不同原料气对转化制氢加氢反应器的影响

盛建军（甘肃宏汇能源化工有限公司，甘肃　嘉峪关　735300）

摘　要：本文对甘肃宏汇能源化工有限公司蒸汽转化制氢工艺现状进行阐述，对制氢装置中的加氢反应器在生产过程存在问题进行论述。

关键词：制氢；加氢反应器；超温

1 前言

业内现有的制氢装置，原料气不管是采用煤气，还是天然气、油田气、沼气、加氢干气、重整干气、催化干气及芳构化干气等气态烃，又或者是直馏石脑油、加氢的轻石脑油、抽余油和拔头油、以及饱和液化石油气等液态烃，实际工艺选择、设备配置差异较大，甘肃宏汇能源化工有限公司现有制氢装置一套，原设计工况为干馏煤气或干馏煤气和焦炉煤气为制氢原料气，采用钴钼催化剂为加氢反应器填料，但在试车过程中，屡次因焦炉煤气中的氧气和烯烃含量偏高且不稳定，造成加氢反应器床层超温而导致装置紧急联锁停车。

2 制氢装置工艺简介

甘肃宏汇能源化工有限公司烃类蒸汽转化工艺制氢装置，采用的由焦炉煤气、低温干馏煤气、天然气和加氢低分气组成的混合气体作为制氢原料，采用变温吸附（TSA）、一段变压吸附及一段变温吸附除去萘、苯、焦油、氨、硫化氢、氰化氢等组分除去有害的杂质和粉尘，通过绝热钴钼加氢和氧化锌脱硫技术，进一步除去原料气中烯烃和硫；净化后原料气通过轻烃水蒸气转化造气工艺，把原料气中烃类转化为氢气和一氧化碳，转化后原料气采用中低温变换工艺一氧化碳变换为二氧化碳和氢气，变换气通过变压吸附（PSA）工艺制取纯度为99.95%的氢气。而原料气中四种气体在成份、热值、杂质含量等方面存在明显差异，尤其在烃类组成和不饱和烃含量方面差异更大。焦炉煤气中较难除去的苯、萘等易液化易结晶的有机气体含量高、同时焦油、萘等的存在又直接威胁着提氢吸附剂的活性和吸附效率。另外，焦炉煤气中的氧气和烯烃含量不稳定，将直接影响加氢反应器的温度控制；天然气是较为纯净的原料气，而加氢低分气也不同于天然气，更为重要的是，在运行中，各种原料气的配比是不确定的，这样，如何根据原料气的各自特点，统筹考虑，通过采用一些特殊操作法，合理设置工艺处理方式和应变措施，在保证成品氢气产品质量的同时，确保整套装置长期安全、稳定、顺行，将是该装置的核心技术。

3 不同原料气对加氢反应器床层超温问题的影响

制氢装置的加氢反应器采用钴钼催化剂，主要用于将原料气中的有机硫转化为无机硫，不饱和烃转化为烷烃，再由后续的氧化锌脱硫装置去除，能够将原料气中的硫含量降低至0.1ppm以下。在加氢反应器内主要反应如下：

脱氧：

$O_2+2H_2=2H_2O$

烯烃饱和：

$C_2H_4+H_2=C_2H_6$

$C_3H_6+H_2=C_3H_8$

有机硫加氢转化：

$COS+H_2=CO+H_2S$

$CS_2+4H_2=CH_4+2H_2S$

3.1 以焦炉煤气为原料气对加氢反应器床层的影响：

该套装置在2017年的调试过程中，主要以焦炉煤气为原料气，在导入以焦炉煤气为主要原料气后，多次出现加氢反应器床层超温现象。该问题已成为装置调试生产工作的难点和控制点。第一次：5月27日，全部使用焦炉煤气，气量为3000Nm^3/h，床层的上部温度在短时间内（10min之内）快速上升至410℃，切除进料气后，加氢反应器的上层温度经长时间累积后上升到了474℃。

详见下图1：

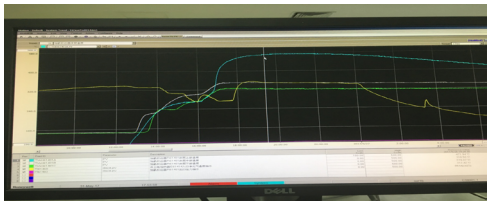

图1　上部床层飞温

第二次：5月30日，原料气为焦炉煤气和氮气，总气量为11000Nm^3/h，其中焦炉煤气气量占比为80%，当乙烯含量持续在3.1%、氧气含量由0.3%缓慢升至0.6%后，床层的下部温度在1h内持续上升至超过410℃，切除进料气后，床层内气体仍在反应，缓慢升至470℃。

详见下图2：

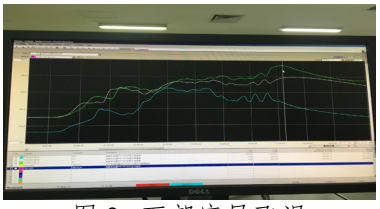

图2　下部床层飞温

对此情况，通过与相关专家探讨，确定为原料气中氧和烯烃含量超标、空速不足造成加氢反应器超温。为解决加氢反应器超温问题，在焦炉煤气组分无法改变的

情况下，通过天然气管线改造在净化原料气中引入大约4000Nm³/h天然气，提高加氢反应器空速，同时稀释加氢反应器的氧和烯烃含量，同时降低反应器入口温度在180℃左右，特别是床层热点温度不得超过360℃，催化剂床层温度才能得到有效控制。但此种方式与装置设计提资有很大偏差，装置只能短暂运行。

