

SHIYOUHUAGONG ZHIYEJINENG PEIXUN JIAOCAI

石油化工职业技能培训教材



制氢装置操作工

中国石油化工集团公司人事部
中国石油天然气集团公司人事服务中心 编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

石油化工职业技能培训教材

制氢装置操作工

中国石油化工集团公司人事部
中国石油天然气集团公司人事服务中心 编

中国石化出版社

内 容 提 要

《制氢装置操作工》为《石油化工职业技能培训教材》系列之一,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》中,对该工种初级工、中级工、高级工、技师、高级技师五个级别的专业理论知识和操作技能的要求。主要内容包括:加氢脱硫、烃类水蒸气转化和氢气提纯等相关工艺原理、工艺操作、设备使用与维护、事故判断与处理等。

本书是制氢装置技能操作人员进行职业技能培训的必备教材,也是专业技术人员必备的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

制氢装置操作工/中国石油化工集团公司人事部,中国石油天然气集团公司人事服务中心编. —北京:中国石化出版社,2007

石油化工职业技能培训教材
ISBN 978-7-80229-408-0

I. 制… II. ①中…②中… III. 制氢-化工设备-操作-技术培训-教材 IV. TE966

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 123809 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

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 14.5 印张 350 千字

2007 年 9 月第 1 版 2007 年 9 月第 1 次印刷

定价:28.00 元

《石油化工职业技能培训教材》

开发工作领导小组

组 长：周 原

副组长：王天普

成 员：(按姓氏笔画顺序)

于洪涛	王子康	王玉霖	王妙云	王者顺	王 彪
付 建	向守源	孙伟君	何敏君	余小余	冷胜军
吴 耘	张 凯	张继田	李 刚	杨继钢	邹建华
陆伟群	周赢冠	苟连杰	赵日峰	唐成建	钱衡格
蒋 凡					

编审专家组

(按姓氏笔画顺序)

王 强	史瑞生	孙宝慈	李兆斌	李志英	岑奇顺
杨 徐	郑世桂	姜殿虹	唐 杰	黎宗坚	

编审委员会

主 任：王者顺

副主任：向守源 周志明

成 员：(按姓氏笔画顺序)

王力健	王凤维	叶方军	任 伟	刘文玉	刘忠华
刘保书	刘瑞善	朱长根	朱家成	江毅平	许 坚
余立辉	吴 云	张云燕	张月娥	张全胜	肖铁岩
陆正伟	罗锡庆	倪春志	贾铁成	高 原	崔 昶
曹宗祥	职丽枫	黄义贤	彭干明	谢 东	谢学民
韩 伟	雷建忠	谭忠阁	潘 慧	穆晓秋	

前言

为了进一步加强石油化工行业技能人才队伍建设,满足职业技能培训和鉴定的需要,中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心联合组织编写了《石油化工职业技能培训教材》。本套教材的编写依照劳动和社会保障部制定的石油化工生产人员《国家职业标准》及中国石油化工集团公司人事部编制的《石油化工职业技能培训考核大纲》,坚持以职业活动为导向,以职业技能为核心,以“实用、管用、够用”为编写原则,结合石油化工行业生产实际,以适应技术进步、技术创新、新工艺、新设备、新材料、新方法等要求,突出实用性、先进性、通用性,力求为石油化工行业生产人员职业技能培训提供一套高质量的教材。

根据国家职业分类和石油化工行业各工种的特点,本套教材采用共性知识集中编写、各工种特有知识单独分册编写的模式。全套教材共分为三个层次,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》各职业(工种)对初级、中级、高级、技师和高级技师各级别的要求。

第一层次《石油化工通用知识》为石油化工行业通用基础知识,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各职业(工种)共性知识的要求。主要内容包括:职业道德,相关法律法规知识,安全生产与环境保护,生产管理,质量管理,生产记录、公文和技术文件,制图与识图,计算机基础,职业培训与职业技能鉴定等方面的基本知识。

