

烃类转化制氢工艺技术

TINGLEI ZHUANHUA ZHIQING GONGYI JISHU

郝树仁 董世达◎主编

石油工业出版社



烃类转化制氢工艺技术

郝树仁·董世达 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书重点介绍烃类转化制氢相关工艺及催化剂、装置正常操作及开停工、事故处理要点、制氢净化流程(主要介绍变压吸附PSA净化)等。内容深入浅出、覆盖面广、通俗易懂,并且注重理论与实践相结合。

本书可供制氢行业工程技术人员参考,也可作为制氢装置操作工的培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

烃类转化制氢工艺技术/郝树仁,董世达主编.

北京:石油工业出版社,2009.8

ISBN 978-7-5021-6661-8

- I. 烃…
- II. ①郝…②董…
- III. 氢气-生产
- IV. TQ 116.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 152499 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010)64523585 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2009 年 8 月第 1 版 2009 年 8 月第 1 次印刷

787×960 毫米 开本:1/16 印张:15.5

字数:299 千字

定价:45.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

《烃类转化制氢工艺技术》

编 写 组

主 编：郝树仁 董世达

编 者：郝树仁 董世达 冯 续

田小玲 纪志愿 王德瑞

程玉春 尹长学 牛春德

江志斌 侯世杰 高步良

陈健康 杜彩霞 邢爱丽

前 言

随着世界石油资源越来越稀缺宝贵,原油的深度加工和充分利用变得更加重要。一方面,科学发展观对现代社会的环境保护要求越来越高,另一方面,原油资源越来越重质化,高硫高酸原油比重逐渐增加。因此,现代石油加工生产过程中各种临氢加工工艺快速发展。

石油加工工艺路线决定石油资源的利用效率、油品的质量和环保水平。世界的后石油时代即将来临。这向我们石油加工行业提出了更高的要求。由于经济技术限制,长期以来我国炼油企业大都选择了脱碳工艺路线。而进入后石油时代,只有选择加氢工艺路线,大力发展重质油的加氢裂化和渣油的加氢处理,增加各种油品的加氢精制工艺装置,严格限制焦化加工能力,减少催化裂化能力,才能充分利用宝贵的石油资源,满足现代社会科学环保的发展要求。减少当前炼油行业将液体重油变成炭,同时又花重金把固体炭变成液体(煤制油)的无奈与尴尬。

而石油化工行业快速发展的各种临氢加工过程,对氢气的需求量越来越大,炼油厂的制氢装置也越来越重要。大量新建制氢装置在各炼油厂开始运行,国内炼油厂近百套制氢装置均采用烃类蒸汽转化工艺制氢。烃类蒸汽转化制氢工艺是一种高温高压又涉及多种催化工艺过程的典型化工过程,在选择合适的制氢原料之后,其产品氢气的成本和质量主要取决于装置的工艺操作技术。为服务于烃类蒸汽转化制氢装置的技术发展和节能降耗,我们组织国内烃类蒸汽转化制氢行业的专家共同编写了本书。

本书重点介绍烃类蒸汽转化制氢相关工艺及催化剂、装置正常操作以及开停工、事故处理要点、氢气净化流程(主要介绍变压吸附 PSA 净化)等。烃类蒸汽转化制氢过程是由原料净化、烃类蒸汽转化、CO 变换和净化提纯等一系列化学反应过程和物理过程完成的。装置内采用 5~7 种不同性能、不同使用方法的催化剂,操作条件各异,因此要求工艺操作者应该具有一定化学、催化、化工、热力学、反应工程、化学工程等方面知识,操作者掌握这些知识就能对生产过程快速准确地做出科学的判断,采取恰当的操作方法,从而避免装置操作参数异常波动和防止事故发生,实现装置平稳、优化生产和节能降耗的目标。

本书编写的目的不是探讨各种现代工业制氢方法的优劣和技术经济评价,而是针

对国内烃类蒸汽转化制氢工业装置快速发展,行业内新人快速增加,对烃类蒸汽转化制氢工艺过程又缺乏实用性的学习材料而采用理论与实践相结合的方法,为本行业的从业者提供一本实用性的工具书。本书还对烃类蒸汽转化制氢技术的国际发展趋势,节能降耗的手段进行了概括介绍,供研究、设计等相关单位的技术人员参考。书末附有常用技术术语解释,以便于读者理解掌握相关概念。

