

炼油装置安全  
技术丛书



# 制氢装置 安全技术

司朝侠 高传礼  
黄国栋 主编

中国石化出版社  
[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

炼油装置安全技术丛书

# 制氢装置安全技术

司朝侠 高传礼 黄国栋 主编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书从制氢装置的基础知识入手,全面介绍了制氢装置的工艺原理、岗位操作、设备检维修操作及各种生产状况下隐患识别、事故处理等内容。其中,详细叙述了各种生产状况下隐患识别、事故处理及装置检维修过程中的操作方法、注意事项等内容。本书理论结合实际,对制氢装置生产操作、设备维护、事故处理及方案制定等有一定的指导作用。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

制氢装置安全技术 / 司朝侠, 高传礼, 黄国栋主编.  
—北京: 中国石化出版社, 2009  
(炼油装置安全技术丛书)  
ISBN 978 - 7 - 80229 - 848 - 4

I. 制… II. ①司…②高…③黄… III. 制氢 - 化工设备 - 安全技术 IV. TE966

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 020374 号

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京密云红光制版公司排版

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

\*

787 × 1092 毫米 16 开本 12 印张 285 千字  
2009 年 2 月第 1 版 2009 年 2 月第 1 次印刷  
定价: 32.00 元

# 前 言

烃类水蒸气转化制氢工艺是一种复杂的化工工艺过程，转化工艺条件要求苛刻，高温中压，生产过程中使用十多种不同类型的催化剂及吸附剂，原料精制质量及产品质量要求高，操作难度大，开停车过程复杂，在生产过程中存在较多潜在的危险因素。而随着燃料油品质要求的提高，加氢裂化、汽油加氢、柴油加氢、渣油加氢等工艺得到了快速的发展，制氢装置的重要性也突显出来，产能不断地加大，各种先进的控制手段相继应用到制氢装置中来，将制氢装置岗位操作技术及事故处理方法进一步推广，有利于制氢装置安全平稳地操作。

本书以大庆石化公司  $40000\text{Nm}^3/\text{h}$  制氢装置为例，介绍了制氢装置各系统的工艺特点、反应原理、复杂控制系统的控制原理，重要部位的岗位操作事项，隐患及事故发生的现象、原因及处理方法，检维修作业等方面的内容，比较全面地介绍了制氢装置安全生产过程中涉及的各类技术信息。由于编者的经验及资料、时间有限，书中疏漏和错误之处望得到业内人士的批评指正。

本书主编：司朝侠、高传礼、黄国栋。参与本书编写工作的还有：焦庆雨、刘国海、崔明福、李锡均、李天伟、王清梅、于忠文、马良、李崧延、刘秀英、彭文敏、索小炯、张华阳、王树术、于学斌、刘敏、安东俊、王英杰、王华林等同志。

# 目 录

## 第一章 概 述

第一节 制氢工业的发展概况 .....	( 1 )
一、当代制氢生产发展特点 .....	( 1 )
二、蒸汽转化制氢技术的发展趋势 .....	( 2 )
三、氢气的工业制法 .....	( 3 )
第二节 制氢装置安全生产的重要性 .....	( 5 )

## 第二章 原料升压及精制单元

第一节 工艺概况 .....	( 7 )
一、原料升压及精制系统工艺概况 .....	( 7 )
二、加氢反应机理 .....	( 8 )
三、脱硫反应机理 .....	( 8 )
四、脱硫系统操作原则 .....	( 8 )
第二节 生产运行安全隐患分析及治理措施 .....	( 9 )
一、投料试车安全隐患分析及隐患治理措施 .....	( 9 )
二、生产运行安全隐患分析及治理措施 .....	( 12 )
三、装置停工安全隐患分析及治理措施 .....	( 20 )
第三节 设备检修隐患分析及治理措施 .....	( 20 )
一、设备检修安全隐患分析 .....	( 20 )
二、设备检修隐患治理措施 .....	( 21 )

## 第三章 转化及中变单元

第一节 工艺概况 .....	( 37 )
一、转化部分工艺简介 .....	( 37 )
二、转化部分的反应原理 .....	( 37 )
三、转化系统操作原则 .....	( 38 )
四、影响转化反应过程的因素 .....	( 38 )
五、中变反应部分的反应原理 .....	( 40 )

六、中变反应及冷却分液系统的操作原则 .....	( 40 )
七、影响中变反应过程的因素 .....	( 40 )
八、设置低变反应器的优点 .....	( 41 )
九、转化催化剂简介 .....	( 41 )
十、中变催化剂简介 .....	( 45 )
十一、低变催化剂简介 .....	( 45 )
十二、先进的自控系统 .....	( 47 )
第二节 设备概况 .....	( 49 )
第三节 生产运行安全隐患分析及治理措施 .....	( 54 )
一、投料试车安全隐患分析及治理措施 .....	( 54 )
二、生产运行安全隐患分析及治理措施 .....	( 59 )
三、装置停工安全隐患分析及治理措施 .....	( 79 )
第四节 设备检修安全隐患分析及治理措施 .....	( 80 )
一、设备检修安全隐患分析 .....	( 80 )
二、设备检修隐患治理措施 .....	( 80 )