第二层次为专业基础知识,分为《炼油基础知识》和《化工化纤基础知识》两册。其中《炼油基础知识》涵盖燃料油生产工、润滑油(脂)生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识,《化工化纤基础知识》涵盖脂肪烃生产工、烃类衍生物生产工等职业(工种)的专业基础及相关知识。

第三层次为各工种专业理论知识和操作技能,涵盖石油化工生产人员《国家职业标准》对各工种操作技能和相关知识的要求,包括工艺原理、工艺操作、设备使用与维护、事故判断与处理等内容。

《制氢装置操作工》为第三层次教材,在编写时采用传统教材模式,不分级

别，在编写顺序上遵循由浅到深、先基础理论知识后技能操作的编写原则，把设备使用(操作)知识和工艺操作知识分开编写，使得技能人员通过对有关设备从理论到技能的学习后，达到自觉把所学知识应用到操作中的目的。

《制氢装置操作工》教材由茂名石化负责组织编写，主编关志鹏(茂名石化)，参加编写的人员有祝平、吴均布、柯君、李向明、李超志(茂名石化)、孙晓东(齐鲁石化)、吴雪江(独山子石化)。本教材已经中国石油化工集团公司人事部、中国石油天然气集团公司人事服务中心组织的职业技能培训教材审定委员会审定通过，主审史瑞生，参加审定的人员有郑洵美、岑奇顺、李志英、艾中秋。中国石化出版社对教材的编写和出版工作给予了通力协作和配合，在此一并表示感谢。

由于石油化工职业技能培训教材涵盖的职业(工种)较多，同工种不同企业的生产装置之间也存在着差别，编写难度较大，加之编写时间紧迫，不足之处在所难免，敬请各使用单位及个人对教材提出宝贵意见和建议，以便教材修订时补充更正。

目 录

第1章 概 述

1.1 氢气的性质	(1)
1.1.1 氢气的物理性质	(1)
1.1.2 氢气的化学性质	(1)
1.2 氢气用途	(2)
1.2.1 炼油工业中的加氢过程	(2)
1.2.2 合成氨	(2)
1.2.3 合成气	(2)
1.3 氢气制造方法	(2)
1.3.1 轻烃水蒸气转化法	(2)
1.3.2 非催化部分氧化法	(2)
1.3.3 炼油厂副产氢气	(3)
1.3.4 煤的高温干馏法	(3)
1.4 氢提纯工艺	(3)
1.4.1 苯菲尔法	(4)
1.4.2 变压吸附技术(PSA)	(4)
1.4.3 膜分离技术	(4)
1.4.4 深冷分离工艺	(4)

第2章 原料和原料的预处理

2.1 转化炉进料的质量要求	(5)
2.1.1 适宜制氢的各种原料	(6)
2.1.2 原料氢碳比与产氢率的关系	(7)
2.2 加氢反应原理和加氢催化剂	(8)
2.2.1 基本反应	(8)
2.2.2 气-固相非均相催化反应的步骤	(8)
2.2.3 化学平衡和反应速度	(9)
2.2.4 钴钼加氢催化剂	(9)
2.2.5 镍钼加氢催化剂和其他加氢催化剂	(10)
2.2.6 加氢催化剂的选用	(11)
2.2.7 加氢催化剂预硫化	(11)
2.2.8 加氢脱硫操作条件	(12)
2.3 脱氯反应过程和脱氯剂	(13)
2.3.1 氯对催化剂和设备的危害及其来源	(13)

2.3.2	脱氯反应过程	(14)
2.3.3	脱氯剂	(14)
2.3.4	脱氯剂的操作条件	(15)
2.3.5	脱氯剂的使用原则	(15)
2.4	脱硫反应过程和脱硫剂	(15)
2.4.1	基本反应	(16)
2.4.2	反应过程	(16)
2.4.3	脱硫剂和使用条件	(17)
2.5	脱砷反应原理和脱砷剂	(18)
2.5.1	砷对制氢工艺的危害和其来源	(18)
2.5.2	脱砷反应和脱砷催化剂	(18)
2.6	制氢装置常见的原料净化流程	(18)