本书是供工厂操作和管理人员参考的一本实用性读本,有关章节中的理论部分直接引用了公开出版发行的书刊之中得到大家认可的论述和经验公式,详细论述参见本书后面的参考文献。

由于烃类蒸汽转化制氢技术涉及内容较广,加之编者水平所限,难免有不足和疏漏之处,恳请广大读者批评指正。

编 者
2009年2月

目 录

第一章 现代烃类蒸汽转化制氢装置工艺流程	(1)
第一节 制氢工艺概述	(1)
第二节 大型烃类蒸汽转化制氢装置工艺流程	(2)
一、传统工艺流程	(2)
二、节能型“三高一低”流程	(5)
三、大型转化炉技术的发展	(9)
四、转化催化剂的装填	(18)
五、转化催化剂的真空卸出	(22)
六、炉管温度的监测	(23)
第三节 中小型烃类蒸汽转化制氢装置工艺流程	(23)
一、5000 ~ 10000m ³ /h 制氢装置工艺流程	(24)
二、小于 5000m ³ /h 制氢装置和工艺流程	(32)
第四节 烃类蒸汽转化制氢装置工艺操作特点和要求	(38)
一、工艺过程的复杂性	(38)
二、工艺冷凝水的利用	(42)
三、节能降耗的措施	(43)
第五节 烃类蒸汽转化制氢装置能耗的计算	(43)
一、综合能耗	(44)
二、加工能耗	(45)
第二章 烃类制氢原料及原料净化	(46)
第一节 烃类制氢原料	(46)
一、适宜的烃类制氢原料	(46)
二、烃类制氢原料选择原则	(49)
三、高含烯烃原料的加氢饱和预处理	(50)

第二节 原料中的毒物及对后续工艺的影响	(52)
一、烃类原料的毒物	(52)
二、毒物对后续工艺的影响	(53)
三、工艺蒸汽的质量要求	(54)
第三节 有机硫加氢转化	(55)
一、基本原理	(55)
二、加氢转化催化剂的物化性能、使用条件和选择原则	(59)
三、催化剂的预硫化	(61)
四、催化剂的装填及开停车	(67)
五、正常操作及事故处理	(68)
六、使用实例	(71)
第四节 氧化锌脱硫	(72)
一、基本原理	(72)
二、脱硫剂的物化性能及使用条件	(75)
三、脱硫剂床层中的硫分布	(77)
四、氧化锌脱硫剂的装填及开停车	(77)
五、正常操作及事故处理	(79)
六、使用实例	(85)
第五节 氯化物的脱除	(86)
一、基本原理	(86)
二、脱氯剂的组成及其性能	(87)
三、脱氯剂的选择原则和使用条件	(91)
四、脱氯剂的装填及开停车	(96)
五、使用实例	(97)
第六节 砷的脱除	(97)
一、基本原理	(97)
二、脱砷剂的分类、物化性能和选用原则	(98)
三、脱砷剂的装填及开停车	(104)

四、使用实例	(105)
第七节 原料净化工段的毒物检测分析及相关计算	(107)
一、硫、氯、砷的检测方法	(107)
二、硫容的计算方法	(109)
第三章 烃类蒸汽转化制氢反应过程	(111)
第一节 高级烃类转化反应过程	(111)
一、高级烃蒸汽转化热力学	(111)
二、高级烃蒸汽转化动力学	(114)
三、高级烃蒸汽转化反应机理	(115)
四、高级烃蒸汽转化结炭消炭机理	(117)
五、高级烃蒸汽转化制氢催化剂的综合性能	(119)
第二节 高级烃绝热床预转化反应过程	(122)
一、高级烃预转化制取富甲烷气机理	(122)
二、高级烃绝热预转化催化剂	(124)
第三节 天然气蒸汽转化反应过程	(124)
一、天然气蒸汽转化反应机理概述	(124)
二、天然气蒸汽转化催化剂的综合性能	(125)
三、天然气低温绝热预转化反应	(126)
四、天然气低温绝热预转化催化剂性能要求	(127)
第四章 烃类蒸汽转化制氢催化剂使用操作技术	(128)
第一节 绝热床预转化催化剂使用操作技术	(128)
一、预转化催化剂物化性能、选择原则和使用条件	(129)
二、预转化催化剂装填	(130)
三、预转化催化剂升温还原	(130)
四、预转化催化剂开停车	(131)
五、预转化催化剂正常操作	(132)
六、预转化催化剂事故处理	(133)
七、预转化催化剂的卸出及更换	(134)

