

ICS 25.180.10

CCS K 61

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—202X

液态金属催化热裂解天然气制氢装置

Hydrogen production unit using liquid metal catalyzed pyrolysis from natural gas

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

СЛЕДСТВИЕ

目 次

| | |
|--------------------|---|
| 前 言..... | I |
| 1 范围..... | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 术语和定义..... | 1 |
| 4 组成部分..... | 2 |
| 5 技术要求..... | 2 |
| 6 试验方法..... | 6 |
| 7 标志、包装、运输和贮存..... | 7 |

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：成都达信成科技有限公司、西安电炉研究所有限公司、四川大学、西安交通大学等。

本文件主要起草人：

本文件为首次发布。

液态金属催化热裂解天然气制氢装置

1 范围

本文件规定了液态金属催化热裂解天然气制氢装置的产品分类和技术要求,描述了相应的试验方法,规定了检验规则以及标志、包装、运输和贮存。

本文件适用于天然气裂解领域制氢规模100 kg/天以上的液态金属催化热裂解天然气装置的设计、制造、使用和维护。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 151 热交换器
- GB/T 311.1 绝缘配合 第1部分:定义、原则和规则
- GB/T 4879 防锈包装
- GB/T 5048 防潮包装
- GB/T 5226.1 机械电气安全 机械电气设备 第1部分:通用技术条件
- GB/T 5959.1 电热和电磁处理装置的安全 第1部分:通用要求
- GB/T 10066.1 电热和电磁处理装置的试验方法 第1部分:通用部分
- GB/T 10067.1 电热和电磁处理装置基本技术条件 第1部分:通用部分
- GB/T 12325 电能质量 供电电压偏差
- GB/T 13306 标牌
- GB/T 13384 机电产品包装通用技术条件
- GB/T 14549 电能质量 公用电网谐波
- GB/T 15543 电能质量 三相电压不平衡
- GB/T 15945 电能质量 电力系统频率偏差
- GB/T 19773 变压吸附提纯氢系统技术要求
- GB/T 20626.1 特殊环境条件 高原电工电子产品 第1部分:通用技术要求
- GB/T 36911 运输包装指南
- GB 51284 烟气脱硫工艺设计标准
- JB/T 4159 热带电工产品通用技术要求
- JB/T 9692.2 工频无心感应熔铜炉

3 术语和定义

GB/T 10067.1界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

液态金属 liquid metal

可流动的、液态的单一金属或合金。

3.2

液态金属催化热裂解天然气制氢装置 hydrogen production unit using liquid metal catalyzed pyrolysis from natural gas