第3章 转化制氢工艺过程

3.1	烃类水蒸气转化反应过程及转化催化剂	(22)
3.1.1	烃类水蒸气转化反应和化学平衡	(22)
3.1.2	烃类蒸气转化反应过程和反应速度	(23)
3.1.3	积炭和消炭	(24)
3.1.4	影响转化率的主要因素	(25)
3.1.5	转化催化剂	(27)
3.1.6	预转化工艺特点和操作条件	(33)
3.2	中温变换反应原理和催化剂	(35)
3.2.1	中温变换反应和化学平衡	(35)
3.2.2	中温变换的主要操作条件	(35)
3.2.3	中温变换催化剂	(35)
3.2.4	中温变换催化剂的还原	(36)
3.3	低温变换反应原理和催化剂	(37)
3.3.1	基本反应	(37)
3.3.2	低温变换的主要操作条件	(37)
3.3.3	低温变换催化剂	(37)
3.3.4	低温变换催化剂的还原	(38)
3.3.5	毒物对低温变换催化剂的影响	(39)
3.3.6	宽温变换催化剂	(39)
3.3.7	中温变换和低温变换的工艺选择	(40)

第4章 变换气脱碳和提纯工艺过程

4.1	苯菲尔溶液及脱碳工艺原理	(41)
4.1.1	苯菲尔溶液及苯菲尔法脱除 CO ₂ 反应	(41)
4.1.2	苯菲尔法脱除 CO ₂ 操作条件	(42)
4.2	甲烷化工艺原理及催化剂	(44)
4.2.1	甲烷化反应原理	(44)

4.2.2	操作条件对甲烷化反应的影响	(44)
4.2.3	甲烷化催化剂	(45)
4.3	变压吸附氢提纯工艺	(47)
4.3.1	吸附工艺原理	(47)
4.3.2	吸附(脱附)工艺过程	(51)

第5章 装置的开工、停工与正常操作

5.1	装置开工准备	(54)
5.1.1	检查设备安装质量	(54)
5.1.2	检查和校验仪表	(54)
5.1.3	吹扫、冲洗	(54)
5.1.4	试运机泵	(54)
5.1.5	催化剂、吸附剂的装填	(54)
5.1.6	气密和置换	(57)
5.2	装置开工	(58)
5.2.1	静钒化和动钒化	(58)
5.2.2	原料预处理系统的开工	(59)
5.2.3	低变催化剂开工	(62)
5.2.4	甲烷化催化剂还原	(62)
5.2.5	转化、中变、低变系统开工	(63)
5.2.6	投料产氢	(66)
5.2.7	投用低变反应器和甲烷化反应器	(67)
5.2.8	PSA系统开工	(68)
5.3	装置停工	(69)
5.3.1	停工操作	(69)
5.3.2	退料、置换、吹扫	(72)
5.4	装置的正常生产	(73)
5.4.1	加氢脱硫系统操作	(73)
5.4.2	转化系统操作	(77)
5.4.3	变换系统的操作	(82)
5.4.4	苯菲尔脱碳系统的正常操作	(84)
5.5	变压吸附(PSA)的正常操作	(92)

第6章 装置的紧急停工和事故处理

6.1	事故处理的原则	(107)
6.2	装置的紧急停工	(107)
6.2.1	紧急停工处理步骤	(107)
6.2.2	联锁停车	(107)
6.2.3	加氢脱硫系统紧急停车	(108)
6.2.4	转化中低变系统紧急停车	(108)