## 第四章 PSA 单元

第一节 工艺概况 .....	( 117 )
第二节 设备概况 .....	( 131 )
一、吸附塔 .....	( 131 )
二、程控阀 .....	( 131 )
三、解吸气压缩机 .....	( 131 )
第三节 生产运行安全隐患分析及治理措施 .....	( 135 )
一、投料试车安全隐患分析及治理措施 .....	( 135 )
二、生产运行过程中的安全隐患分析及治理措施 .....	( 135 )
三、装置停工安全隐患分析及治理措施 .....	( 137 )
第四节 设备检修安全隐患分析及治理措施 .....	( 137 )
一、设备检修安全隐患分析 .....	( 137 )
二、设备检修隐患治理措施 .....	( 137 )
第五节 PSA 装置安全规程 .....	( 137 )
一、概要 .....	( 137 )
二、超压保护 .....	( 138 )
三、安全阀 .....	( 138 )
四、废气处理 .....	( 138 )
五、火灾防护 .....	( 138 )
六、进入容器前的安全准备工作 .....	( 140 )
七、其他安全措施 .....	( 140 )

## 第五章 锅炉单元

第一节 工艺概况 .....	(141)
一、锅炉系统简介 .....	(141)
二、蒸汽锅炉的运行 .....	(145)
三、热水锅炉的安全运行 .....	(147)
四、锅炉系统水、汽流程及操作 .....	(147)
第二节 生产运行安全隐患分析及治理措施 .....	(156)
一、锅炉系统运行初期安全隐患 .....	(156)
二、生产运行安全隐患分析及治理措施 .....	(159)
三、装置停工安全隐患分析及治理措施 .....	(168)
第三节 设备检修安全隐患分析及治理措施 .....	(169)
一、设备检修安全隐患分析 .....	(169)
二、设备检修隐患治理措施 .....	(174)

## 第六章 典型事故案例分析

参考文献 .....	(181)
------------	-------

# 第一章 概 述

## 第一节 制氢工业的发展概况

### 一、当代制氢生产发展特点

工业氢气的生产方法很多，煤或焦炭气化、渣油或重油部分氧化、水电解、甲醇分解、富氢气体净化分离等都可以制取氢气，然而目前大规模制氢绝大多数采用烃类蒸气转化法。烃类原料包括天然气、炼厂气、石脑油、液化气和各种富烃气体，早期的制氢多数采用石脑油为原料，随着石脑油用途的增多和价格的提高，逐步开发了以廉价的炼厂气为原料的制氢技术，随之高烯烃、高硫炼厂气原料的净化技术得到较快发展，对转化催化剂的性能也提出了新的要求，促进了新型节能烃类转化催化剂的开发和推广。天然气转化制氢是十分成熟的技术，但由于我国制氢装置大部分在炼油厂、石油化工厂，石脑油、炼厂气、液化气等烃类原料来源充足有保证，相对来讲价格也稍便宜一些，所以，采用天然气原料制氢的装置不到制氢总量的10%。

我国20世纪60年代开发成功烃类蒸气转化制氢技术，并在大庆炼油厂建设第一套制氢装置以来，相继在齐鲁石化、抚顺石化、茂名石化、金陵石化、荆门石化等众多炼油厂建设起以石脑油为原料的大型制氢装置，进入90年代后，加氢裂化、加氢精制为主的需求使制氢建设速度加快，目前国内各大炼油厂、石化企业都建设了较大规模的制氢装置，有些炼油企业制氢能力超过 $10 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ ，并将突破 $20 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ 。国内的烃类转化制氢装置总量达40余套，单套制氢规模也从原来的 $5000 \sim 20000 \text{Nm}^3/\text{h}$ 扩大到 $40000 \sim 60000 \text{Nm}^3/\text{h}$ ，并且继续向大型化发展，实现了催化剂国产化、工程设计国产化。在制氢技术的改进方面，预转化工艺、低水碳比节能工艺等先进技术不断开发应用促进了制氢技术的发展，使制氢的安全性、可靠性不断提高，节能效果越来越好。新型转化催化剂的开发应用、原料的优化配置和工艺技术的优化使老制氢节能扩产成为现实，镇海炼化经原料优化和催化剂改型成功实现了装置扩产25%。巴陵石化制氢经过预转化改造，达到了扩产40%，装置开工周期也延长两、三倍。配合新技术和新型烃类转化催化剂的不断开发和升级，制氢装置的扩产升级潜力是很大的，并且投资相对较少。制氢的发展为清洁燃料的生产、石油化工产品的升级、精细化工产品的发展提供了越来越廉价的氢气，有力地促进了我国石油炼制、石油化工、精细化工领域的技术发展和进步。

