

甲烷化技术在制氢装置上的合理选取与利用

郭英辉(辽河油田油气集输公司外部市场项目部, 辽宁 盘锦 124010)

摘要: 本文介绍了化工一公司制氢装置生产的特点, 以及选择甲烷化技术的背景。重点说明了甲烷化技术应用所需要投资的装置设备情况、工艺原理、生产特点和投入使用后的节约天然气情况。

关键词: 氢气指标; 方案; 甲烷化; 天然气

油气工程技术处化工一公司制氢装置生产的氢气通过管道输送给下游用户公司。2013 年下游用户公司新增一套尾油加氢装置, 该装置工艺要求氢气的指标为: $\text{CO} \leq 5\text{ppm}$ 且 $\text{CO}+\text{CO}_2 \leq 20\text{ppm}$, 氢气流量在 $10000\text{m}^3/\text{h}$ 。之前制氢装置的氢气指标也是控制在 $\text{CO}+\text{CO}_2 \leq 20\text{ppm}$, 但是其中 CO 含量无具体要求。如果在保证 $\text{CO} \leq 5\text{ppm}$ 的同时再保证氢气流量 $10000\text{m}^3/\text{h}$, 那么化工一公司制氢装置(制氢装置是通过转化反应, 将天然气和蒸汽反应生成富含氢气的转化气, 转化气再经变压吸附工艺提取得到的高纯度氢气)就要在增加转化负荷的同时大幅度的减少变压吸附工艺的吸附时间, 通过这种操作才能达到下游用户的需要, 但是这样势必会增大消耗。因此为了满足用户需求, 降低生产成本, 我们必须找到一种技术可靠、成本尽可能低的氢气精制方法。

1 化工一公司制氢装置的氢气指标

油气工程技术处氢气装置产能为 $10000\text{Nm}^3/\text{h}$, 产品纯度为 99.95% 以上, 产品氢气中 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 的指标要求 $< 20\text{ppm}$ 。但是其中对 CO 并无具体要求。

2 甲烷化技术方案的选择

在现有生产条件下不增加任何设备, 通过减少变压吸附装置的吸附时间, 也可以达到的 $\text{CO} \leq 5\text{ppm}$ 的要求, 但这是以牺牲收率为代价的, 结果是氢气产量降低, 很难满足用户的需求量, 另外, 天然气、电的单耗增加, 经济上不可行。

通过查找相关文献、与有关催化剂厂家探讨得知, 微量一氧化碳的脱除方法有二种:

方法一: 在氧化铜催化剂作用下一氧化碳被氧化生成二氧化碳。方法二: 用含镍的甲烷化催化剂作用下将一氧化碳、二氧化碳和氢反应, 生成甲烷和水。

方法一反应温度一般为 $80\sim 180^\circ\text{C}$, 据生产厂家介绍, 可将 CO 含量降至 5ppm 以下, 甚至降到 1ppm 以下。该方法投资低、能耗低, 理论上, 应该有一部分氢与氧化铜反应, 但还没有进行大规模工业化装置生产, 因此采用该工艺存在一定未知风险。

方法二反应温度一般为 $300\sim 400^\circ\text{C}$, 可将 CO 含量降至 5ppm 以下, 甚至降到 1ppm 以下。该方法因反应温度高, 需要配套电加热器升温, 能耗高, 又因反应产

生水, 需要配套干燥系统, 增加了设备投资和水蒸气、循环水的消耗。但是该方法的优点是技术成熟可靠, 有大量的工业应用业绩。

通过调研和考察, 最后我们决定采用方法二(即甲烷化反应工艺), 需要新建一套甲烷化装置, 其作用是: 可以将氢气中 CO(最大处理量在 500ppm 以下)通过甲烷化反应后, 将 CO 含量控制在 5ppm 以下。这样可以在降低化工一公司单耗的同时, 可提高变压吸附装置的氢气收率, 满足下游用氢的需要。

3 甲烷化装置介绍

3.1 工艺原理

甲烷化装置利用镍催化剂将原料氢气中微量的 CO 和 CO_2 反应掉, 以获得高纯度的氢气, 满足用户需求。由于原料气中的 CO 非常微量, 该反应中温升不超过 1°C 。

3.2 工艺流程简述

来自界外的 1.8MPa (G) 工艺氢气首先进入原料气预热器 E102 与反应后的氢气进行热交换, 温度升到 $\sim 260^\circ\text{C}$, 然后再进入原料气电加热器 E101 进一步升温到 $\sim 330^\circ\text{C}$, 然后进入甲烷化反应器 R101 中进行反应, 将原料气中的 CO 与 CO_2 和氢反应, 最终将 CO 与 CO_2 总量控制在 20ppm 以下, 同时 CO 控制在 5ppm 以下, 反应后的氢气经过原料气预热器 E102、产品气冷却器 E103 冷却后进入干燥器 T101A, B。干燥采用等压干燥系统, 由入口端通入原料氢气, 在出口端获得产品氢气。每台干燥器在不同时间一次经历吸附(A)、热吹(H)、冷吹(C)等步骤。产品氢气在 1.7MPa (G) 压力下送往界外。

3.3 工艺指标

3.3.1 压力

原料气压力: 1.85MPa (G) ; 循环上水压力: 0.40MPa (G) ; 氮气压力: 0.60MPa (G) ; 仪表空气压力: 0.60MPa (G) 。

3.3.2 温度

原料气温度: 40°C ; 循环回水温度: 40°C ; 原料气电加热器(E101)温度: 330°C ; 氢气净化反应器(R101)及入口温度: 330°C (低报警); 产品冷却器(E103)气体入口温度: 102°C ; 产品冷却器(E103)气体出口温度: 40°C 。