以天然气为原料，利用液态金属作为媒介，通过熔融法裂解天然气分离出氢气的装置。

4 组成部分

液态金属催化热裂解天然气制氢装置应由裂解炉、气液分离、脱硫、脱氧、换热器、气固分离、变压吸附、缓冲罐、碳提纯、加热电源和缓冲罐等部分组成。

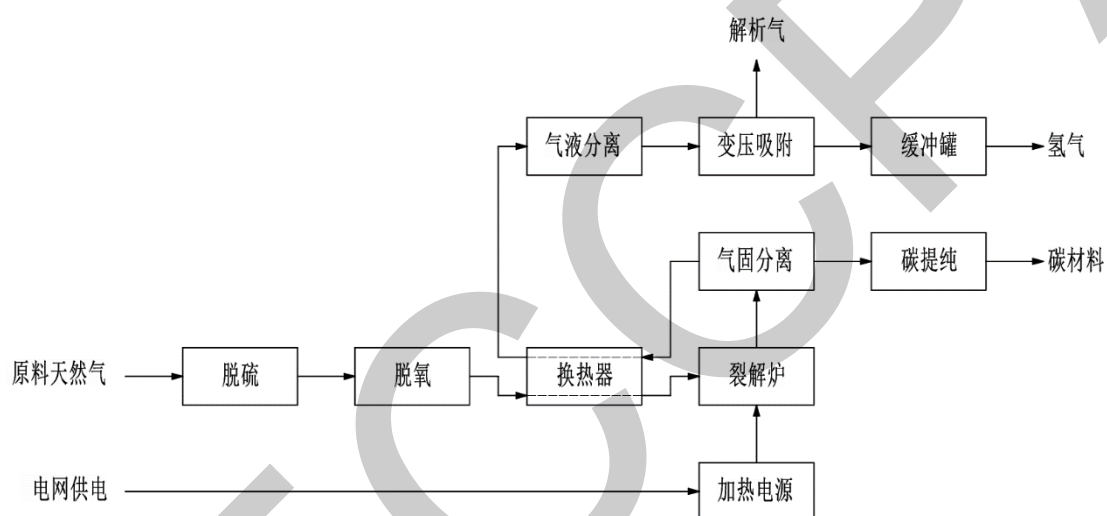


图1 液态金属催化热裂解天然气制氢装置组成

5 技术要求

5.1 总体要求

液态金属催化热裂解天然气制氢装置的设计应遵循“高转化率、高固化率、低能耗、精简系统配置”的原则。利用电磁感应原理实现高电压部件和高温发热部件的电气隔离，提高整个系统的安全性、可靠性、经济性和使用寿命。设计过程应符合标准化、模块化、简化的原则，应满足生产工艺、安全可靠、技术先进、操作维护方便、经济耐用和节能环保等要求。

5.2 环境条件

液态金属催化热裂解天然气制氢装置应满足以下环境条件要求：

- 环境温度在 -50°C ~ 65°C 范围内；
- 使用地区最大相对湿度不大于 90%；
- 周围没有可能严重损坏金属和绝缘的腐蚀性气体；

- d) 没有明显的振动和颠簸；
- e) 用户环境条件如有特殊要求，应予以额外提出。使用场合在热带和高原时，应符合 GB/T 20626.1 和 JB/T 4159 的规定。

5.3 系统供电条件

液态金属催化热裂解天然气制氢装置供电条件应满足如下要求：

- a) 电压偏差不应超过 GB/T 12325 规定的限值；
- b) 频率偏差不应超过 GB/T 15945 规定的限值；
- c) 三相电压不平衡度不应超过 GB/T 15543 规定的限值；
- d) 谐波电压不应超过 GB/T 14549 规定的限值。

5.4 加热电源

5.4.1 基本保护功能

电源应具备的基本保护功能有：输入瞬态过电压保护、输入工频过电压保护、欠电压保护、输入过电流保护、输出瞬态过电压保护、输出过电流保护、输出短路保护、柜内关键点过温保护、冷却系统故障和控制系统故障。

5.4.2 显示功能

电源应具有显示输出电压、输出电流、输出频率、关键点温度和电源内部整定参数的功能。

5.4.3 其他功能

电源应设置屏蔽功能（如抗干扰等）的接地，可与安全接地点共用；应有防止误操作的功能；应设有关键点超温、冷却系统故障、控制系统故障、过流、过载、过热、短路、缺相等保护功能。各种保护动作后，能实现故障自动记录、事故记忆，失电时不丢失数据；故障记录能自动记录各种保护的動作类型、動作时间，如有条件，可实现故障定位。各种故障记录数据能调出并在显示屏显示。

5.5 裂解炉

裂解炉的设计、制造应符合 JB/T 9692.2 的有关规定。裂解炉应满足如下要求：

- a) 应能将原料天然气催化裂解为氢气和固态碳材料；
- b) 裂解炉催化应为熔融金属、熔融金属组分二元合金以上；
- c) 其结构应简单、操作方便、便于维护，安装智能化控制和管理系统；
- d) 稳定运行时间不应小于 3000 h；
- e) 碳固化率不应小于 90%；
- f) 运行温度不应超过 1000℃；
- g) 催化剂消耗率不应大于 0.1%/吨氢气；
- h) 应具备漏炉自动检测、报警、停机功能；
- i) 应具备安全互锁设施及报警功能；
- j) 应配置应急水源和应急电源，保证设备停水停电时应急冷却和供电。

5.6 气固分离

气固分离应满足如下要求：

- a) 应能将全部高温固体物料从裂解炉出口的气流中分离出来;
- b) 应由旋风分离器和袋式除尘器组合而成的气固分离装置;
- c) 其结构应简单、操作方便、便于维护, 安装智能化控制和管理系统;
- d) 压力损失不应高于5%;
- e) 分离效率应高于98%。

