

天然气制氢开车方案优化探索

张东洋

(中国神华煤制油化工有限公司鄂尔多斯煤制油分公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017209)

摘要: 本文以神华鄂尔多斯煤制油分公司煤直接液化示范项目天然气制氢装置为例, 简要介绍了装置的背景及生产工艺, 阐述了天然气制氢的传统开车方案, 通过对传统开车方案的分析, 指出了开车过程中的操作强度、能耗、对环境的影响、开车耗时等方面的不足, 开始对天然气制氢开车方案进行优化探索。

关键词: 天然气制氢; 开车方案; 优化

1 前言

神华鄂尔多斯煤制油分公司煤直接液化项目天然气制氢装置是一套搬迁改建装置, 主要部分为原巴陵石化洞庭氮肥厂 70 年代初从美国凯诺格公司引进的合成氨装置制气部分。主要设备利旧, 部分设备管线改造换新, 并增加了 PSA 工序和压缩机工序, 设计产氢量 $85885 \text{ Nm}^3/\text{h}$, 成为当时最大的天然气制氢装置。

2 工艺流程及原理

神华鄂尔多斯煤制油分公司天然气制氢装置以天然气为原料, 自 2011 年 2 月起, 为了降低成本, 变废为宝, 开始将回收的煤直接液化干气配入原料气中使用。该装置采用干法脱硫, 3.8MPa 压力下的水蒸汽转化, 一氧化碳高、低温变换, 改良的热钾碱溶液脱碳, PSA 变压吸附制得合格的产品氢气, 最后经压缩提压后并入产品氢管网。图 1 所示为天然气制氢工艺流程示意图。

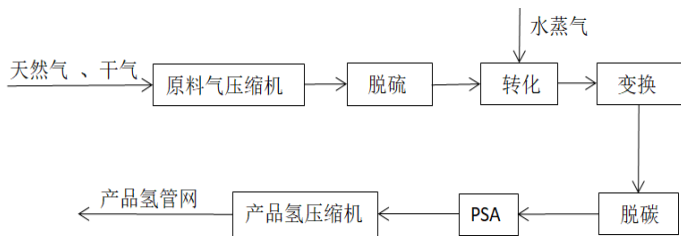


图 1 天然气制氢工艺流程示意图

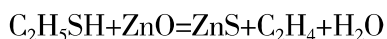
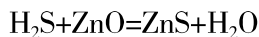
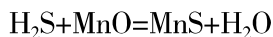
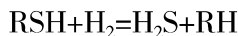
2.1 脱硫单元

外来 1.45MPa 的天然气或者煤液化干气经过滤器除去固体杂质后, 进入原料气压缩机分液罐分离原料中的液体, 再配入适量的氢气 (原料气为天然气配氢气, 干气和混合气不配氢气) 后, 经原料气

压缩机压缩到 4.2MPa 左右, 进入一段转化炉对流段的原料气预热盘管, 预热到将近 380°C , 然后送入加氢反应器。

加氢反应器内装填镍钴钼催化剂, 原料气自上而下进入加氢反应器, 原料气中的有机硫被转化为无机硫 (H_2S), 原料气从加氢反应器出来以后, 就进入氧化锌脱硫槽, 原料气中的无机硫 (H_2S) 就被氧化锌吸附脱除, 使原料气中的硫含量降低至 0.5ppm 以下。

脱硫反应原理如下:



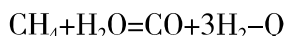
2.2 水蒸汽转化单元

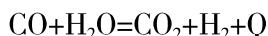
脱硫后的合格原料气中配入 3.8MPa 水蒸汽, 达到一定的水碳比, 进入转化炉对流段的混合气预热盘管, 加热到 $500^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, 送到转化炉辐射段顶部。

混合气体从 1 根进气主管分配到 9 根上集气管, 每根上集气管又把气体分配到 42 根转化炉管中, 炉管共 378 根, 内装催化剂。

混合气在转化炉管内边吸热边反应, 到炉管底部的温度达 820°C , 每排 42 根炉管的气体汇合于 1 根水平的下集气管, 下集气管也是 9 根, 各有 1 根上升管, 反应后的气体在上升管上升, 继续吸热, 最后汇合到转化器出气总管, 经第一废热锅炉和第二废热锅炉回收热量后, 温度降至 370°C 后去变换单元。

水蒸汽转化反应原理如下:



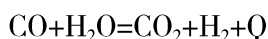


2.3 变换单元

转化气进入高变炉，高变炉中装填了铁系的高温变换触媒，在高温变换触媒中发生变换反应，大部分一氧化碳与蒸汽反应生成二氧化碳和氢气，离开高温变换炉的高变气中一氧化碳含量降低到3%（干基）以下。

