

制氢装置技术改造及经济性运行分析

张 超 (中海沥青股份有限公司, 山东 滨州 256600)

摘 要: 烃类水蒸气转化法和 PSA 净化制氢工艺是石化企业普遍使用的制氢方法, 得到了广泛应用, 在实际工作中由于制氢工艺存在一定的复杂性、产氢成本较高且还有一些技术难题没有解决, 因此优化制氢装置工艺操作, 稳定装置安全平稳长周期运行, 降低产氢成本已成为企业提升公司效益、增强市场竞争力的重要手段。中海沥青股份有限公司 30000Nm³/h 制氢装置由中海沥青股份有限公司投资建设, 与 120 万 t/a 加氢改质装置组成联合装置。焦化干气和天然气的混合气体作为 30000Nm³/h 制氢装置原料, 采用烃类水蒸汽转化和 PSA 变压吸附净化工艺制取合格氢气。本文介绍了公司制氢装置的工艺现状, 近年来采取的技术改造项目, 改造后氢气分配平台、酸性水的回收利用大幅降低了装置的生产成本, 对企业降本增效有明显的提升作用。同时, 结合自己多年来在生产操作中遇到的各种运行状况, 以及针对问题所采取的优化措施, 并提出了自己的见解, 为制氢装置的管理提升及经济性运行提供思路和方法。

关键词: 烃类水蒸汽转化; 制氢; 降本增效; 优化; 经济性

1 装置概况

30000Nm³/h 制氢装置以天然气和焦化装置生产的焦化干气作为混合气体原料, 采用烃类水蒸汽转化和 PSA 变压吸附净化制氢工艺, 装置生产的主要产品为纯度达到 99.9% 的工业氢气, 经外送氢气管网, 供柴油加氢改质装置、硫磺装置、润滑油加氢装置和精密分馏装置用氢。副产品为变压吸附产生的解吸气和 3.5MPa 中压过热蒸汽。①装置组成: 制氢装置主要包括以下七个部分: a. 原料升压换热部分; b. 原料精制脱毒部分; c. 蒸汽转化部分; d. 中温变换部分; e. PSA 净化提纯部分; f. 酸性水回收部分; g. 余热回收及产汽部分; ②装置规模: 本装置可产 30000Nm³/h 纯氢, 装置年运行时间为 8400h。

2 装置主要技术改造项目

2.1 氢气分配平台

2.1.1 方案介绍

因公司第一套加氢装置—润滑油加氢脱酸装置, 耗氢 500Nm³/h 左右, 没有配套制氢装置提供生产用氢, 所以一直通过外购 0.08MPa 氯碱氢气经水环增压机升压至 0.15MPa 送至新氢压缩机入口作为生产用氢, 且为唯一用氢来源, 一旦供氢单位检修或者出现异常停工情况, 装置面临停工风险, 受供氢单位影响很大。制氢装置建成投产后可产 30000Nm³/h 纯氢, 目前加氢改质装置耗氢 20000Nm³/h 左右, 仍有一定的负荷余量外送其他装置。充分利用现有设备、管线, 通过新增少量设备、工艺管线, 将制氢装置生产的 2.4MPa 氢气, 通过减压至 0.15MPa 后, 送至加氢脱酸装置作

为生产用氢, 可停运加氢脱酸装置水环增压机, 每年节能约 100 万元, 节能效果显著。

2.1.2 主要改造内容

2.1.2.1 加氢脱酸装置可实现使用制氢氢气及氯碱氢气流体的灵活切换

①当使用制氢氢气时, 外来氯碱氢气在氢气分配管上的管线需要打上“8”字盲板, 防止制氢氢气窜压至外来氯碱氢气管网。当使用 0.08MPa (G) 氯碱氢气时, 制氢氢气在氢气分配管上的管线需要打上“8”字盲板, 防止制氢氢气窜压至氯碱氢气管网及加氢脱酸装置; ②制氢氢气管线上设有 0.6MPa 氮气管线, 可对氢气管线进行吹扫置换; ③无论是制氢氢气还是氯碱氢气管线, 当需要进行置换时, 都设放空口接至火炬系统; ④氢气分配管需要安装蒸汽伴热管线, 防止冬季冻凝。因氯碱氢气带水较多, 当使用氯碱氢气时, 氢气分配管需要定期进行切水操作; ⑤在氢气分配管上预留了一个管口, 盲盖封堵, 为后续项目施工提供便利。