5.7 脱硫

脱硫装置设计、制造应符合 GB 51284 的有关规定。应采用干法脱硫法将天然气中的含硫含量脱至 0.1 mg/m^3 。

5.8 脱氧

脱氧应满足如下要求:

- a) 采用贵金属催化脱氧在一定温度下, 利用原料气中的氧气与氢气反应生成水, 达到脱氧的目的;
- b) 脱氧后氧含量应在0.5%以下。

5.9 换热器

换热器装置设计、制造应符合GB/T 151的有关规定。

5.10 碳制备

- a) 通过气固分离装置将气体与固体材料进行分离, 得到含有金属杂质的固碳材料;
- b) 固体材料的总质量应该不低于理论碳材料质量的 200%;
- c) 初级碳材料中杂质含量不高于 70%;
- d) 初级碳材料的收集过程需连续且连续收集时间不低于 3000 h;
- e) 初级碳材料在裂解炉中的停留时间不得超过 10 s;
- f) 初级碳材料的电阻率应低于 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$;
- g) 初级碳材料通过拉曼测试 ID/IG 的比值不高于 1.2。

5.11 碳提纯

- a) 初级碳材料提纯时间不应超过 2 h;
- b) 初级碳材料提纯后固定碳含量不应低于 99.9%;
- c) 初级碳材料提纯后铁杂质含量不应大于 200 ppm;
- d) 初级碳材料提纯后铜杂质含量不应大于 100 ppm;
- e) 初级碳材料提纯后锡杂质含量不应大于 100 ppm;
- f) 初级碳材料提纯后镍杂质含量不应大于 100 ppm;
- g) 初级碳材料提纯后铝杂质含量不应大于 100 ppm;
- h) 初级碳材料提纯后锌杂质含量不应大于 100 ppm;
- i) 初级碳材料提纯后磁性物质含量不应大于 50 ppm;
- j) 初级碳材料提纯后水分不应高于 0.2%;
- k) 初级碳材料提纯后 PH 值达到 7 ± 1 ;
- l) 初级碳材料提纯后阴离子含量 F 不应大于 10 ppm;
- m) 初级碳材料提纯后阴离子含量 Cl 不应大于 30 ppm;
- n) 初级碳材料提纯后阴离子含量 Br^- 不应大于 10 ppm;
- o) 初级碳材料提纯后阴离子含量 NO_3^- 不应大于 10 ppm;

- p) 初级碳材料提纯后阴离子含量 SO_4^{2-} 不应大于 50 ppm;
 q) 初级碳材料提纯后有机物含量丙酮 1 ppm;
 r) 初级碳材料提纯后有机物含量异丙醇不应大于 1 ppm;
 s) 初级碳材料提纯后有机物含量甲苯不应大于 1 ppm;
 t) 初级碳材料提纯后有机物含量乙苯不应大于 1 ppm;
 u) 初级碳材料提纯后有机物含量二甲苯不应大于 1 ppm;
 v) 初级碳材料提纯后有机物含量苯不应大于 1 ppm;
 w) 初级碳材料提纯后有机物含量乙醇不应大于 1 ppm。

表 1 碳产品技术指标

| 技术指标 | | 提纯后碳材料 |
|--------|--------------------|-------------|
| 理化性能 | 固定碳, % | ≥ 99.9 |
| | 水分, % | ≤ 0.2 |
| | PH 值 | 6.5 ± 1 |
| 微量金属元素 | 铁, ppm | ≤ 200 |
| | 镍, ppm | ≤ 100 |
| | 铝, ppm | ≤ 100 |
| | 锡, ppm | ≤ 100 |
| | 铜, ppm | ≤ 100 |
| | 锌, ppm | ≤ 100 |
| 磁性物质 | 铁+锌+镍, ppm | ≤ 50 |
| 硫含量 | 硫, ppm | ≤ 20 |
| 阴离子 | F^- | ≤ 10 |
| | Cl^- | ≤ 30 |
| | Br^- | ≤ 10 |
| | NO_3^- | ≤ 10 |
| | SO_4^{2-} | ≤ 50 |
| 有机物 | 丙酮, ppm | ≤ 1 |
| | 异丙醇, ppm | ≤ 1 |
| | 甲苯, ppm | ≤ 1 |
| | 乙苯, ppm | ≤ 1 |
| | 二甲苯, ppm | ≤ 1 |
| | 苯, ppm | ≤ 1 |
| | 乙醇, ppm | ≤ 1 |