目前，从世界范围看，概括起来制氢装置的发展有以下六个特点：

#### 1. 公用工程化

制氢装置不再被视为一个不重要的辅助装置，而是像供水、供电、供汽等公用工程一样，作为一项对炼油厂必不可少的系统列入到“公用工程岛”中。

#### 2. 大型及超大型化

现代制氢装置的单套生产能力大都在 $10 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ 左右，国外已达 $20 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$



以上。

### 3. 地域化

新建制氢装置已打破以单个炼厂为界的旧模式，而趋于以地域或市场为中心，使氢气产品以管网形式分输于各用户。这样做有三个好处：一是提高了单套制氢装置的规模，降低氢气成本；二是提高了氢气的利用率；三是增加了各用户生产的灵活性，从而提高了全厂的经济效益。

### 4. 多功能化

不少制氢装置除生产主产品氢气外，还开展了“多种经营”，可根据不同季节或市场的变化要求或联产甲醇，或生产液体二氧化碳，或提供不同等级的蒸汽及电力，以便大大提高装置的经济效益。

### 5. 高度可靠性和操作灵活性的要求

鉴于制氢装置在炼油厂中日益重要的地位，要求制氢装置操作必须达到高度自动化，包括在保证产氢量、氢纯度和在  $H_2O/C$  比、空气/燃料比的自动调节下多种原料的自动切换；根据市场变化情况稳定而迅速地调整产氢量；不同的目标函数，诸如不同燃料、原料价格下装置的最优获利或最低氢气成本；最大蒸汽输出要求；根据不同加氢用户的处理量、转化率、产品质量实现制氢装置的优化操作以及满足地区范围蒸汽动力需要，能量平衡的最优化等。

### 6. 原料重质化

炼油厂所加工原油的重质化以及氢气需求的增长，使得以沥青、渣油以至煤、焦炭为原料的部分氧化工艺的发展日益成为现实。

## 二、蒸汽转化制氢技术的发展趋势

目前，炼油厂制氢装置主要采用轻烃水蒸气转化和部分氧化制氢技术。据粗略统计，全球炼油厂通过部分氧化法制取的氢也仅占氢气来源的4%，限制其发展和工业应用的主要原因不是技术本身问题，而是工程投资太大，氢气成本高。同样规模的制氢装置，部分氧化法的投资是轻烃水蒸气转化的2.5~3.5倍。轻烃水蒸气转化制氢由于投资省、工艺成熟可靠、操作灵活方便、氢气成本低，在现代炼油企业中占据主导地位。为了降低装置能耗，降低制氢的成本，各种先进的工艺技术层出不穷，主要有：

### 1. 预转化工艺的重新应用

预转化反应是指制氢的原料(从天然气、LPG、到轻石脑油)，在绝热固定床反应器反应中，把原料中的重烃转化成富含甲烷、CO、CO<sub>2</sub>和水蒸气的混合物。这种流程早在20世纪70年代就有出现，由于预转化催化剂较为昂贵并且增加了流程的复杂性，当时只限于用在以液态烃为原料的制氢装置。近年来，随着原料的多样化以及进一步降低能耗的要求，预转化工艺又重新受到青睐。采用预转化工艺可有效降低转化炉的热负荷(提高转化炉的入口温度，由常规的500℃左右提高至650℃)，可缩小转化炉的尺寸(约可缩小5%~15%)，还适用于要求制氢装置尽量减少自产蒸汽量的场合。有资料称，采用预转化工艺后费用可降低10%，预转化工艺应用于装置的扩能改造，可相应增加处理量8%~10%等。这些需要根据具体的原料、燃料及蒸汽价格以及投资进行综合经济评估。

## 2. 操作条件的强化

转化催化剂性能的改进及转化炉材质的提高,使强化操作条件成为可能,这主要包括:

① 降低入炉  $H_2O/C$  比,由常规的 4 左右降至 2.8~3 或更低;

② 提高转化炉出口温度,由常规的  $820^{\circ}C$  左右提高至  $880^{\circ}C$ ,甚至更高;

③ 提高进转化炉预热空气的温度(同时配备低  $NO_x$  燃烧器),由常规的  $300^{\circ}C$  左右提高到  $450^{\circ}C$ ,从而节省燃料的消耗;

④ 提高入转化炉的混合气体的温度(为此一般采用预转化流程),由常规的  $500^{\circ}C$  左右提高到  $650^{\circ}C$ ,相应降低转化炉的热负荷。