第二节 转化催化剂使用操作技术	(134)
一、国内常用烃类转化制氢催化剂的物化性质	(134)
二、转化催化剂的选用依据	(135)
三、转化催化剂的装填	(138)
四、转化催化剂的升温还原	(143)
五、转化催化剂投料开车、正常运转	(144)
六、转化催化剂停车	(145)
七、常见事故及预防处理	(145)
八、转化催化剂的卸出及更换	(147)
第三节 转化工段的检测分析及相关计算	(147)
一、原料组成和尾气分析	(147)
二、原料总碳、水碳比、碳流量、碳空速、平衡温距的计算	(148)
三、转化炉实际水碳比的标定	(151)
第四节 转化催化剂应用操作异常判断及处理	(153)
一、催化剂的积炭和烧炭	(153)
二、催化剂的中毒和再生	(157)
三、催化剂的钝化和重新还原	(162)
四、转化炉管的热斑、热带和热管	(165)
第五章 一氧化碳变换过程及催化剂使用操作技术	(167)
第一节 变换反应过程	(167)
一、变换反应热力学	(167)
二、变换反应动力学	(169)
第二节 (高)中变催化剂使用操作技术	(170)
一、(高)中变催化剂选择原则、物化性能和使用条件	(170)
二、(高)中变催化剂的装填	(172)
三、(高)中变催化剂的还原	(172)
四、(高)中变催化剂的放硫	(174)
五、(高)中变催化剂投料开车和停车	(174)

六、(高)中变催化剂的正常操作和事故处理	(175)
七、(高)中变催化剂的停车、钝化、卸出	(176)
第三节 低变催化剂使用操作技术	(176)
一、低变催化剂物化性能、选择原则和使用条件	(176)
二、低变催化剂的装填	(177)
三、低变催化剂的还原	(178)
四、低变催化剂的投料开车和停车	(180)
五、低温变换催化剂的正常操作和事故处理	(181)
六、低温变换催化剂的停车、钝化、卸出	(183)
第四节 变换工段的相关计算	(183)
一、汽气比和 H_2O/CO	(183)
二、变换率	(184)
三、平衡变换率	(184)
四、理论耗氢量	(185)
第六章 变压吸附(PSA)氢提纯工艺操作技术	(187)
第一节 变压吸附氢提纯工艺与传统氢气净化工艺的技术经济分析	(187)
第二节 变压吸附氢提纯工艺原理	(189)
一、吸附与吸附的分类	(189)
二、吸附力与吸附热	(191)
三、吸附平衡与吸附分离	(193)
四、变压吸附与变温吸附的区别和基本原理	(194)
五、吸附剂的种类、物化性质和吸附特征	(195)
第三节 变压吸附氢提纯工艺流程选择分析	(198)
一、变压吸附和变温吸附流程的选择	(198)
二、真空再生流程与冲洗再生流程的选择	(198)
三、均压次数的确定原则	(199)
四、吸附剂冲洗方式的改进	(199)
五、解吸气的稳定	(200)

第四节 典型 PSA 氢提纯工艺流程描述	(201)
一、PSA 工艺的主要操作工序	(201)
二、典型 PSA 工艺流程操作简述	(202)
三、PSA 工艺过程说明	(204)
第五节 PSA 氢提纯操作参数的调整	(205)
一、对吸附影响的因素	(205)
二、吸附压力曲线及其控制方式	(206)
三、关键吸附参数的设定原则及调节方式	(208)
四、提高 PSA 可靠性的控制方式	(209)
第六节 PSA 氢提纯操作技术	(210)
一、首次开工前的准备	(210)
二、开工步骤及开工初期的调整	(213)
三、PSA 的正常停车	(214)
四、PSA 的紧急停车及快速开工	(215)
五、PSA 吸附剂失活后的再生	(215)
六、PSA 氢回收率的计算	(217)
第七节 PSA 氢提纯装置的安全操作技术	(217)
一、PSA 装置安全操作要点	(217)
二、PSA 装置超压保护	(218)
三、PSA 装置安全防护系统	(218)
附录 烃类蒸汽转化制氢常用技术术语	(221)
参考文献	(234)