6.2.5	事故状态下的紧急停车	(109)
6.3	造气系统工艺事故处理	(111)
6.3.1	加氢反应器出口硫化氢超高	(111)
6.3.2	加氢反应器床层温度超高	(111)
6.3.3	脱硫气质量不合格	(112)
6.3.4	原料配氢中断	(113)
6.3.5	原料油短时中断	(114)
6.3.6	原料气短时中断	(114)
6.3.7	原料完全中断	(115)
6.3.8	转化炉熄火	(116)
6.3.9	转化炉烃类进料中断	(116)
6.3.10	转化炉配汽中断	(117)
6.3.11	炉管出现热斑、热带、热管	(118)
6.3.12	转化催化剂硫中毒	(119)
6.3.13	转化催化剂积炭	(119)
6.3.14	汽水共腾	(120)
6.3.15	蒸汽带水	(121)
6.3.16	中变反应器超温	(121)
6.3.17	变换气中 CO 不合格	(122)
6.3.18	低变催化剂还原超温	(122)
6.3.19	低变催化剂钝化超温的处理	(123)
6.4	苯菲尔脱炭部分事故处理	(123)
6.4.1	产品氢纯度低的判断和处理	(123)
6.4.2	溶液吸收效果差的判断和处理	(124)
6.4.3	溶液再生效果差的判断和处理	(125)
6.4.4	塔中液位真假的判断和处理	(125)
6.4.5	溶液泵启动抽空的判断和处理	(126)
6.4.6	塔段阻力过大的判断和处理	(127)
6.4.7	甲烷化反应器超温的判断和处理	(127)
6.4.8	吸收塔气体带液量大的判断和处理	(128)
6.4.9	再生塔气体带液量大的判断和处理	(128)
6.4.10	贫液泵故障的判断和处理	(129)
6.4.11	吸收塔液位控制失灵的判断和处理	(130)
6.4.12	再生塔液位控制失灵的判断和处理	(130)
6.4.13	再生塔超压的判断和处理	(131)
6.4.14	粗氢气不合格的判断和处理	(132)
6.4.15	溶液循环管道泄漏的判断和处理	(133)
6.5	设备事故或故障的处理	(133)
6.5.1	锅炉给水泵停运	(133)
6.5.2	转化炉引风机停运	(134)

6.5.3	锅炉循环泵停运	(135)
6.5.4	炉管破裂	(135)
6.5.5	锅炉满水	(138)
6.5.6	锅炉缺水	(138)
6.5.7	省煤段管线漏水	(139)
6.5.8	水保段漏水	(140)
6.5.9	除氧器出水不合格的原因及处理	(140)
6.5.10	液位计玻璃破裂	(140)
6.6	系统事故	(141)
6.6.1	停电	(141)
6.6.2	停水	(142)
6.6.3	停风	(143)
6.6.4	停蒸汽	(144)
6.7	典型事故案例分析	(144)
6.7.1	转化催化剂积炭事故案例	(145)
6.7.2	转化催化剂水解粉碎事故案例	(147)
6.7.3	转化催化剂硫中毒事故案例	(147)
6.7.4	制氢装置 PSA 生产事故案例	(149)
6.7.5	设备事故案例	(150)
6.7.6	火灾事故案例	(153)
6.7.7	其他事故案例分析	(155)

第7章 主要设备的结构性能和使用维护

7.1	转化炉	(157)
7.1.1	顶烧式转化炉的结构和特点	(157)
7.1.2	侧烧式转化炉的结构和特点	(160)
7.2	转化炉的基本组成和主要部件	(160)
7.3	空气预热器	(168)
7.4	阻火器	(168)
7.5	防爆安全设施	(169)
7.6	炉子点火	(169)
7.7	转化炉烘炉	(169)
7.7.1	烘炉目的	(169)
7.7.2	烘炉应具备的条件	(169)
7.7.3	烘炉前的准备工作	(170)
7.7.4	烘炉前系统建立氮气循环	(170)
7.7.5	炉子点火升温	(170)
7.7.6	烘炉注意事项	(171)
7.8	炉子正常操作、检查及维护	(171)
7.8.1	炉子正常操作要点	(171)