## 3. 催化剂性能的改造

近年来制氢装置所用催化剂的性能有了多方面的改进,特别是转化催化剂。国内齐鲁石化公司研究院开发的四孔型的 Z417、Z418、Z419 和七筋车轮状的 Z412W、Z413W 等催化剂与原拉西环催化剂相比,  $\Delta P$  降低 10%~15%,处理量提高 25%~30%。在性能上,对转化催化剂的抗结炭、抗钾流失、提高其活性方面也作了进一步改进。例如,该公司的 DYCAT 系列转化催化剂,加入微量元素钨为活性组分,使炉出口残余  $CH_4$  的平衡温距由  $15^{\circ}C$  降至  $10^{\circ}C$  以下,在相同的操作条件下,炉出口残余  $CH_4$  由 3.4% 降至 3%。在变换催化剂方面,该公司新近生产的 71-5 系列变换催化剂,由于改进了催化剂的孔径的比例,降低了反应产物的扩散效应,因而具有较高的活性,其空速可高达  $7400h^{-1}$ ,使相对氢产率提高 20%。

## 4. 转化炉结构的改进

工艺操作条件的苛刻化,特别是转化炉出口温度的大幅度提高使炉出口金属材料的高温强度大大降低,因而常规的“大回转”型下尾管结构的采用受到限制。目前,绝大多数国际著名的氢气生产设计公司如 TECHNIP、FOSTER、WHEELER、UHDE、LURGI、TOPSOE 等都不再采用这种结构而代之以“短尾管”或直插式尾管结构。

## 5. 转化炉材质的提高

随着操作条件的强化,转化炉炉管的材质近来也有所改进,由 20 世纪 70 年代的 HK-40(耐压力/温度  $2.1MPa/788^{\circ}C$ )、80 年代的 HP-40( $2.3MPa/843^{\circ}C$ )至 90 年代后期以后的含微量元素如钛(Ti)、锆(Zr)的高镍、铬合金材料,大大提高了转化炉炉管的热强度(可高至  $85\sim 90kW/m^2$ )及炉出口温度。在相同的操作条件下,由于可减小炉管壁厚,增加催化剂的装填量,对于装置的扩能,可使处理量提高 20% 左右。此外,随着装置的大型化,转化炉管的管径也由常规的 4 英寸增至 4.5~5 英寸,有效减少了炉管数。

## 6. 多种控制手段提高装置的安全可靠性

普遍采用根据原料组成实行  $H_2O/C$  比的自动调节、转化炉燃料空气/燃料比的自动调节;蒸汽汽包液面、给水量、蒸汽量三冲量调节;主要参数采用“三取一”系统以及设置一系列为确保装置安全运转所需的自保联锁手段。

## 7. 变压吸附系统的改进

包括多床、多种自动切换方式确保系统的高运转率;改进吸附剂性能,减少吸附剂用量并提高氢气回收率;提高程控阀运转寿命,以及改进尾气系统的均质、均压流程等。

## 三、氢气的工业制法

目前,氢气的工业制法主要有如下几种。

### 1. 电解法

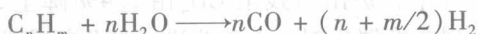
用直流电电解 15% ~ 20% 氢氧化钠或氢氧化钾溶液，在阴极上放出氢气，在阳极上放出氧气。



阴极上产生的氢气纯度为 99.5% ~ 99.9%。另外电解食盐溶液制备氢氧化钠时，氢气是重要的副产品。由于电解法制得的氢气比较纯净，所以工业上氯化反应用的氢常通过电解法制得。但是由于该方法所制得的氢气造价很高，因而不适用于工业大规模的制氢生产。

### 2. 用天然气、炼厂气、轻烃制氢

天然气(主要成分为  $\text{CH}_4$ )、炼厂气、轻烃(主要成分为烷烃和少量不饱和烃)在催化剂作用下与水蒸气反应，可以得到  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的混合气，此过程叫烃类蒸气转化，所产气体称为转化气，反应方程式如下：



转化气中的  $\text{CO}$  可再与水蒸气反应，在变换催化剂的存在下，生成二氧化碳和氢气的混合气，反应式如下：



将变换后的混合气中的  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  等杂质除掉后就可以得到比较纯净的氢气。

这是一种比较廉价的生产氢气的方法。目前国内的绝大部分制氢装置采用的均为这种制氢工艺。

### 3. 煤制氢工艺

煤(主要成分为碳)经过粉碎、研磨成为煤粉后与水混合成为水煤浆，将此水煤浆喷入高温的炉膛内(约  $1400^\circ\text{C}$ )，部分煤燃烧生成  $\text{CO}_2$ ，提供水煤气反应所需热量：



多数的煤与水发生反应，生成  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ (水煤气)：



再通过变换反应将生成的  $\text{CO}$  更多转换成氢气：



上述变换气经过提纯即可得到较纯净的氢气。

这种工艺路线的原料价格比较便宜，但是工艺流程复杂，生产条件苛刻，产氢率低，投资大，危险程度高，能耗高，因而在制氢生产中很少采用，但在将来石油资源枯竭的时候，它可以作为一种炼厂气制氢的替代方案使用。

