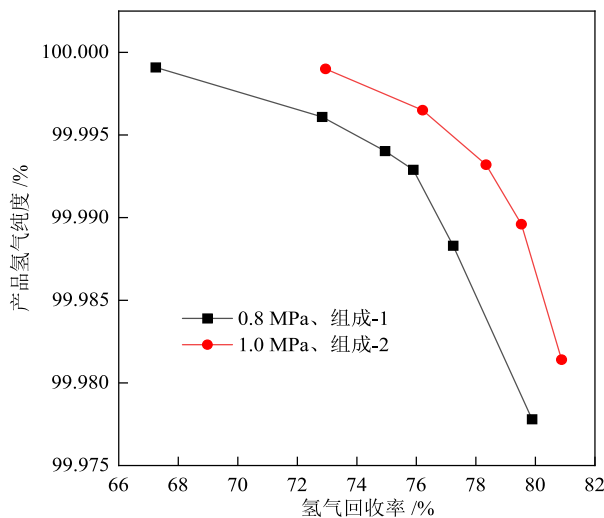


图 7 PSA 提纯氢气纯度与回收率的关系
Fig. 7 Relationship between hydrogen purity and recovery rate in PSA purification

2.3 膜-PSA 耦合工艺

利用膜富集氢回收率高和 PSA 分离产品纯度高的特性,采用膜-PSA 耦合工艺分离提纯掺氢比为 5%~20% 天然气中的氢气更加经济,即先用膜对掺氢天然气中低浓度氢气进行提浓,再用 PSA 进行提纯。膜-PSA 耦合工艺是由膜分离控制氢气总回收

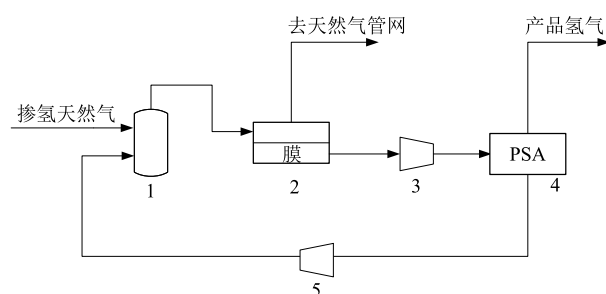
率,PSA控制产品氢气纯度。膜分离工艺简单,调整参数少,可处理的原料气组成范围宽。PSA通过自动化控制系统不仅能实现程控阀的复杂顺序逻辑控制,还可实现装置诊断和切换、自适应控制等先进功能^[20]。

2.3.1 工艺流程

掺氢天然气首先经预处理后进入膜分离提浓氢气,得到大量压力基本不损失的渗余气,返回天然气管网或直接供后续用户使用。同时得到氢气浓缩的低压渗透气,渗透气加压再进入PSA提纯产品氢气。每台吸附塔依次经历吸附、均压降、顺放、逆放、冲洗、均压升和终充等步骤。为了提高系统的氢气总回收率,PSA解吸气加压后返回膜分离入