7.8.2 炉子运行时的检查	(172)
7.9 停炉检查	(173)
7.9.1 检查项目	(173)
7.9.2 停炉操作	(173)
7.10 余热锅炉	(173)
7.10.1 锅炉的构成	(174)
7.10.2 锅炉的安全附件	(174)
7.10.3 锅炉水质量标准	(174)
7.10.4 蒸汽质量标准	(174)
7.10.5 锅炉的使用及维护	(174)
7.11 塔设备的使用及维护	(177)
7.12 PSA 液压系统及程控阀的结构、使用、维护及故障处理	(178)
7.12.1 液压系统	(178)
7.12.2 程控阀	(179)
7.12.3 程控阀的一般故障及处理	(180)
7.13 PSA 气动程控阀的控制系统及其一般故障处理	(181)
7.13.1 气动程控阀的控制系统	(181)
7.13.2 气动程控阀控制系统的一般故障处理	(182)
7.14 制氢装置的设备腐蚀和防腐	(182)
7.14.1 腐蚀部位、形态和原因	(182)
7.14.2 腐蚀控制方法	(185)

第8章 仪表自动控制及安全联锁

8.1 部分特殊控制回路及其操作	(188)
8.2 安全及安全联锁系统	(189)
8.2.1 安全联锁设置的重要性和原则	(189)
8.2.2 操作员工作站的操作	(190)
8.2.3 联锁自保系统在制氢装置中的应用及操作	(190)
8.3 部分特殊控制阀的操作	(193)
8.3.1 废热锅炉蒸汽发生器中心控制阀的操作	(193)
8.3.2 联锁切断阀的操作	(194)

第9章 工艺计算

9.1 制氢的工艺计算	(197)
9.1.1 露点的计算	(197)
9.1.2 脱硫剂使用寿命的计算	(197)
9.1.3 原料的平均总碳和平均总氢计算	(197)
9.1.4 转化炉水碳比和配汽量的计算	(198)
9.1.5 空速的计算	(199)
9.1.6 转化炉管床层平均压力降的计算	(200)

9.1.7	转化炉甲烷转化率的计算	(200)
9.1.8	转化催化剂装填量和堆积密度的计算	(201)
9.1.9	变换反应变换率的计算	(202)
9.1.10	收率计算	(202)
9.1.11	苯菲尔溶液转化率的计算	(203)
9.1.12	苯菲尔溶液吸收能力的计算	(203)
9.1.13	溶液净化制氢装置吨油产氢量计算	(203)
9.1.14	工艺冷凝水的计算	(206)

第 10 章 装置的长周期运行及节能和标定

10.1	制氢装置的长周期运行	(207)
10.2	制氢装置的节水减排	(208)
10.2.1	节水策略	(208)
10.2.2	节水减排的具体实施方案	(208)
10.3	提高 PSA 法提纯制氢装置的氢气收率, 降低装置能耗	(209)
10.4	制氢装置的经济核算	(209)
10.5	装置标定中承担的任务	(211)
10.5.1	参与标定方案的编制	(211)
10.5.2	做好标定数据的采集工作, 保证采集数据准确	(211)
10.5.3	班组核算员做好装置的核算	(211)
10.5.4	标定报告的撰写	(211)

第 11 章 国外部分制氢技术简介

11.1	HYCOR 对流传化 (Convective Reforming) 技术	(212)
11.2	两段转化技术	(212)
11.3	自热转化 ATR (Autothermal Reforming) 技术	(214)
11.4	Topsøe 对流传化工艺 HPCR (HT Convective Reforming)	(215)
	参考文献	(216)

第 1 章 概 述

随着含硫原油和重质原油加工比例增大，环保法规对燃料油含硫的要求越来越严。炼油企业为改善油品质量，广泛应用加氢工艺。因此，对氢气的需求量也越来越多，对氢气品质的要求也增高，原来重整副产氢气已远不能满足生产要求，日益增多的加氢装置使用氢气越来越依靠转化制氢工艺。在加氢装置生产成本中，氢气约占成本的 50% ~ 55%，制氢装置的地位日显重要。