5.12 变压吸附

变压吸附应满足如下要求:

- a) 采用变压吸附法, 从天然气裂解得到的含氢气气体中提纯氢气的装置。变压吸附装置设计、制造应符合 GB/T 19773 的有关规定;
 b) 氢气纯度不应小于 99.999%。

5.13 气液分离

气液分离应满足如下要求:

- a) 分离液滴直径应大于 200 μm ;
 b) 气体出口管径不应小于所连接的管道直径;
 c) 液体出口接管的设计, 液体流速不应大于 1 m/s;
 d) 应设置液位报警点;
 e) 应尽量避免在分离器前设置阀件。

5.14 缓冲罐

缓冲罐应满足如下要求：

- a) 公称压力不应小于35 MPa；
- b) 公称容积不应大于450 L；
- c) 使用温度范围应为-50~65℃；
- d) 使用年限不应高于15年。

6 试验方法

6.1 一般要求

液态金属催化热裂解天然气制氢装置的试验应涉及电气、机械、安全、能效和环保等方面。试验类型分为冷态和热态两大类。

6.2 冷态试验项目

6.2.1 外观检查

液态金属催化热裂解天然气制氢装置的外观检查应按照GB/T 5959.1的规定进行。

6.2.2 气密性测试

1.5 MPa保压时间24 h不低于1 MPa。

6.2.3 氧含量测试

腔体氧含量低于0.5%。

6.2.4 绝缘电阻的测量

液态金属催化热裂解天然气制氢装置应使用2500 V兆欧表对所有主回路带电体对地电阻进行测量，测试方式应按照GB/T 10066.1的规定进行。

6.2.5 绝缘耐压试验

液态金属催化热裂解天然气制氢装置的短时工频耐受电压按照GB/T 311.1的规定，绝缘试验按照GB/T 311.1的规定进行。

6.2.6 控制电路试验

控制电路试验按照GB/T 5226.1的规定进行。

6.3 热态试验项目

热态试验项目包括：

- a) 按照国家标准（如GB/T 16839）要求，采用铠装热电偶探入冷却介质，并实时检测冷却介质入口与出口处温度并记录；
- b) 利用标准电流表和电压表，实时测量液态金属催化热裂解天然气制氢装置的输入电流、电压以及实际负载炉体的电流电压，按式（1）分别计算输入功率和实际负载功率并记录；

$$P=U \times I \dots \dots \dots (1)$$

式中：

P——功率；

U——电压；

I——电流；

- c) 结合保护套管包裹的铠装热电偶和光学温度计,通过接触式和非接触式的方法实时测试并记录液态金属催化热裂解天然气制氢装置进气口、液态金属保温区、出料口等关键位点的温度测量；
- d) 利用电容式液位仪或浸没式导杆法实时监测并记录炉体运行过程中液态金属液面的高度数值；
- e) 利用质量流量计监测液态金属炉体的进气流量；
- f) 利用电容式压力计监测液态金属炉体的进气压力和炉内压力；
- g) 利用电化学氧传感器监测进气组分中和出气组分中的氧含量水平；
- h) 根据实验目的,可将产物氢气火炬燃烧或高压收集；
- i) 产物高温碳粉未经由换热器降温后采用布袋收集,后续采用扫描电镜、能量色散X射线光谱、探针法等方法测试碳产物形貌、组分和电学等特性；
- j) 利用色谱法,通过测量产物气体氢气、甲烷等组分浓度,按式(2)计算液态金属催化热裂解天然气制氢装置的甲烷转化率；

$$X_{CH_4} = \frac{CH_{4in} - CH_{4out}}{CH_{4in}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

X_{CH_4} ——甲烷转化率；

CH_{4in} —— CH_4 进反应器的流量；

CH_{4out} —— CH_4 出反应器的流量；

- k) 按式(3)计算氢生产率；

$$X_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{2M_{CH_4}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