口循环。一级膜+PSA耦合工艺流程图见图8。

其中PSA采用6-1-2/P冲洗再生流程,控制时序表见表6。



1—混合罐;2—膜分离器;3、5—压缩机;4—变压吸附装置。

图8 一级膜+PSA耦合工艺流程图

Fig. 8 Process flow diagram of 1 stage membrane + PSA

表6 PSA步序表

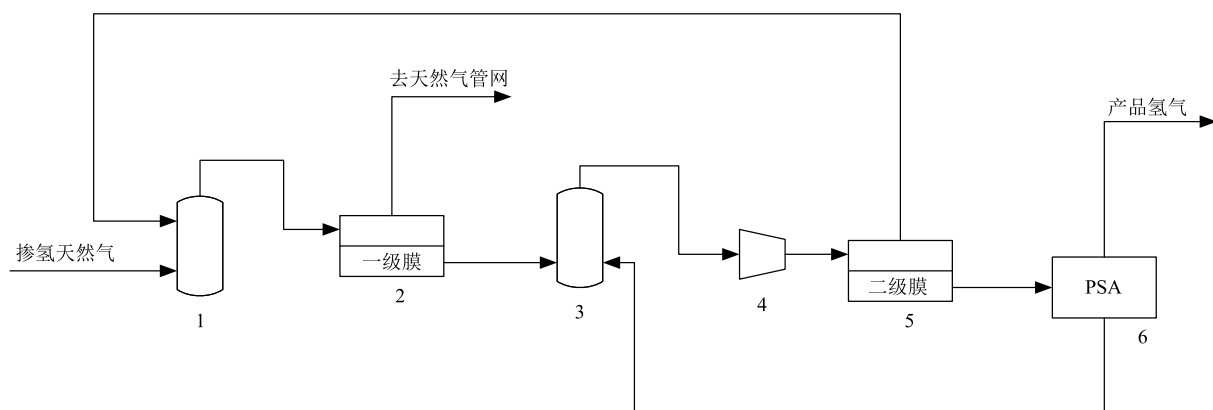
Table 6 Step sequence table of PSA

吸附塔	步骤																
	1	2		3			4			5			6				
A塔	A	1D	2D	PP1	PP2	PP2	D	P2	P2	P1		2R		1R	FR		
B塔	1R	FR		A		1D	2D	PP1	PP2	PP2	D	P2	P2	P1	2R		
C塔		2R		1R	FR		A		1D	2D	PP1	PP2	PP2	D	P2	P2	P1
D塔	P2	P2	P1		2R		1R	FR		A		1D	2D	PP1	PP2	PP2	D
E塔	PP2	PP2	D	P2	P2	P1		2R		1R	FR		A		1D	2D	PP1
F塔	1D	2D	PP1	PP2	PP2	D	P2	P2	P1		2R		1R	FR			A

注:A—吸附;1D—一次均压降;2D—二次均压降;PP—顺放;D—逆放;P—冲洗;2R—二次均压升;1R—一次均压升;FR—终充。

低掺氢比(<10%)天然气分离氢气需采用两级膜+PSA耦合工艺。在掺氢天然气通过一级膜分离后,一级膜低压渗透气经加压后进入二级膜入口进一

步提浓氢气,二级膜渗余气返回一级膜入口。二级膜渗透气进入PSA提纯得到产品氢气,PSA解吸气返回二级膜入口。二级膜+PSA耦合工艺流程图见图9。



1、3—混合罐;4—压缩机;2、5—膜分离器;6—变压吸附装置。

图9 二级膜+PSA工艺流程图

Fig. 9 Process flow diagram of 2 stages membrane + PSA

2.3.2 能耗分析

由图2可知,在天然气压力4.0 MPa、流量0.6 m³/h和掺氢比20.0%条件下,单级膜可实现氢气回收率96.38%,氢气纯度63.98%。渗透气加压至0.8 MPa

后进入PSA系统。由图7可知,在产品氢气纯度99.999%前提下,PSA的氢气回收率约67.2%,解吸气中氢气体积分数约34.5%,然后解吸气返回。经过多次迭代计算,一级膜+PSA耦合流程H₂总回收

率约 92%~94%，系统理论能耗约为 0.5~0.6 kWh/m³ (以氢气计，下同)。

由图 2(a)还可知，掺氢天然气压力 4.0 MPa、流量 0.6 m³/h、掺氢比为 5.0% 时，单级膜渗透气氢气纯度只有 31.2%。将一级膜渗透气加压至 4.1 MPa 进入二级膜，二级膜渗透气氢气可提浓至 60% 以上，同时将二级膜渗余气返回一级膜入口。二级膜渗透气(0.8 MPa)进入 PSA 得到高纯氢气，PSA 解吸气返回系统与一级膜渗透气混合。虽然膜-PSA 耦合流程中返回气可能造成系统多次波动，但 PSA 通过自适应控制系统能够保证产品氢气纯度 99.999%，膜系统会通过渗余气排出杂质组分，使整个系统最终趋于平衡稳定。经模拟计算，在氢气总回收率不低于 90% 时，系统理论能耗约为 0.8~1.0 kWh/m³。

3 结论

天然气管道掺氢输送是加快氢能产业化推广的重要途径之一，目前该技术仍处于工业示范阶段，天然气管道的掺混输送和分离标准体系还未建立，终端氢气分离的成本经济性问题也有待进一步探索。本文系统分析了天然气掺氢比、压力、流量及二氧化碳含量对影响掺氢天然气分离氢气效率的影响，得出主要结论如下。