此外，氢气也是其他工业的重要原料，在半导体工业、冶金工业，特别是在化学工业等中均占有重要地位。

1.1 氢气的性质

氢是元素周期表中的第一种元素，也是最轻的元素，相对原子质量为 1.0079，由两个氢原子结合在一起成为氢分子(H_2)，即氢的单质。

氢是自然界中较为丰富的物质，也是应用最广泛的物质之一。氢是太阳大气的主要组成部分，以原子分数计，它占 81.75%。它是太阳发生热核反应的主要原料。氢在地壳外层的大气、水和岩石里，以原子分数计占 17%，以质量分数计只占约 1%。虽然存在量少，但分布很广。氢主要以化合状态存在于各种化合物，如水、有机物和生物体中，仅在天然气和煤层气中有少量单质氢存在。

1.1.1 氢气的物理性质

氢有三种同位素：氕(符号 H)、氘(符号 D)和氚(符号 T)。它们的原子核内虽都只含有 1 个质子，但同时分别含有 1 ~ 2 个中子。三者因此在质量上差别很大，超过了其他任何元素的同位素之间的质量差别，导致它们的单质(如 H_2 、 D_2)在物理性质(如相变热、蒸气压等)方面差别比较显著。由于自然界中普通氢内含有 99.9844% 氕和 0.0156% 氘(以原子数计)，极少量的天然氘大都存在海水中，所以普通氢基本上显示同位素氕的性质。

氢气是一种无色无味的气体，在所有气体中，其密度最小，只有 0.08987g/L。由于氢气是最轻的气体，所以有最快的扩散速度。

常见一般溶剂对氢气的溶解度(25℃时)都很低。

1.1.2 氢气的化学性质

单质氢是双原子分子。氢分子很难分解，氢分子在常温下是稳定的。但氢气与极活泼的气态氟在常温下就可反应生成氟化氢。氢气在高温的条件下可以和 N_2 反应生成 NH_3 ，经点火可以与氧气生成 H_2O 。氢气自燃点为 586℃。氢气的化学性质以还原性为特征，氢气的许多用途也都基于它的还原性。在高温下，氢气与金属氧化物或金属卤化物发生还原反应制备纯金属。

1.2 氢气用途

1.2.1 炼油工业中的加氢过程

氢气是炼油工业中加氢裂化、加氢精制等加氢工艺中主要的原料。加氢裂化是在有催化剂和一定的操作条件下使重质馏分油发生加氢裂化反应。该过程的化学反应十分复杂，包括了加氢反应，使各种烃类发生断环、断链、脱烷基及加氢饱和等，脱除原料中的硫、氮、氧和金属等杂质，重质馏分油转化为气体、石脑油、喷气燃料及柴油等轻质油料产品的过程。加氢精制过程是石油产品最重要的精制方法之一，它在炼油厂的加工流程中占有重要的地位。该反应是在氢气及催化剂存在条件下，使油品中的硫、氮、氧、胶质、沥青质和微量金属元素等杂质脱除，烯烃、芳烃等被加氢饱和，以改善油品的燃烧性能和储存性能。

1.2.2 合成氨

氢可广泛用于合成氨工业。 H_2 和 N_2 在有催化剂存在的条件下，反应温度 $350 \sim 530^\circ C$ ，反应压力 $15 \sim 25 MPa$ ，可以合成氨气。

1.2.3 合成气

合成气是含 H_2 及 CO 的混合气体，用以合成各种化工产品及燃料油，如合成甲醇、合成燃料油及烯烃羰基合成制醛等。

除上述用途外，氢气的其他工业应用也非常广泛，如有机合成、冶金工业、半导体工业、燃料等。因此，氢气是一种非常重要的工业原料和能源。

1.3 氢气制造方法

在工业生产中，制氢包括两个过程，即含氢气体制造(造气)及氢气提纯(净化)。根据不同的制氢原料和所需氢气用途不同，采用不同制造工艺，得到不同纯度的氢气。目前制造含氢气体的原料主要是碳氢化合物，包括固体(煤)、液体(石油)及气体(天然气、炼厂气)。水是制造氢气的另一重要原料，如电解水。水也可以与碳氢化合物相结合制得氢气——即烃的水蒸气转化法。