X_{H_2} ——氢生产率；

M_{H_2} ——产物氢的质量÷2；

M_{CH_4} ——原料甲烷的质量÷16；

- l) 按式(4)计算碳固化率；

$$X_C = \frac{M_C}{M_{CH_4}} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

X_C ——碳固化率；

M_C ——产物碳的质量÷12；

M_{CH_4} ——原料甲烷的质量÷16；

- m) 热态试验后的外观检查。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

7.1.1 除了内部零部件的标志外,设备标志应从外部能看见。适用于整台设备的标志不应标在操作者不用工具就能拆卸的零部件上。对机柜安装或面板安装的设备,标志允许标在设备从机柜或面板上卸下之后能看见的表面上。量值和单位的文字符号应当符合 GB/T 13306 的规定。除手持式设备或空间有限的设备外,标志不应标在设备的底部。

7.1.2 设备应至少标有下列内容:

a) 制造厂或供应商的名称或商标;

b) 型号、名称或能识别设备的其他方法。如果标有相同识别标志(型号)的设备是在一个以上的生产场地制造的,则对每一个生产场地制造的设备,其标志应当能识别出设备的生产场地。

c) 铭牌上的内容应符合 GB/T 5959.1 的规定,应注明设备的额定输入、输出电压,最高工作温度等信息。液态金属催化热裂解天然气制氢装置的指示、控制、操作等部分应有必要的表示其名称、位置和状态(方向)、接地等的标志。各种标牌(包括铭牌)应符合 GB/T 13306 的规定。

注:工厂地点的标志可采用代码,而且不必标在设备的外部。

7.1.3 警告标志在设备准备作正常使用时就能看见。如果某个警告标志适用于设备的某个特定部分,则该标志应当标在该特定部分上或标在其附近。警告标志的尺寸应当按如下规定:

a) 符号高度至少应为 2.75 mm,文字高度至少应为 1.5 mm,文字在颜色上应与背景颜色形成反差。

b) 在材料上模注、模压或蚀刻的符号或文字的高度至少应为 2.0 mm,如果不打算在颜色上形成反差,则这些符号或文字至少应具有 0.5 mm 的凹陷深度或凸起高度。

c) 应按照 GB/T 5226.1 的规定,增加必要的警告标志,如高压危险、热表面危险等。

7.1.4 每套液态金属催化热裂解天然气制氢装置都应有铭牌,铭牌应固定在设备明显易见的位置上。

7.1.5 铭牌上的内容应符合 GB/T 5959.1 的规定,应注明设备的额定输入、输出电压,最高工作温度等信息。

7.1.6 液态金属催化热裂解天然气制氢装置的指示、控制、操作等部分应有必要的表示其名称、位置和状态(方向)、接地等的标志。各种标牌(包括铭牌)应符合 GB/T 13306 的规定。

7.1.7 应按照 GB/T 5226.1 的规定,增加必要的警告标志,如高压危险、热表面危险等。

7.2 包装

7.2.1 包装机械

包装机械是指能完成全部或部分产品和商品包装过程的机械。包装过程包括充填、裹包、封口等主要工序,以及与其相关的前后工序,如清洗、堆码和拆卸等。

7.2.2 设备包装

设备的包装应符合 GB/T 13384 中规定的机械、电工、仪器仪表等产品包装的基本要求、包装方式与防护包装方法、技术要求试验方法、包装标志与随机文件等内容。防锈、防潮包装应分别符合 GB/T 4879 和 GB/T 5048 的规定。

7.2.3 运输包装

运输的包装总体原则、方案的确定和实施、包装件的装载和固定以及运输包装验证、监测和改进各阶段需要考虑的要点和有关信息,为产品包装运输过程提供运输包装件损失最小化的指导和建议都应按GB/T 36911的规定执行。

7.3 运输、贮存和吊装

7.3.1 液态金属催化热裂解天然气制氢装置的运输、贮存和吊装应符合 GB/T 5959.1 的规定。

7.3.2 液态金属催化热裂解天然气制氢装置经包装后,应妥善存放在相对湿度不超过 90% 和通风良好的场所,不应颠倒、侧放。对临时露天存放的包装箱应采取防雨、防潮和防碰撞等措施。