### 4. 重油部分氧化法制氢工艺

重油(一般为渣油)部分氧化法与煤制氢技术基本相同，都是燃烧部分原料产生高温，其他大部分原料在绝热高温下进行反应(没有催化剂)生产氢气。与煤制氢相比，其少了前部制取水煤浆的部分，生产流程缩短，生产环境也大为改善。

制氢技术经过几十年的发展，烃类水蒸气转化法制氢已经是比较成熟的工艺路线，在氢

气提纯技术上还有很多的不同工艺,如深冷分离技术等,另外,在合成氨弛放气氢组分的回收中还可使用膜分离提纯技术。目前在制氢装置上普遍应用的还是 PSA 提纯技术,将来如果有比 PSA 能耗更低、提纯效果更好的分离技术出现,制氢工艺还会有更大的变化。

## 第二节 制氢装置安全生产的重要性

近十年来,随着原油资源日益短缺,加工的原油明显变重,原油中的硫和重金属含量呈显著增加的趋势,国内外汽、煤、柴等油品质量正逐渐升级换代。作为油品轻质化和提高产品质量重要手段的各种加氢工艺,近几年得到了普遍重视和飞速发展,加氢工艺已成为 21 世纪炼油工业的核心技术。氢气的需求量大幅度增加,将极大地刺激制氢技术的发展。

炼油厂氢气主要来源为工艺装置副产氢气、含氢排放气中回收的氢气和制氢装置所产氢气三部分。炼油厂副产氢和炼厂气回收的氢气远不能满足全厂氢气的需要,仅占氢气来源的 36%,各种制氢装置的产氢在炼油厂中占 64%,居主导地位。

目前,炼油厂制氢装置主要采用轻烃水蒸气转化和部分氧化制氢技术。所用原料及产品均是易燃易爆的介质,且在高温、中压、临氢状态下操作,苛刻的工艺操作条件及复杂的工艺过程极易酿成事故。

据粗略统计,全球炼油厂通过部分氧化法制取的氢仅占氢气来源的 4%,限制其发展和工业应用的主要原因不是技术本身问题,而是工程投资太大,氢气成本高。同样规模部分氧化法制氢装置投资是轻烃水蒸气转化的 2.5~3.5 倍。轻烃水蒸气转化制氢由于投资省,工艺成熟可靠,操作灵活方便,氢气成本低,在现代炼油企业中仍然占据主导地位。

烃类蒸气转化制氢工艺是随着合成氨、甲醇等合成气工业的飞速发展而发展起来的。经过半个多世纪的工业实践,ICI、凯洛格、赫尔蒂、KTI、托普索等公司在制氢装置的转化炉型、催化剂性能、能量回收、净化方法等方面均有重大改进,使烃类蒸气转化技术日臻成熟,可靠性、灵活性有了很大提高。

炼厂制氢装置往往给各种加氢装置提供氢气来源,其本身价值体现在加氢产品上,在国外把制氢当成公用工程看待。为了增强炼油企业的竞争力,在力争制氢装置高可靠性、高灵活性的基础上,减少装置能耗,降低氢气成本成为所有制氢专利商追求的目标。围绕此目的,在国外以 KTI、Topsoe 为代表的技术供货商对蒸汽转化这项技术进行了持续研究和改进,在工艺技术、余热回收、催化剂性能及转化炉型等方面获得了较大进展,各种新工艺、新技术相继问世,极大降低了氢气的成本,取得了较好的经济效益。

据 2002 年统计,全世界产氢能力已达到  $1400 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ ,与 2000 年相比,两年间即增长了约 4%。国内轻烃蒸汽转化制氢技术自 20 世纪 60 年代第一套  $2 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$  天然气制氢装置一次投产成功以来,取得了可喜的进展。70~80 年代中期,国内陆续建成了荆门、茂名、镇海等大型制氢装置,其生产规模均为单系列  $2 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$  工业氢,净化技术为化学净化法(即热钾碱法脱  $\text{CO}_2$  及甲烷化去除微量  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ )。

进入 20 世纪 80 年代以后,随着变压吸附(PSA)技术的发展,PSA 技术的可靠性和氢回收率有了较大提高,80 年代后期至 90 年代,我国又先后在齐鲁石化公司、辽阳化纤公司、大连西太平洋、茂名石化公司等兴建了几套大型制氢装置,其中引进装置五套,制氢能力超过  $80 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ 。近两三年内将有  $40 \times 10^4 \sim 50 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$  的制氢装置在设计和建设,单

个大型炼油企业的制氢能力也将突破  $20 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ 。但装置规模越大，潜在的危险也越大，事故造成的后果往往也越严重。同时，后路用氢的装置也越多，制氢装置一旦发生事故，后路用氢装置直接受到影响，导致降量或停工，损失较大。