2.1.2.2 仪表控制系统

①压控阀及切断阀: 新增一台压力控制调节阀及附属配件; 新增一台切断阀及附属配件; 为保证加氢脱酸装置新氢压缩机一级入口压力不超压, 当氢气分配管上压力 $\geq 0.18\text{MPa (G)}$ 时, 切断阀会自动切断制氢氢气; ②远传仪表: 制氢氢气管线新增调节阀用压力远传, 氢气分配管上新增 1 个压力远传及 1 个温度远传; ③现场仪表: 氢气分配管上需要新增 1 个现场压力表及 1 个现场温度表。

2.1.3 改造效果

此项目 2017 年投用, 经过多年的应用考验, 通过实施氢气分配平台改造项目, 可实现使用制氢氢气及氯碱氢气流程的灵活切换, 更好的保障了加氢脱酸装置的连续平稳运行, 同时停运加氢脱酸装置水环增压机, 每年节能约 100 万元, 节能效果显著。

2.2 酸性水回收利用

制氢装置满负荷运行时, 可产生酸性水产量约 18t/h。原设计是酸性水经过处理后输送到除氧器, 作为锅炉用水, 已节约装置除盐水的用量。中变气分水罐分离出的水中溶解有少量的 CO_2 及反应的副产物甲酸、甲醇、甲醛, 水质显酸性, pH 值在 5-7, 无法直接供生产使用, 因此酸性水只能直接排放至污水系统, 无法进行合理利用。为了改善优化装置生产工艺, 降低装置能耗, 制氢装置在工艺冷凝水流程末端加入了酸性水回收工艺, 酸性水处理后经冷却和过滤后送往加氢装置, 在充分利用酸性水情况下, 加氢注水不足部分再补充管网除盐水, 因此大大节省处理该水所用的汽提蒸汽及替代加氢装置注水用的除盐水, 实现酸性水的升级应用。为了防止加氢装置催化剂中毒, 减缓设备腐蚀, 需要向酸性水中添加改质剂, 将酸性水里面的 CO_2 进行络合, 防止加氢催化剂中毒; 改质剂可以在加氢装置冷却设备内表面形成保护膜减缓弱酸对设备的腐蚀。加注量一般控制在装置注水量的 150-200ppm 之间。

2.2.1 主要改造内容

①最大限度的保留了原有设备、工艺管线、自控调节阀等, 通过新增一套注改质剂的撬装设备、新增一台水冷器、一个过滤器、工艺管线、仪表等少量材料, 即可实现对现有工艺流程的优化改造; ②制氢装置各中变气分水罐来的酸性水混合后进入酸性水汽提塔, 酸性水从塔底部流出, 进入酸性水塔底泵升压后, 首先加注酸性水改质剂, 再经过换热器进行冷却, 送往加氢装置作为高压空冷注水。若酸性水量大于加氢注水时可以将部分酸性水送至循环水管网。

2.2.2 改造效果

此项目自 2019 年投用以来, 一直运行良好, 一方面酸性水汽提塔不再消耗蒸汽进行汽提, 每年可节约 1 万 t 低压蒸汽, 另一方面用改质后酸性水替代加氢装置高压空冷前注除氧水, 每年可节省除氧水 10 万 t。在大大降低酸性水处理成本的同时, 开发了酸性水的回收再利用, 每年可为公司节约 300 多万元。