(1) 天然气掺氢比对氢气分离效率的影响最为显著，在系统运行安全前提下应尽量提高天然气掺氢比以降低氢气的分离成本。掺氢天然气压力越高，氢气回收率越大，但膜渗透气中氢气纯度会有所减小。在同样膜面积前提下，掺氢天然气流量越大，膜渗透气中氢气纯度有所增大，但氢气回收率会减小。

(2) 聚合物膜对 H₂/CO₂ 选择性较小，二氧化碳和氢气在透过聚合物膜时会形成较强的渗透竞争，二氧化碳对氢气分离效率影响较大。针对二氧化碳含量较高的气源，建议在进膜前或分离过程中进行脱碳处理，以防止二氧化碳在系统中累积导致产品氢气质量不合格。

(3) 掺氢天然气压力 4.0 MPa、掺氢比 5.0%~20.0% 下，膜-PSA 耦合工艺流程可实现产品氢气纯度 99.999%，氢气回收率 90%。对于低掺氢比(< 10%) 的天然气分离氢气，采用两级膜-PSA 耦合工艺更为合适。系统理论能耗为 0.5~1.0 kWh/m³。

参考文献

[1] 杨明, 李龙冬, 张伟凯, 等. 氢能管道输送技术发展现状与分析[J]. 现代化工, 2025, 45(5): 25-30.
YANG M, LI L D, ZHANG W K, et al. Development status

and analysis of hydrogen pipeline transportation technology [J]. Modern Chemical Industry, 2025, 45(5): 25-30.

[2] 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.
ZOU C N, LI J M, ZHANG X, et al. Industrial status, technological progress, challenges and prospects of hydrogen energy [J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(4): 1-20.

[3] 任若轩, 游双娇, 朱新宇, 等. 天然气掺氢输送技术发展现状及前景[J]. 油气与新能源, 2021, 33(3): 26-32.
REN R X, YOU S J, ZHU X Y, et al. Development status and prospects of hydrogen compressed natural gas transportation technology [J]. Petroleum and New Energy, 2021, 33(3): 26-32.

[4] 施纪文, 陈石义, 王涛, 等. 掺氢天然气输送与纯化技术研究进展[J]. 天然气与石油, 2024, 42(4): 88-93.
SHI J W, CHEN S Y, WANG T, et al. Research progress in hydrogen-blended natural gas transmission and purification technology [J]. Natural Gas and Oil, 2024, 42(4): 88-93.

[5] 刘其武, 高卓然, 胡亚琼, 等. 掺氢天然气的氢气分离提纯技术浅析[J]. 应用化工, 2024, 53(9): 2211-2214.
LIU Q W, GAO Z R, HU Y Q, et al. A brief analysis of technologies for hydrogen separation and purification from hydrogen mixed natural gas [J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(9): 2211-2214.

[6] 周承商, 黄通文, 刘焯, 等. 混氢天然气输氢技术研究进展[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(1): 31-43.
ZHOU C S, HUANG T W, LIU H, et al. Research progress of hydrogen transport technology for blended hydrogen natural gas [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2021, 52(1): 31-43.

[7] 阮雪华, 焉晓明, 代岩, 等. 气体膜分离技术用于石油化工节能降耗的研究进展(上)[J]. 石油化工, 2015, 44(7): 785-790.
RUAN X H, YAN X M, DAI Y, et al. Progresses in membrane separation for saving energy and resources in petrochemical industry [J]. Petroleum Chemistry, 2015, 44(7): 785-790.

[8] SÁNCHEZ-LAÍNEZ J, CERREZO A, DE GRACIA M D S, et al. Enabling the injection of hydrogen in high pressure gas grids: Investigation of the impact on materials and equipment [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 52: 1007-1018.

[9] NORDIO M, WASSIE S A, VAN SINT ANNALAND M, et al. Techno-economic evaluation on a hybrid technology for low hydrogen concentration separation and purification from natural gas grid [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(45): 23417-23435.

[10] LIEMBERGER W, GROß M, MILTNER M, et al. Experimental analysis of membrane and pressure swing adsorption (PSA) for the hydrogen separation from natural gas [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 167: 896-907.

[11] LIEMBERGER W, HALMSCHLAGER D, MILTNER M, et al. Efficient extraction of hydrogen transported as costream in the natural gas grid—The importance of process design [J]. Applied Energy, 2019, 233/234: 747-763.