三十年来的工业实践表明，国内自行设计施工的制氢装置工艺可靠，开停车方便，原料、燃料单耗和主要性能已接近国外水平。

现有制氢技术存在的问题主要有两个方面：一是转化炉采用辐射式传热方式，为了使转化炉管受热均匀，转化炉的结构复杂、体积庞大。于是造成了投资高，占地大；二是转化炉辐射段的热效率较低，只有 46% 左右，造成装置燃料耗量大、能耗高。如以大型的烃类蒸气转化制氢装置 ( $10000 \text{Nm}^3/\text{h}$  以上) 为例，其中方箱式转化炉和相应的蒸气发生系统约占装置投资的 50% ~ 60% 左右，能耗约占 85% 左右。因此，如何在国内成熟的烃类蒸气转化制氢工艺技术的基础上，优化转化系统的操作与设计参数，开发出技术先进、投资低、能耗低、氢气成本低的制氢工艺技术，已成为国内外众多制氢技术开发商梦寐以求的目标。

随着制氢技术的发展，我国的制氢催化剂开发应用也取得了丰硕的成果，目前已达到了国际水平。尤其是齐鲁石化公司研究开发的烃类蒸气转化催化剂在国内已替代了四组七种进口产品，实现了全面国产化，与国外同类催化剂相比性能优良，在国内应用效果良好，目前占据国内 95% 的制氢市场。但是，与国外 ICI、TOPSOE、南方化学等催化剂公司的产品相比，品种较少、产品单一、原料和工艺针对性较差，虽然满足现有装置的应用需求，但是不能适应制氢技术发展对催化剂的特殊要求。

## 第二章 原料升压及精制单元

### 第一节 工艺概况

#### 一、原料升压及精制系统工艺概况

##### 1. 工艺特点

烃类原料当中存在的毒物主要包括硫、氯、砷、铅等。这些毒物对于转化催化剂和后序中变、低变、甲烷化催化剂来讲均能造成催化剂中毒失活，为此必须对原料进行脱毒净化之后才能做为蒸气转化的原料。

脱毒净化一般包括加氢-脱毒两步，在加氢反应器内，以有机硫为主的有机物加氢成为无机硫之后经吸附剂脱除。吸附剂根据原料中的毒物组成选择脱硫剂、脱氯剂、脱砷剂等。脱除剂一般两罐切换串联使用，以便及时更换新剂。

烯烃在转化过程中容易造成转化催化剂积炭，一般转化催化剂对原料中的烯烃都有含量小于1%的要求，如果原料中烯烃含量较高，必须进行加氢饱和。一般来讲，含烯烃1%的气体经烯烃饱和反应将有25℃的温升，若烯烃含量较低，如低于5%，因其温升在允许的范围之内，可以在脱毒净化过程中的加氢催化剂上经绝热饱和即可加以除去。如果烯烃含量较高，加氢饱和引起温升较大，则必须考虑烯烃饱和过程中的取热问题。目前采用炼厂气为原料的制氢越来越多，炼厂气中烯烃含量大多在5%~20%之间，所采用的饱和方法有以下三种：

① 循环加氢工艺 循环加氢是较早应用的方法，特点是操作灵活性大。其方法是用压缩机抽取加氢反应器出口气打回入口，与新鲜原料气混合后使加氢入口烯烃浓度为3%~5%，满足加氢催化剂床层温度小于150℃的要求。但是由于需要循环压缩机造成流程复杂，动力消耗大，投资高，操作难度大，因而工业氢气制造成本大大提高，很不经济。

② 中间取热工艺 烯烃饱和温升是影响操作的最重要的因素，使用低温活性高的催化剂，可以加大烯烃含量的适应性。例如，开发新加氢催化剂使其活性温度降低，耐热温度提高，活性温区达到200℃，则饱和烯烃量就可以达到6%~8%。从工艺上讲，如果床层间取走部分热量，亦可使原料中的烯烃适应量加大，达到处理较高烯烃原料的目的。

③ 等温反应工艺 取走烯烃饱和反应所放热量最简单有效的是等温反应工艺。等温反应采用列管式反应器，管内装加氢催化剂，管外高压水产生饱和水蒸气取走反应放出的热量。随着烯烃量的变化，反应热发生变化，蒸汽发生量随之变化。管外压力恒定保证了反应器温度的等温。该工艺对烯烃含量的适应性大大增加，在操作过程中，原料中烯烃含量在5%~20%范围内波动时，除了蒸汽产量增减之外，不会对其他操作参数造成任何影响。