3.3.3 组分

原料气:

组分	H ₂	CH ₄	CO ₂ +CO	N ₂	Σ
含量 (V%)	99.95	0.025	≤ 50ppm	0.025	100

产品气:

组分	H ₂	CH ₄	CO ₂ +CO	N ₂	H ₂ O	Σ
含量 (V%)	99.95	0.025	≤ 20ppm, 且 CO ≤ 5ppm	0.025	9 ppm	100

3.3.4 液位

产品气冷却器 (E103) 液位: 30% (高低报警); 再生气水分离器 (V101) 液位: 50% (高低报警)。

3.3.5 流量

原料气流量: 10000Nm³/h; 再生气流量: 3000 Nm³/h; 产品气流量: 10000Nm³/h。

3.4 主要设备表

R101- 甲烷化反应器、E102- 原料气预热器、E103- 产品气冷却器、E104- 再生气加热器等等。

4 工艺特点及不足

4.1 工艺特点

①采用新型甲烷化催化剂, 最多可将氢气中 500ppm 的 CO 反应后余量在 ≤ 5ppm; ②电加热器采用特殊控制方式, 电加热器内部电加热管均分成 24 组 (20 开 4 备), 每组功率为 16.5kW, 每组电加热管有独立的控制开关。当某组电加热管或加热管电气元件故障, 可直接投入备用组, 切换掉故障组, 实现了出现故障不停产, 待装置整体检修时再进行维修; ③原料气预热器 E102 采用的是双管程双壳程换热器, 换热面积相比普通列管换热器有明显增加, 但设备体积增加不大, 更有利于换热, 提高加热器入口温度, 降低电加热器的用电消耗, 降低产品气冷却水消耗; ④在干燥的入出口之间安装了程控阀 xv-102, 这样在非结冰期可以不必运行干燥系统, 直接将精制后的氢气送往界外, 节省干燥成本。

4.2 原设计中不足点及纠正措施

①工艺上是按照进口原料气温度 40℃设计的, 实际上冬季甲烷化技术装置进口原料气温度最低可达 -14℃, 比设计温度低了 54℃。由于电加热器温升能力只有 70℃, 达不到甲烷化催化剂的要求温度, 因此, 我们又在原料气入口处增加了一台蒸汽加热器, 冬季可使原料气温度达到工艺要求, 夏季可以利用副产的水蒸气加热原料气, 降低电加热器的电耗; ②在余热回收方面, 我们建议设计院采用换热系数更高的焊接板式换热器或者螺旋板式换热器, 但设计院在这方面没有设计经验, 设计方案是用普通列管式换热器回收热量, 在我们一再要求下, 才设计了双管程双壳程列管式换热器。即便如此, 原料气进气与产品气出气温差仍然高达 80℃。后来经咨询板式

换热器厂家, 如果采用螺旋板式换热器换热, 在进口气为 30℃条件下, 产品出口气温度可以降到 50℃以下, 进一步降低电加热器功率, 并且可以产品气可以不经水冷直接外输。这是我们下一步的研究方向。

5 甲烷化技术应用情况

甲烷化技术建成投入使用后我们是这样操作的: 适当的降低原来所保持的转化负荷, 同时增加变压吸附车间的吸附时间, 将制氢装置的氢气指标控制在 CO+CO₂ ≤ 20ppm, 此时的氢气通过甲烷化装置后, 氢气中的 CO 仍然能控制在 5ppm 以下, 由此可以看出新建氢气提纯装置后不仅节省了成本又提高了氢气的流量, 而且还增大了氢气的收率。

下表为甲烷化装置建成和应用前后的参数对比 (生产 10000m³/h 合格氢气所消耗天然气量对比)。

	氢气量 (h)	转化装置负荷	工艺天然气量 (h)	燃烧天然气量 (h)	吸附时间 (s)
使用前	10000m ³	98%	3770m ³	1440m ³	160
使用后	10000m ³	90%	3465	1240	200

6 节约天然气的费用

甲烷化装置的总投资为: 500 万元

6.1 公用工程消耗: (每小时)

①循环水 (实际消耗): 60m³ × 0.3 元 = 18 元; ②蒸汽 (实际消耗): 0.3t × 57 元 = 17.1 元 (利用化工一公司制氢装置自产的, 忽略不计); ③仪表风 (实际消耗): 30m³ × 0.12 元 = 3.6 元; ④电 (实际消耗): 300kW × 0.6 元 = 180 元; ⑤由于氮气是化工一公司制氢装置自产的, 而且只是在开停车吹扫使用, 用量很少, 所以在此忽略不计。操作人员是化工一公司内部调整安排的, 并没有人员成本的增加。

6.2 天然气节约: (每小时)

①燃烧天然气 (节约): 200m³ × 1.97 元 = 394 元; ②工艺天然气 (节约): 310m³ × 1.97 元 = 610.7 元。

6.3 每年节约天然气的费用

(每年按照生产 8000h 计算): (394+610.7-18-17.1-3.6-180) × 8000 ≈ 628.8 万元。

综上所述, 甲烷化技术的选择非常重要, 各单位应该根据各自的实际生产状况进行选择, 同时也能看出, 在 10000m³/h 的制氢生产规模下, 甲烷化技术投入成本并不是很高, 但是节约天然气量的费用还是非常可观的, 值得制氢企业借鉴。

参考文献:

- [1] 宋鹏飞, 侯海龙, 侯建国, 高振, 张瑜. 国内外流化床甲烷化技术研究进展 [J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2017(06).
- [2] 李安学, 李春启, 左玉帮. 合成气甲烷化工艺技术研究进展 [J]. 化工进展, 2015(11).