为使变换反应更接近反应平衡，高变气经过高变废热锅炉回收热量后，在约200℃进入装有铜触媒的小低变进一步发生变换反应，从小低变出来的变换气经过高变气锅炉给水预热器回收热量后，进入到低变炉进一步发生变换反应，最后变换气一氧化碳含量降低到0.3%（干基）以下，送往脱碳工序。

变换反应原理如下：



2.4 脱碳单元

温度223.6℃左右的变换气分成两股，一股经冷凝液锅炉冷却后进入再沸器进一步降低温度至130℃，另一股经变换气锅炉给水换热器换热，混合后进入回流液再沸器进一步冷却，在变换气分液罐分出冷凝水，然后进入吸收塔。

工艺气在吸收塔内自下而上通过四层填料，与从上流下的热钾碱溶液逆流接触，气体中CO₂被吸收，部分水蒸汽也同时冷凝，最后气体中还剩余0.1% CO₂。

出塔工艺气经净化气分液罐，除去夹带的溶液，送往PSA工序。

脱碳反应原理如下：



2.5 PSA单元

变压吸附技术是以吸附剂（多孔固体物质）内部表面对气体分子的物理吸附为基础，利用吸附剂在相同压力下易吸附高沸点组份、不易吸附低沸点组份和高压下吸附量增加（吸附组份）、低压下吸附量减小（解吸组份）的特性。

将原料气在压力下通过吸附剂床层，相对于氢的高沸点杂质组份被选择性吸附，低沸点组份的氢不易吸附而通过吸附剂床层（作为产品输出），达到氢和杂质组份的分离。

然后在减压下解吸被吸附的杂质组份使吸附剂获得再生，以利于下一次再次进行吸附分离杂质。这种压力下吸附杂质提纯氢气、减压下解吸杂质使吸附剂再生的循环便是变压吸附过程。

本装置有10只吸附塔，经过升压、吸附、顺放、逆放、冲洗等步序制得合格的产品氢气，最后经压缩机提压后并入产品氢气管网。

3 传统开车方案

3.1 传统开车方案简述

天然气制氢装置传统的开车方案是在做好开车时的各项准备工作后，打通原料气压缩机、脱硫、转化、变换、脱碳工序的工艺流程，在原料压缩机入口充入0.8MPa的氮气，启动原料气压缩机提压，以原料气压缩机为动力源，建立氮气大循环（如图2所示）。

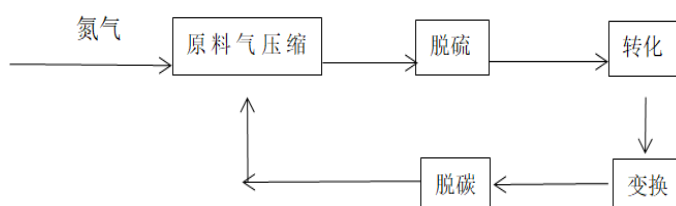


图2 氮气大循环流程示意图

氮气大循环建立后，转化炉点火，以20℃/h的升温速度进行升温，当转化出口温度达到420℃，且高变催化剂床层温度大于200℃，低变、小低变催化剂床层温度大于180℃时，氮气循环升温结束，系统改由水蒸汽升温。

氮气大循环结束后，循环流程改为三段流程：

3.1.1 原料气压缩机经脱硫放空火炬

主要操作为将去转化炉的循环氮气切断，改在脱硫出口处放空，原料压缩机入口补入大量的0.8MPa氮气，继续用氮气给加氢反应器、氧化锌脱硫槽的催化剂进行升温，升温至约350℃恒温。

3.1.2 转化经高变放空大气

主要操作为切除低变、小低变，关闭进入转化的氮气，打开高变后放空，系统压力由1.2MPa降至0.8MPa，在转化入口引入过热的3.8MPa水蒸汽45t/h，水蒸汽在高变出口排放大气，系统以50℃/h的升温速度对转化和变换进行水蒸汽升温，当转化出口温度达到750℃后，水蒸汽恒温，具备投料条件。

3.1.3 脱碳自身循环放空

主要操作为氮气大循环中断后，关闭脱碳出入口阀门，在脱碳入口补入5.2MPa氮气，保持脱碳系统压力大于1.1MPa，碱液换热器引入水蒸汽，保证碱液热循环，温度控制在105℃左右，等待进料。

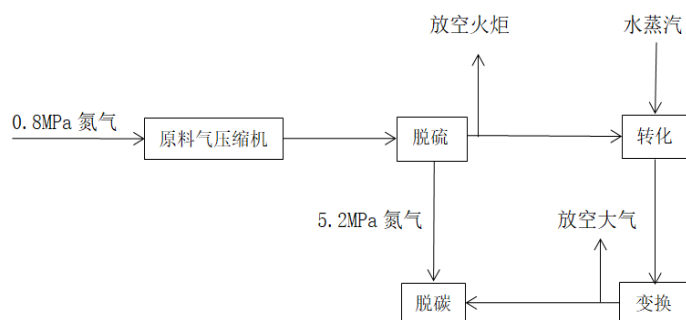


图3 传统开车方案水蒸汽升温时各工段示意图

在转化和变换达到投料条件2~3h前，将天然气或干气引入原料气压缩机，将氮气置换出去，在脱硫出口放火炬系统，转化和变换具备投料条件后，引入原料气，产出合格变换气后，串入脱碳系统，后经PSA、产品氢压缩机提压后并入产品氢管网。