这种工艺操作简单、稳定，原料适应性强，投资不大、占地少、操作费用低。

##### 2. 流程简介

制氢装置所用原料主要是天然气和炼厂气(加氢干气、加氢低分气和重整氢 PSA 提浓尾

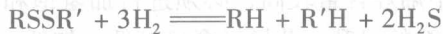
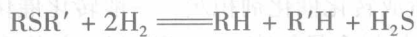
气), 其中所含硫、氯等元素是转化催化剂的主要毒物。因此, 在原料进入转化炉之前, 必须对之进行预处理, 即需经过原料精制后才能作为转化的合格进料。

原料升压及精制系统是制氢装置工艺流程的起始阶段, 在这一过程中对制氢原料进行了严格的脱硫、脱氯, 为转化系统提供合格的制氢原料。

例如大庆石化制氢装置流程为: 脱硫后的气体与自装置外来的 40℃、0.5~0.8MPa(G) 的天然气在原料气压缩机入口分液罐中混合后, 经原料气压缩机升压至 3.2MPa(G), 送中变气/原料气换热器壳程与中变气换热后, 温度上升至 360℃, 进入加氢反应器将有机硫转化为硫化氢后, 进入脱氯反应器脱除气体中的氯离子, 再进入脱硫反应器将原料气的含硫量降至 0.3mg/L 以下, 成为制氢合格原料进入转化工序。

## 二、加氢反应机理

加氢反应是制氢工艺中一个重要的反应, 它是原料精制部分的起始步骤, 它进行的好坏将直接影响到下一步脱硫反应的进行。加氢反应的主要作用是把原料气中的有机硫和有机氯通过加氢反应转变为简单的无机硫(H<sub>2</sub>S)和无机氯(HCl), 以便在后续的脱氯反应器、脱硫反应器内脱除。



## 三、脱硫反应机理

硫是制氢反应过程中转化催化剂的主要毒物, 对制氢反应过程中的一系列催化剂都有毒害作用, 反应原料气中含 0.5μg/g 以上的硫化氢就可能造成转化催化剂失活, 因此, 必须将反应物中所含的硫除去。

ZnO 脱硫部分: 氧化锌脱硫剂是一种高效的脱硫剂, 经过氧化锌脱硫后, 原料中的硫含量可以降低到 0.1μg/g 以下。其反应式如下:



由于该反应的平衡常数非常大, 反应几乎是不可逆的。氧化锌脱硫剂属于消耗型的化学药剂, 消耗量不仅随着原料处理量变化, 也随着原料气中的硫含量不同而变化。

## 四、脱硫系统操作原则

严格执行制氢岗位的工艺操作指南, 按生产方案要求, 控制合理的反应温度和操作压力, 保证进入转化炉的原料气的硫含量在工艺指标控制范围之内, 防止转化催化剂发生中毒; 同时要严格避免加氢反应器床层飞温, 加氢反应是放热反应, 故操作温度对加氢反应来说事关重大。催化剂床层温度是反应部分最重要的工艺参数, 提高温度有利于加氢反应深度, 但温度过高, 容易造成床层飞温。

为了保证脱硫的精度和脱硫催化剂的使用寿命,要求进入制氢装置的原料含硫量不能太高( $1000\mu\text{g/g}$ 以上),同时加氢反应器床层温度不低于 $300^\circ\text{C}$ ,脱硫反应器的床层温度不低于 $280^\circ\text{C}$ 。

## 第二节 生产运行安全隐患分析及治理措施

### 一、投料试车安全隐患分析及隐患治理措施

#### 1. 加氢催化剂预硫化过程中出现中毒或反应器飞温事故

原因分析:

加氢催化剂是以氧化态出厂的,在首次开工或更换新催化剂后开工时,加氢催化剂要进行预硫化,所用硫化剂多为 DMDS 或  $\text{CS}_2$ ,是巨毒物质。在注硫活化过程中可能会出现泄漏而导致人员中毒、污染环境事故;注硫活化过程中如果升温速度和硫化剂的量控制不好就可能造成加氢反应器飞温,严重时会使催化剂烧结,损坏设备。

治理措施:

为防止在加氢催化剂注硫活化过程中出现中毒、污染环境及过度还原的事故,操作过程应严格按照方案操作,并按程序做好签字确认工作。大庆石化制氢装置加氢催化剂预硫化方案如下:

#### (1) 准备工作

① 硫化工作开始前应做好气密工作,检查、检修装剂时拆开的阀门、管线、法兰、人孔的密封情况。通过使用一定的气体介质,在规定的压力下,对系统内所有密封点用肥皂水进行试漏,并考察系统内的压降情况,保证系统的密封性,暴露系统中存在的问题,消除隐患,确保装置运行的安全。

② 气密后用氮气置换所有管线,并化验分析合格后方可进行硫化工作。

③ 准备 DMDS 1000kg,并装入加氢装置硫化剂罐内,准备好计量水桶,排净开工分离器内存水,硫化剂泵标定准确,倒通硫化流程盲板。

④ 开工冷却器投冷却水,做好原料气压缩机启动的准备工作,打通以下流程:

$\text{N}_2 \rightarrow$ 压缩机入口分液罐 $\rightarrow$ 原料气压缩机 $\rightarrow$ 压缩机出口分液罐 $\rightarrow$ 开工加热炉 $\rightarrow$ 加氢反应器 $\rightarrow$ 脱氯反应器 $\rightarrow$ 脱硫反应器 A、B $\rightarrow$ 开工冷却器 $\rightarrow$ 开工分离器 $\rightarrow$ 压缩机入口分液罐

#### (2) 加氢催化剂与脱硫、脱氯剂的干燥

① 按规程启动原料气压缩机,建立上述循环,间断补氮气确保压缩机入口压力为 $0.4\text{MPa}$ ,系统全量循环。

② 按照加热炉点火规程点燃开工加热炉,开始催化剂升温干燥,升温以炉出口温度为准,恒温时间以床层出口达到所需温度开始计时。

#### ③ 干燥程序:

a. 干燥程序升温过程按照图 2-1 控制曲线进行控制。

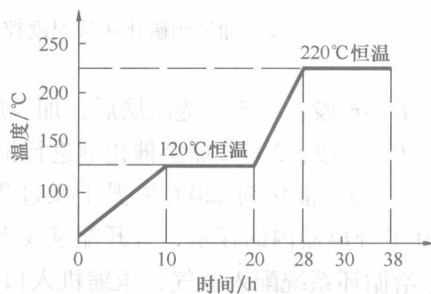


图 2-1 脱硫部分催化剂干燥升温曲线



b. 脱硫部分催化剂干燥升温控制见表 2-1。

表 2-1 脱硫催化剂干燥升温控制表

温度/℃	升温速度/(℃/h)	时间/h	备注
常温 ~ 120	10	10	以加热炉出口温度为准升温
120	0	10	加热炉出口达到 130℃ 恒温, 当脱硫反应器 B 床层出口温度达到 120℃ 后再恒温 8h
120 ~ 220	10 ~ 15	8	
220	0	10	加热炉出口达到 220℃ 并恒温结束后将脱氯反应器、脱硫反应器 A/B 甩出干燥系统保温保压, 加氢反应器改用开工线循环

(3) 加氢催化剂硫化步骤

① 脱硫部分催化剂干燥程序完成后, 压缩机改内部循环, 将加氢反应器内压力泄净后加原料气出换热器至加氢反应器入口线上盲板和加氢反应器至脱氯反应器入口线上盲板, 然后改如下流程:

H<sub>2</sub>

DMDS 自加氢装置来

N<sub>2</sub> → 加氢反应器 → 原料气压缩机 → 压缩机出口分液罐 → 开工加热炉 → 加氢反应器 → 开工冷却器 → 开工分离器 → 回到压缩机入口分液罐。

② 联系加氢装置, 准备硫化剂, 拆去加药线上吹扫氮气线的阀中间盲板和注硫线入加氢反应器阀前盲板, 准备注硫。

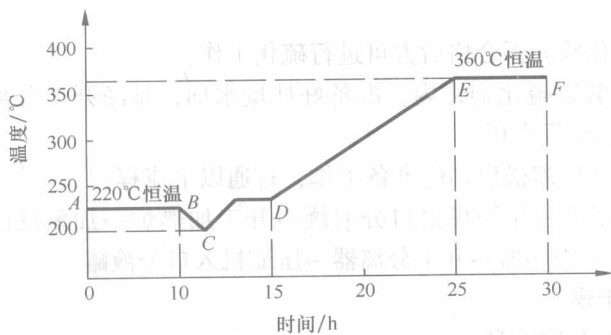


图 2-2 加氢预硫化床层温度控制曲线

③ 流程打通并确认无误后, 调节压缩机出口循环量不低于 10000Nm<sup>3</sup>/h。

④ 加氢反应器床层升温控制曲线见图 2-2。

A → B 段: 催化剂恒温脱水阶段。

B → C 段: 催化剂降温至 200℃, 准备进行配氢注硫。

C → D 段: 开始注硫后催化剂床层升温至 230℃ 并等待 H<sub>2</sub>S 穿透加氢催化剂床层。

D → E 段: H<sub>2</sub>S 穿透床层后, 加氢反应器床层升温至 360℃ 继续进行硫化。

E → F 段: 360℃ 加氢催化剂进行恒温硫化, 直至硫化结束。

a. 加氢催化剂 220℃ 恒温干燥过程结束后, 将加氢催化剂床层降温至 190 ~ 200℃, 洗净开工分离器内的存水, 打开配氢线手阀, 手动控制配氢流控阀, 流量按照 N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:1 (体积) 给循环系统配入氢气, 压缩机入口分液罐压力稳定后, 循环气 (此时为 N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 混合气) 继续进行循环, 加氢催化剂床层温度继续控制在 200℃。