3.2 以干馏煤气为原料对加氢反应器床层的影响：

按照原设计提资，工况一即满足全部使用干馏煤气做为原料气。但实际是否可行，还要取决于实际组份。干馏煤气提资中氧气含量仅0.003%，乙烯含量2.8%，同时CO含量13.17%，CO_2含量22.43%，有机硫未提资，实际干馏煤气中氧含量及不饱和烃含量均偏高，氧含量平均值为1.01%，乙烯含量平均值为5.33%，此种工艺指标不满足加氢反应器需求。且在引起加氢反应器温升的同时，还极易发生甲烷化反应，一般加氢反应器在350℃时将伴有甲烷化反应发生。甲烷化反应，是指混合气中的CO、CO_2和H_2在一定的温度、压力及催化剂作用下，发生化学反应生成CH_4的过程。甲烷化反应是体积缩小的强放热可逆反应，且在反应过程中可能发生析碳反应，CO每转化1%，温升为70–72℃。反应如下：

$CO+3H_2=CH_4+H_2O+206.2kJ/mol$

$CO_2+4H_2=CH_4+2H_2O+165kJ/mol$

虽然选择催化剂时已考虑了CO、CO_2含量高的影响，但可能未考虑少量有机硫的影响，加之1%的氧气脱氧反应的温升为140℃、1%的乙烯饱和加氢温升为40.4℃，全部使用干馏煤气做原料气是否可行，还不能下定论。

3.3 全部使用天然气做原料气对加氢反应器床层的影响

若全部使用天然气做原料气，则对加氢反应器床层温度没有影响，不会出现超温情况，公司针对制氢原料气不能稳定供应问题，增加天然气做原料气管道，在原有原料气管线入口处增设一条DN150天然气管线，将天然气直接用于制氢，变更原料气组分，由原有焦炉煤气加天然气制氢改为天然气制氢，能够避免加氢反应器超温问题发生。同时增设一条DN50返氢管线，用于纯天然气制氢过程中，向原料气内补充少量氢气，以将原料气中有机硫在加氢反应器内转换成无机硫。经9月份使用新增天然气管道用纯天然气制氢，证明该方案可行。但因气量少，无法带走后续工序中转化炉对流段混合气预热器内热量，导致转化炉对流段的混合气预热器超温、原料气预热盘管超温、蒸汽过热盘管超温，辐射段烧嘴是按解吸气的热值设计的，使用天然气后，烧嘴的利用率仅为38%，为避免局部过烧，还需不断将装化路各部位的烧嘴轮流点燃。若装置要长时间运行，全部使用天然气做原料气，存在一定的安全隐患。

4 控制加氢反应器床层温度措施的探讨

4.1 使用焦炉煤气、天然气、氮气的混合气做原料气

在2017年6月，使用焦炉煤气、天然气和氮气的混合气做原料气，进转化炉的总气量为13000Nm³/h，其中焦炉煤气占比54%、天然气占比31%、氮气占比15%，经实际开车检验，该比例可行，但因总气量偏低，原料气预热盘管超温7%。

因受装置负荷和加氢反应器温升两个主要因素限制，焦炉煤气和天然气的混合气比例，具体占比计算如下：

温升的计算：

按焦炉煤气中氧气和乙烯可能出现的最高浓度计算温升：

脱氧反应的温升为：

$1.2\times140=168$℃

烯烃饱和加氢反应的温升为：

$3.2\times40.4=129.3$℃

总的温升为：

168+129.3=297.3℃

按最低起活的温度180℃导气计算，催化剂床层的温度上限按380℃控制，焦炉煤气的最高占比应控制在67%以下比较安全。

4.2 使用干馏煤气、焦炉煤气、天然气的混合气做原料气

干馏煤气、焦炉煤气和天然气的混合气比例，具体占比计算如下：

温升的计算：

如按干馏煤气设计提资中氧气含量0.003%、乙烯含量2.8%计算：

$0.003\times140+2.8\times40.4=113.5$℃

焦炉煤气按氧气和乙烯可能出现的最高浓度计算的温升是297.3℃。

按最低起活的温度180℃导气计算，催化剂床层的温度上限按380℃控制，干馏煤气原设计最大供应量为14000Nm³/h，预设可正常供应10000Nm³/h，进转化炉的总气量按20000Nm³/h计算，则焦炉煤气的最高占比不能高于48%，实际生产时可使用天然气进行灵活配比。

4.3 控制原料气中氧及不饱和烃含量

通过装置调试确认，原料气中氧及不饱和烃含量直接影响加氢反应器床层温度，通过实验，氧含量低于0.5%，不饱和烃含量低于2%，加氢反应器能够稳定运行，对此需前段工序对煤气中氧及不饱和烃含量进行控制。可在制氢装置入口加装氧含量及不饱和烃含量分析仪，如此，岗位可根据述职变化及时调整原料气配比，控制加氢反应器床层温度在工艺许可范围内。

5 结语

加氢反应器是制氢装置中控制原料气质量指标的关键设备，通过设备调试，深刻的认识到不同组分的原料气对加氢反应器的影响，为提高加氢反应器运行的稳定性、安全性，持续加强对原料气质量的管控，优化原料气配比的调整，是实现制氢装置稳定、顺行的基本保障。