3.2 传统开车方案分析

①在氮气大循环结束后，原料气压缩机和脱硫、转化和变换、脱碳三部分隔断、分别处理，待各自达到进料条件后，又依次串入，切换频繁，工艺复杂，操作难度和工作量都较大，开车耗时长，能耗大；

②在转化和变换水蒸汽升温阶段，切除后的脱硫部分仍需大量的氮气和原料天然气或干气继续升温，这部分氮气和原料气在脱硫出口被放空，造成浪费和环境污染；

③在转化和变换水蒸汽升温时，大量的水蒸汽在高变出口放空大气，无法回收，造成浪费；

④在原料气压缩机和脱硫投料后，工艺气串入脱碳之前，转化和变换反应后的工艺气在高变后放空大气，也造成浪费和环境污染。

4 开车方案优化

针对天然气制氢装置传统开车方案在操作强度、能耗、环境污染、开工耗时等方面的不足，神华鄂尔多斯煤制油分公司天然气制氢装置的技术人员和操作人员对天然气开车方案优化进行了深入研究和探索，现将探索结果简述如下：

氮气大循环过程和传统开车过程一致，当转化出口温度达到420℃，且高变催化剂床层温度大于200℃，低变、小低变催化剂床层温度大于180℃时，不再打断氮气循环，氮气继续循环升温，此时在转化入口配入过热的3.8MPa水蒸汽，配入的水蒸汽与氮气的体积比约为1:3，进行氮气和水蒸汽混合气体升温，配入的水蒸汽经脱碳单元的换热器换热后冷凝，分离回收，氮气继续回到原料压缩机

入口，进行循环。

当转化出口温度达到750℃以上，加氢反应器入口温度达到350~400℃，高变催化剂床层温度达到300~350℃时，在原料气压缩机入口投入原料，随着原料气的引入和投料产气，系统压力提高，此时打开脱碳出口放空，打断氮气循环，调整原料气压缩机出口压力至4.2MPa，水碳摩尔比在3.5，净化气合格后串PSA，产品氢压缩机提压后并入产品氢管网。

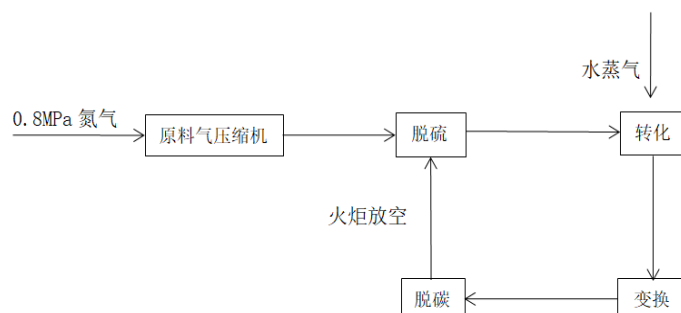


图4 优化开车方案水蒸汽升温时各工段示意图

优化后，操作强度有了很大改善，氮气和原料气的排放量明显减少，降低了环境污染，可节省水蒸汽10t/h，并且对凝液进行了回收，开车时间由原来的48h减少至41h，节约了7h。不足之处在于，水蒸汽升温初期阶段，由于转化温度低，汽包不能连续上水，水蒸汽与脱碳单元的换热器不能有效换热，造成脱碳单元热负荷过高，液位波动大，增加了脱碳单元的操作难度。

5 结束语

经过天然气制氢工程技术人员许多年的研究与探索，天然气制氢工业生产已经发展成比较成熟的工艺，但随着现代化学工程与工艺技术的发展，企业对化工生产的节能、环保、自动化等方面提出了更高的要求。中国神华鄂尔多斯煤制油分公司天然气制氢装置已经开始了开车方案优化的积极探索，并取得了一定成果，相信有一天一个更加节能、环保、操作方便的开车方案会诞生。

参考文献：

- [1] 巫文娟,段波.制氢装置转化系统用能优化[J].石油炼制与化工,2012,43(8):4.
- [2] 吴艳波,施程亮,王永锋,等.天然气蒸汽转化制氢装置开车时的催化剂活化工艺:中国,CN102219185A[P].2011-10-19.
- [3] 大连理工大学.大型氨厂合成氨生产工艺[M].北京:化学工业出版社,1984.