第一章 现代烃类蒸汽转化 制氢装置工艺流程

第一节 制氢工艺概述

氢是人类发现的最轻的一种元素。在自然界中,氢是地壳中丰度最高的元素,按原子组成计,占 15.4%,但按质量组成计,则仅占 1%。大气中自由态的氢极少,不足百万分之一,氢主要以化合态存在水和有机物中。氢也是宇宙中丰度最高的元素,星球内的氢核聚变是星球(例如太阳)辐射能的源泉。可以说自然界中如果没有氢,也就没有生命了。

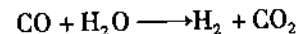
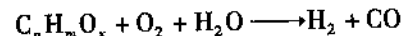
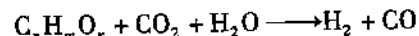
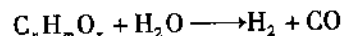
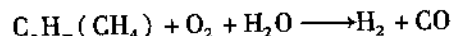
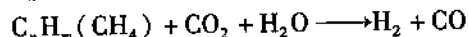
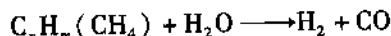
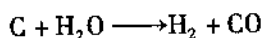
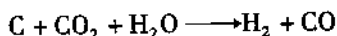
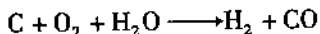
氢气在人类的现实生活中应用领域极为广泛,特别是在国防、石油化工、无机化工、冶金、电力、医药、食品工业等现代工业领域中,氢气成为不可或缺的工业原料。随着燃料电池的开发和应用,氢气将成为人类追求的绿色能源,其应用前景不可限量。随着人类社会科学技术的进步和发展,也许氢这种自然界最轻的元素,会变成人类赖以生存的最重要的物质之一。

在氢气的应用领域中,石油化工对氢气的需求最为强烈。一方面由于环境保护法规日益严格,对高标准清洁燃料的需求趋旺;另一方面由于原油的重质化和高含硫量,均促使加工过程中对氢气的需求增加。据不完全统计,目前国内烃类蒸汽转化法制氢装置约有 80 余套,总产氢能力达到 $160 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$,其单系列规模平均在 $2.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 左右,最小规模为 $1000 \text{ m}^3/\text{h}$,最大规模为 $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h}$ 。近年来我国的炼化行业制氢产能年增长率达 20% 以上。

工业应用的制氢方法有多种,包括烃类水蒸气转化法、重油或煤气化法、水电解法、甲醇水蒸气转化法以及氨分解法等。烃类蒸汽转化法建设规模灵活,能耗物耗相对较低,是目前最常用的制氢方法。重油或煤气化法制氢,虽然原料廉价,但需要建设大型空分装置以及脱硫等配套装置,投资高。后三种方法适合于小型制氢装置,能耗物耗高。水电解制氢,其供氢范围小于 $50 \text{ m}^3/\text{h}$,耗电 $4.1 \sim 5.0 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3 \text{ H}_2$;甲醇分解制氢,其供氢范围 $50 \sim 3000 \text{ m}^3/\text{h}$,甲醇消耗 $0.6 \text{ kg CH}_3\text{OH}/\text{m}^3 \text{ H}_2$;氨分解制氢,适用于小型

不连续用氢,消耗也较高。

大中型制氢所涉及原料为化石原料或生物质原料,例如天然气(CH_4)、高级烃(C_nH_m)、煤(C)、生物质 $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_x$ 等,制氢反应过程可用下列化学式来表达。



上述诸反应几乎涵盖了所有大中型制氢工艺的基本化学过程。在反应过程中,C本质上只是一种从 H_2O 中获取 H_2 的一种媒介,而 H_2O 、 O_2 和 CO_2 则是氧化剂。不管采用何种化工工艺实现上述化学过程,真正的 H_2 只能源于自然界的水和碳氢化合物。