1.3.1 轻烃水蒸气转化法

轻烃水蒸气转化反应是在催化剂存在下进行的，烃类与水蒸气反应生成 H_2 、 CO 及 CO_2 。所用原料主要是天然气、炼厂气、液化石油气及石脑油。采用转化催化剂，反应条件为温度 $450 \sim 900^\circ C$ ，反应压力为 $1.5 \sim 3.0 MPa$ ，水蒸气与原料气摩尔比为 $2.5 \sim 6$ ，得到含氢气 $70\% \sim 80\%$ (体积)、 $CH_4 3\% \sim 8\%$ 、 $CO 7\% \sim 8\%$ 、 $CO_2 10\% \sim 15\%$ 左右的转化气，转化气再经变换、脱碳提纯等工序，得到合格的工业氢。提纯工艺中普遍使用变压吸附和化学溶液吸收等方法。

图 1-1 是苯菲尔法提纯的制氢工艺原则流程图，图 1-2 是变压吸附法提纯的制氢工艺原则流程图。

1.3.2 非催化部分氧化法

非催化部分氧化法是以烃类为原料制取含氢气体的另一类方法。用烃类与水蒸气反应制取氢气为强吸热反应，反应所需热量由燃烧部分原料供给，故称之为部分氧化法。烃类原料

选择范围十分广泛，从天然气(CH₄)到重质渣油均适用。随着世界范围内原油逐渐变重和劣质化，该工艺日益受到重视。

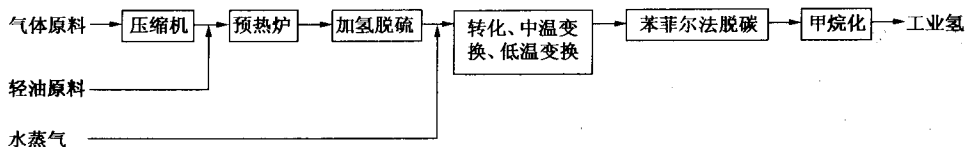


图 1-1 苯菲尔法提纯的制氢工艺原则流程示意图

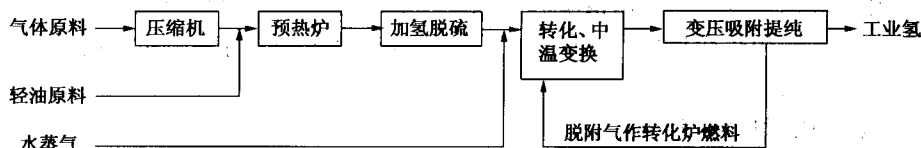


图 1-2 变压吸附法提纯的制氢工艺原则流程示意图

注：有部分变压吸附提纯的制氢装置设有低温变换工艺。

与烃类蒸气转化制氢相比，烃类的非催化部分氧化法有以下特点：

原料范围广泛。从重质燃料油至减压渣油、沥青、焦炭和煤等均可作为部分氧化制氢的原料，而且不需要原料脱硫预处理。不需要原料脱硫和转化等催化剂，只需采用 CO 变换（下游不采用 PSA 工艺时需甲烷化）等一两种催化剂。副产品包括炭黑和少量硫磺。

主要缺点是工艺过程需要相当大量的纯氧。因此，必须建设相应配套的投资昂贵的大型空气分离装置。

1.3.3 炼油厂副产氢气

石油炼制过程中如催化重整等工艺过程副产的重整氢、加氢工艺过程的高分子气、加氢干气等都含有较高浓度的氢气组分，是炼油厂提供氢气的重要来源。表 1-1 是各种炼油加工过程中部分含氢气体的典型组成。