3 生产中遇到的异常状况分析

制氢装置的安全平稳运行与外界公用工程联系紧密, 且在生产厂区平面布置上处于公用工程管网的末端, 因此极易受外部因素冲击影响, 装置自 2016 年投产以来, 多次因外界仪表风、燃料气、设备异常等造成装置紧急处理甚至联锁停工。

3.1 仪表风压力低

制氢装置处于仪表风管网的最末端, 装置所有调节阀和 PSA 净化提纯部分程控阀均为气动阀, 同时转化炉电视监控所用冷却风也为仪表风, 造成装置仪表风用量大, 且需要净化风压力维持在 0.35MPa 以上, 否则 PSA 净化提纯部分调节阀无法工作, 造成 PSA 装置联锁停车, 如果净化风压力继续降低至 0.30MPa, 则装置内燃料气调节阀等关键阀门失去调节功能, 造成装置大联锁停工。2022 年 1 月底, 外界仪表风管网至制氢装置低点处发生冻凝现象, 装置仪表风压力下降, 最低压力降至 0.28MPa, 此时燃料气调节阀失灵, 为了防止发生燃料气压力低触发装置大联锁停车, 暂时采取了调节阀改副线阀操作, 手动控制燃料气调节阀副线阀开度, 稳定进转化炉燃料气压力的措施。因仪表风管廊冻凝位置较高, 处理难度大, 短时间无法恢复, 装置首先采取自保措施, 准备工具用具将仪表风管线压力表接头和低压氮气线压力表接头用软管串接起来, 暂时给装置仪表风管线补压, 同时协调人员, 抓紧处理冻凝管线, 待处理好冻凝管线, 仪表风压力恢复正常后, 逐渐恢复装置正常生产。

为防止此类事件的再次发生, 建议采取如下措施: ①严格控制仪表风质量, 尤其是含水量指标; ②做好入冬前防冻防凝工作; ③净化风管线与非净化风用 DN40 管线跨接, 跨接管线以三阀组隔断。净化风压力正常时, 跨接管线三阀组投用, 防止互串。净化风压力偏低时, 可引非净化风补充净化风压力, 作为装置应急手段。

3.2 燃料气管线冻凝

制氢装置同样因平面布置处于燃料气管网的末端, 冬季期间, 经常容易在管线末端、管网弯头低点处积水冻凝, 导致燃料气进转化炉燃料气压力低, 极易触发燃料气压力低装置大联锁, 致使装置异常停工。

2017 年 1 月底, 正处于北方冬季最寒冷的时间段, 装置燃料气压力降低, 经现场判断不是装置内的燃料气管线问题, 将检查重点马上锁定到燃料气外管网,

就发现燃料气外管网管廊导淋已冻住，敲击管线根据回声判断冻凝处已冻实心且管线位置高，短时间内无法恢复燃料气正常供应，当时就放弃用蒸汽吹扫的方案，随即导通天然气补燃料气线，暂时稳定装置运行。组织人员处理冻凝管线后，逐渐切回至原工艺流程，逐渐恢复装置正常生产。

为防止此类事件的再次发生，建议采取如下措施：

①严格控制燃料气质量，尤其是含水量指标；②做好入冬前防冻防凝工作；③因燃料气外管网管线弯头低点较多，增加蒸汽伴热，防止燃料气管线冻凝现象的发生；④增加伴热后，会将水带进装置内，定期切出燃料气分液罐内的存水，保障装置安全生产；⑤遇见事故时，要积极运用装置现有流程，当发生燃料气量不足，且暂时难以处理解决，班组人员可更改燃料气供应工艺流程，将焦化干气暂时补入燃料气中，缓解燃料气不足的影响，因焦化干气与燃料气组分有一定的差别，及时调整转化炉相关操作参数，保障装置平稳运行。