烃类蒸汽转化法在石化工业应用中占据主导地位,据粗略统计,全球炼油、化工厂90%以上的氢气提供工艺为烃类蒸汽转化法,通过其他方法制取氢气仅占氢气来源的不到10%。

第二节 大型烃类蒸汽转化制氢装置工艺流程

一、传统工艺流程

国内外烃类蒸汽转化制氢的流程核心技术几乎都相同。自20世纪60年代初国内首套制氢装置投产,到20世纪末,大多数制氢都采用传统工艺流程。从表面上看,所谓传统制氢工艺流程是指不带预转化流程,所有的转化都在管式转化炉中完成,实际上传统制氢工艺在操作参数和热回收利用、环保理念方面都受时局限制,与现在的流程有所区别。

传统工艺流程流程短,开工和停工相对容易,没有预转化催化剂开工的还原和停工的保护,适合于制氢规模不大、转化气出口温度低于 820°C 的条件。随着转化炉管从最

初的 HK40(25Cr20Ni)、HP40(25Cr35Ni), 到目前采用 HP 改性合金(25Cr35Ni - Nb) 及微合金型 HP(25Cr35Ni - Micro Alloy), 从材料上解决了制约转化气出口提温的问题。由于转化温度的提高有利于降低原料的单耗, 降低制氢的成本, 也使制氢的水碳比降到非常低的程度, 因此, 传统的制氢工艺流程操作参数已经很少使用。

传统工艺流程按照转化炉型的不同主要划分为顶烧型转化炉(顶烧炉)和侧烧型转化炉(侧烧炉), 按照氢气净化方式的不同, 可划分为化学净化法(脱碳甲烷化流程)和变压吸附流程。图 1-1 和图 1-2 为传统的顶烧炉和侧烧炉变压吸附流程(简称 PSA), 图 1-3 和图 1-4 分别是传统的顶烧炉和侧烧炉化学净化法流程。