表 1-1 炼油加工过程中部分含氢气体的典型氢气含量(体积) %

炼厂气名称	重整氢气	加氢高分气	加氢干气
氢气含量	86~92	87~93	68

1.3.4 煤的高温干馏法

煤在隔绝空气条件下在焦炉中加热到 900~1100℃，在得到主要产物焦炭的同时，还得到煤焦油、焦炉气等副产品。焦炉气中含有 55%~66% (体积) 氢气，经进一步提纯可得到合格的氢气。焦炉气在 20 世纪 50 年代以前是获取氢气的主要来源之一。

1.4 氢提纯工艺

经转化及变换工艺所获得的变换气、甲醇尾气等通常含有一定量的 CO₂ 及其他杂质气体，必须经过特定的提纯工艺，脱除这些杂质气体，使氢气纯度达到工艺要求的指标。目前氢气提纯工艺主要有：苯菲尔法脱碳、变压吸附、膜分离和深冷分离。这些工艺技术各自基于不同工艺原理。在实际生产中，选择合适的氢提纯方法，既要考虑经济性，也要考虑工艺

的灵活性、可靠性、扩大装置能力的难易程度、原料气性质以及氢气纯度、杂质含量对下游装置的影响等。在烃类转化制氢工艺中，主要采用苯菲尔法和变压吸附技术(PSA)两种提纯工艺。

1.4.1 苯菲尔法

苯菲尔溶液脱碳就是以碳酸钾为吸收剂，二乙醇胺为活化剂，五氧化二钒为缓蚀剂，还有碱液消泡剂组成的溶液，对 CO_2 进行化学吸收。

采用苯菲尔溶液吸收法的装置，只有 CO_2 与吸收剂起化合反应，故没有氢损耗，不但氢收率高，而且再生解吸得到的 CO_2 纯度也高，可以直接回收利用。但在进行溶液再生时，要提供一定的热源和水，变换气经溶液吸收后只能得到粗氢，还残存 0.2% 以下的 CO 和 CO_2 ，必须在下一个工序经甲烷化反应，才能彻底去除，故产品氢中会存在一定量的 CH_4 ，只能达到 96% 左右的氢纯度。

1.4.2 变压吸附技术(PSA)

变压吸附法是利用吸附剂对吸附质在不同压力下有不同的吸附容量，并且在一定的吸附压力下，对被分离的气体混合物的各组分有选择吸附的特性来提纯氢气。杂质在高压下被吸附剂吸附，使得吸附容量极小的氢气得以提纯，然后杂质在低压下脱附，使吸附剂获得再生。变压吸附工艺为循环再生操作，用多个吸附器来达到原料、产品和尾气流量的连续和恒定。每个吸附器都要经过吸附、降压、脱附、升压、再吸附等工艺步骤。PSA 的尾气一般作为本装置自用燃料使用。

变压吸附技术的最大优点是操作简单，能够生产纯度高达 99% ~ 99.99% (体积) 的氢气产品。

1.4.3 膜分离技术

膜分离技术是近来应用较多的一种气体分离方法。这一工艺利用混合气体通过高分子聚合物膜时的选择性渗透原理。气体组分透过膜的推动力是膜两侧的压力差，利用各组分渗透率的差异达到分离提纯的目的。具有较高渗透率的气体如氢气富集在膜的渗透侧，而渗透性较低的气体，则富集在未渗透侧。要求氢纯度较高时，回收率就降低，要求氢纯度较低时，回收率就较高。

1.4.4 深冷分离工艺

深冷分离工艺是一种低温分离工艺，它利用原料组分的挥发度差异来达到分离目的。由于氢气挥发度比烃类高，因此最简单和最常用的深冷工艺是采用分级部分冷凝法。根据冷凝液的特性可采用二级或三级部分冷凝。深冷分离工艺的主要设备是一个把换热器、节流阀、分离器等设备组装在一起的冷箱，其所需冷量靠冷凝液产生的焦耳-汤姆逊膨胀效应来提供。如果烃类冷凝液不足或压力不足以提供所需要的冷冻量时，可以靠氢气膨胀透平或由外部提供冷量。