3.3 转化气蒸汽发生器

制氢转化炉出口设有转化气蒸汽发生器对高温转化气进行余热回收，转化气高温段通过陶瓷管用于连接管板和换热管，因装置经历过几次紧急停工，紧急停工过程中变气迅速放火炬，系统压力快速下降，转化炉炉膛温度快速下降，陶瓷管来不及发生形变来抵抗装置的大幅波动从而发生破裂；蒸汽发生器内的管束经过几次大幅波动也发生内漏现场。因中压汽水分离器内的压力大于转化气蒸汽发生器管程压力，使中压汽水分离器中的锅炉水大量窜入蒸汽发生器管程内，从而进入中温变换反应器和换热冷凝系统。

发生此类事件后的工艺参数异常现象为转化炉出口转化气温度无法提高，中温变换反应器温度比正常工艺时低，换热冷凝量大，分液罐液位调节阀开度明显大于往前经验值且无法控制分液罐液位。装置异常停工后，对转化气蒸汽发生器进行拆检，换热管束内有破裂后的陶瓷管碎片，中压汽水分离器一旦上水后，水会从管束内不断流出。因蒸汽发生器设备采购期长，暂时采取更换陶瓷管和封堵泄露管的处理措施，并于2022年大检修期间更换蒸汽发生器，增加装置抗风险能力。

为防止此类事件的再次发生，建议采取如下措施：

①日常生产中，平稳操作防止装置大幅波动，提量、降量操作严格执行工艺限值，更要减少不必要的停车

操作；②一旦装置发生大联锁停车时，除了防止催化结碳或粉碎，也要严格控制降温和降压速度，防止设备及内构件损坏；③系统升压和中压汽水分离器升压过程中，要相互配合，做好衔接，避免转化蒸汽发生器管壳程压差过大，造成换热管束泄露。

3.4 PSA 异常切塔

PSA 单元作为制氢装置重要的操作单元，必须保持可靠的运行，才能保障氢气的稳定供应。该单元自投产运行以来，发生过很多次程控阀故障而导致的非计划切塔，切塔后导致解吸气进转化炉大幅波动，此时如果不及时调整燃料气量和解吸气量，极易造成转化炉出口温度超温，转化炉氧含量大幅波动。导致 PSA 单元运行异常的情况主要有如下：①程控阀电磁阀开关异常，导致开关时间过长；②程控阀内漏严重，导致塔压异常；③程控阀驱动仪表风压异常。

为了减少 PSA 异常切塔，保障 PSA 单元平稳运行，建议采取如下措施：①结合电磁阀出现故障周期，最好配合装置大检修期间，对电磁阀进行定期检修更换；②程控阀开关迅速，开关次数多，很容易对密封面造成冲击和磨损，建议密封面采用可靠耐磨的密封材料；③北方冬季寒冷，所用仪表风一旦带水或者遇到雨雪天气，极易造成冻凝堵塞现象，应严格落实好仪表风干燥脱水和电磁阀的防水工作；④根据装置处理负荷的大小，及时调整工艺参数。

4 技术改造及经济性运行分析总结

氢气需求量的迅猛增长，同时带动了氢产业和氢技术的发展，传统制氢方法存在装置能耗大，设备易损坏，温室气体排放多等不足，也是我们装置操作员所面临的挑战。在充分利用现有装置设备设施的基础上，通过新增少量设备设施，实现外送 0.15MPa 氢气及酸性水的回收再利用，实现企业降本增效。事故是企业最大的成本，结合多年生产一线经验，首先，我们应掌握好本装置的工艺操作规程和应急操作，同时协调好装置外围供应，将装置外围影响因素降至最低；其次，我们应通过优化装置运行参数、精细操作和技术改造等，使装置更加经济性运行，实现“低成本、高质量、高效益”的目标。

参考文献：

- [1] 黄国栋. 烃类水蒸气制氢技术发展 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2015.
- [2] 杨凯鹏. 天然气蒸汽转化制氢装置节能降耗分析 [J]. 化工设计通讯, 2022(02):4-6.