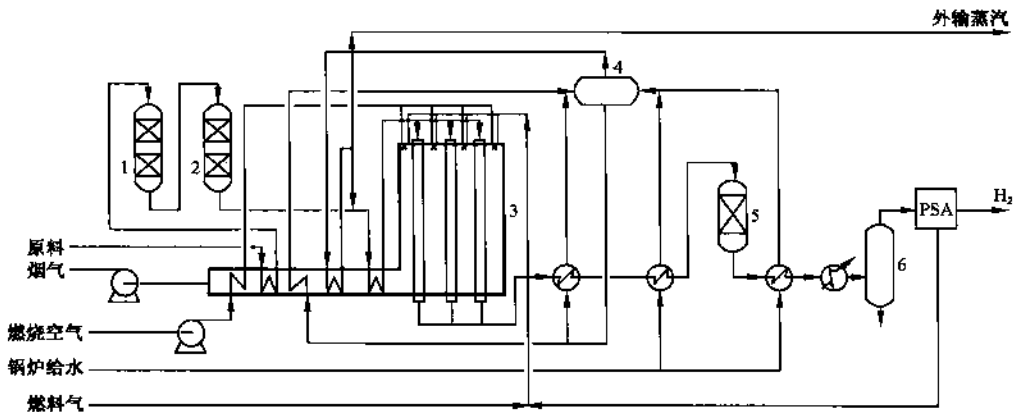


图 1-1 传统顶烧炉 PSA 流程

1—加氢反应器;2—脱硫反应器;3—顶烧炉;4—中压汽包;5—中温变换反应器;6—工艺冷凝水分液罐

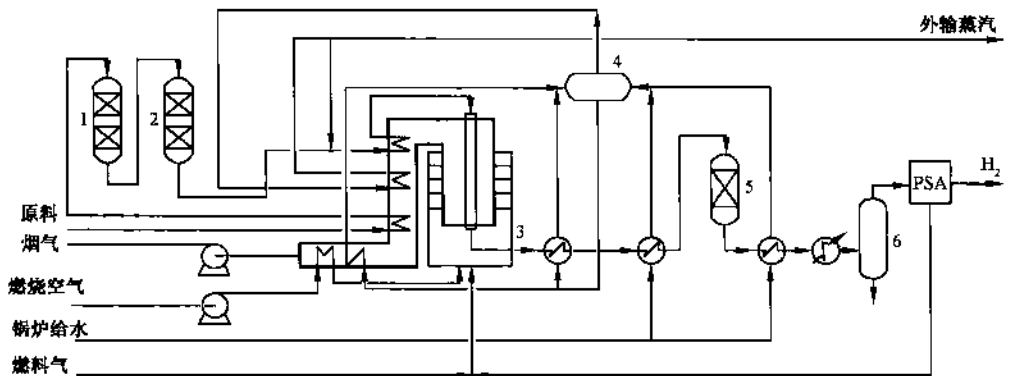


图 1-2 传统侧烧炉 PSA 流程

1—加氢反应器;2—脱硫反应器;3—侧烧炉;4—中压汽包;5—中温变换反应器;6—工艺冷凝水分液罐

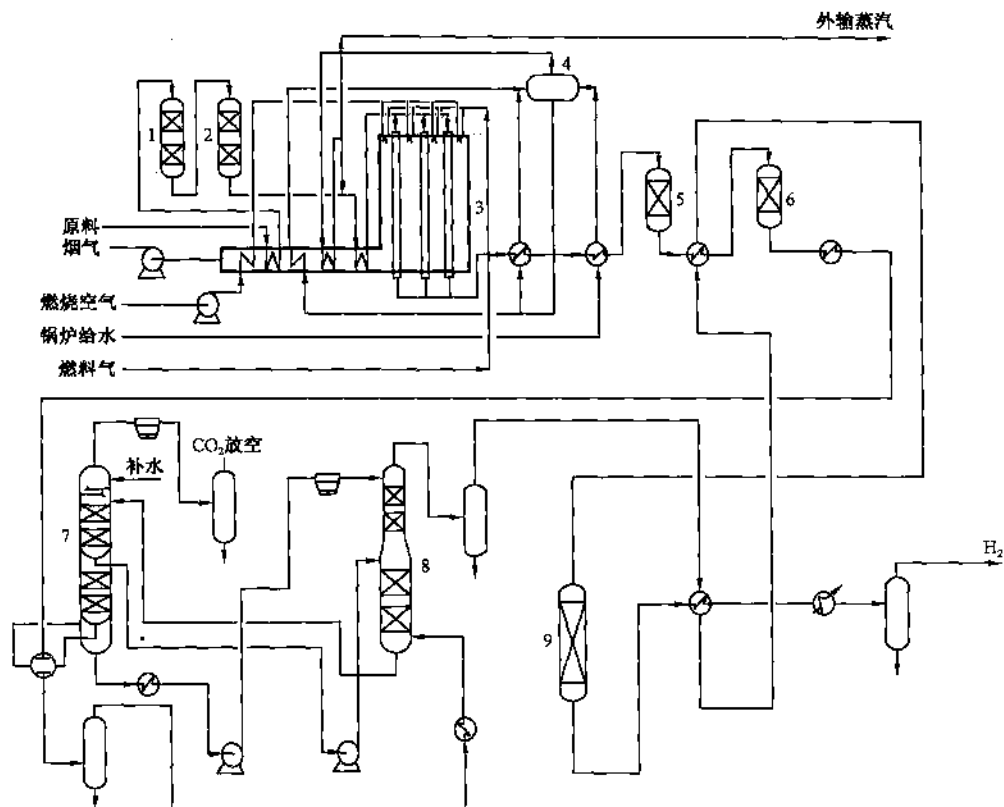


图 1-3 传统顶烧炉化学净化法流程

- 1—加氢反应器;2—脱硫反应器;3—顶烧转化炉;4—中压汽包;5—中温变换反应器;
6—低温变换反应器;7—CO₂ 再生塔;8—CO₂ 吸收塔;9—甲烷化反应器

本书不再介绍传统化学净化法流程。因为从 20 世纪 80 年代初期开始,国外以德希尼布(KTI)、福斯特惠勒(Foster Wheeler)、托普索(Topsøe)等为代表的专利商设计的制氢装置规模从 1000m³/h 到 230000m³/h,几乎都采用 PSA 技术。国内 90 年代起后期的新建制氢装置,也无一例外地采用 PSA 工艺。

PSA 完全取代了化学净化法,其主要原因是:(1)随着仪表自动化程度的大大提高,特别是计算机技术的广泛应用,使程序控制变得简单易行;(2)程控阀门和吸附剂的改进,使得氢气的回收率大大提高;(3)与化学净化法相比,PSA 最大的特点是流程简单,三废排量大幅度减少,设备没有碱腐蚀的威胁,使装置能长周期运转,供氢的可靠性增加,相应操作及维护更加容易,管理更加方便。

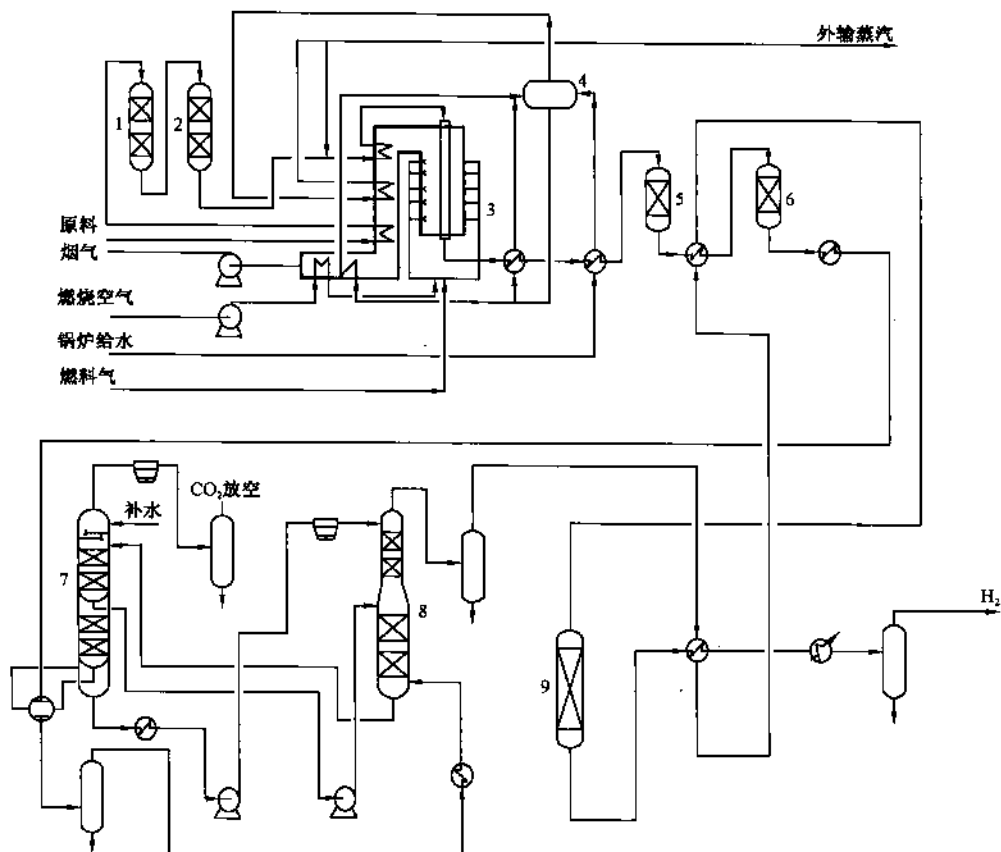


图 1-4 传统侧烧炉化学净化法流程

- 1—加氢反应器;2—脱硫反应器;3—侧烧炉;4—中压汽包;5—中温变换反应器;
6—低温变换反应器;7—CO₂再生塔;8—CO₂吸收塔;9—甲烷化反应器

二、节能型“三高—低”流程

目前国内原油产量仅满足国内总需求的 45% 左右,而另外 55% 靠进口,而且这种依靠进口原油的局面呈逐年增加的趋势。进口原油以沙特阿拉伯的轻、重原油为主,其原油中的硫和重金属含量逐年呈显著增加的趋势,使得制氢规模也不断增大。另外,随着原油价格的日益攀升,炼油企业的加工成本直接影响着企业的生存,而对制氢成本有更苛刻的要求。因此,节能型制氢流程应运而生。