

水蒸汽重整制氢的效益分析

张国鹏 段淑芳 (山西天脊潞安化工有限公司, 山西 长治 047500)

摘要: 氢能是最为洁净、绿色的一种能源, 其生产过程对人类社会的发展有着重要的现实意义, 能够有效降低使用成本, 为企业带来更多的经济效益。本文通过对重整反应甲烷转化率的影响因素进行了分析, 本文对甲烷水蒸汽转化制氢的工艺条件与效益进行了探讨, 并对该工艺的性能进行了分析, 从而希望为相关行业的发展提供帮助。

关键词: 水蒸汽; 制氢; 经济效益

0 引言

氢能是一种最基础和最好的清洁能源, 它在汽车能源、生物医药等领域有着广阔的应用前景。在现有的制氢技术中, 天然气 (主要成分为甲烷) 水蒸汽重整制氢是一种具有很高实用价值的方式, 目前, 该技术已经在工业上得到了应用, 在利用的过程, 因水蒸汽重整制氢生产成本较低, 且更加绿色安全, 具有较高的使用效益和经济效益, 对此, 下文对水蒸汽重整制氢技术及效益进行分析。其过程、催化剂的配制等问题已经引起了人们的重视。

1 工艺装置工序

目前, 在已有的制氢技术中, 最常用的是甲烷水蒸汽重整制氢, 本工艺在工业化中得到了较好的应用, 并得到了成熟的工艺路线及催化剂的制备方法。甲烷水蒸汽重整的核心设备是一个两级的转化器, 基本工艺流程如图 1。

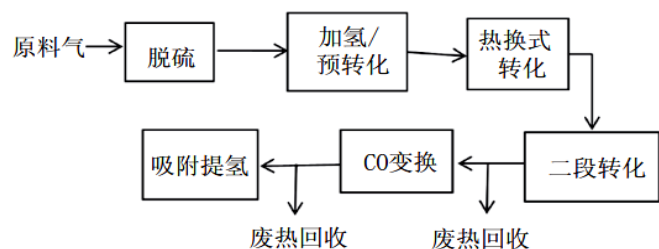
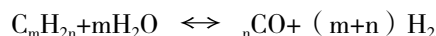
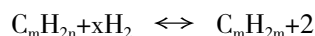


图 1 甲烷水蒸汽重整方块流程图

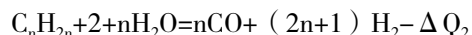
2 各工序反应条件及影响因素

对原料气进行脱硫处理, 硫可使活性金属的接触面减小, 使催化剂中毒, 寿命也会得到降低。脱除原料气体中的硫, 使反应炉内的催化剂不会出现硫中毒的情况, 延长后继续主转化器和一氧化碳变换器催化剂的使用寿命。重整炉中的硫的最大容许浓度为 0.1ppm。不饱和烃的含量、分子量的大小对转化炉的操作有一定的影响。对普通甲烷转化催化剂而言, 如果原料气体中存在炔烃或烯烃, 在转化时很容易形成

碳, 为了避免形成炭黑, 在转化压力大于 1.0MPa 的条件下, 反应气体中烯烃的质量分数不能超过 0.5%。通过氢化或预转化来去除不饱和烃:



在原料气中, 如 C_2H_4 这样的烯烃, 即使是 C_2H_2 加上 H_2 这样的炔烃, 也可以在一定的温度和压力下将其转化成烷烃。在反应中产生的高含碳量的碳氢化合物会使碳沉淀的几率增大, 但是可以很容易地防止碳的形成。预转化将原料气体中的碳氢化合物水蒸汽部分转化为以 CH_4 、 H_2 、 CO 、 CO_2 为主的转换气体, 通过将焦炉气中的高碳氢化合物直接转化成甲烷和二氧化碳, 可以有效地减少在转化炉内催化剂表面的积炭和积碳危险。换热式转化是将原料气的烃类及甲烷用水蒸汽部分转化为转化气, 并对二段加热炉的出口热能进行了有效的利用和回收。碳氢化合物水蒸汽的预先转化过程如下:



这个反应是一个有很强的吸热和体积增大的可逆反应。提高水、碳比例, 降低压力, 升高反应温度, 均能促进反应向有利于生成甲烷转化的方向发展。将预转化后的煤气送入换热式转化炉, 在 400~500℃ 的入口温度下, 进行一次转化反应。二段水蒸汽的转化是制氢技术核心, 它的主要反应有:



二段转化反应是一种吸热反应, 通过二段转化氧气的自加热燃烧, 为反应提供所需要的热量, 在工艺蒸汽控制下, 原料气和蒸汽混合物的水碳比控制在 2.8~3.0 之间, 一是水碳比过小, 出口转化气中的甲烷

含量就会提高,为了弥补由于水碳比对过小而引起副反应沉淀和其他可能的影响,把二段炉的出口温度控制在 900–950℃ 之间。二是水碳比过高,会增大水蒸汽消耗,增加成本,为了经济效益要将水碳比控制好。

在两级转化过程中,同时存在一氧化碳的变换反应,变换反应增加了出口转化气中氢的体积。



变换反应为放热反应,在转化过程中,1% (含湿基团) 一氧化碳会引起气体温度上升 1.8–10℃。如果温度较低,或者是添加多余的水蒸汽,都会对转换反应向右侧进行有利,入口温度为 320–380℃,工作温区为 310–500℃。

3 重整反应甲烷转化率影响因素分析

以甲烷为主要成分的碳氢化合物的水蒸汽转化是一个体积增加的过程,在增加压力的情况下,会导致转化气中的残留甲烷增加,从而降低了有效气产率。但从实际应用来看,采用增压转换可以节约电能;同时增压转换可增加装置容量,增大催化剂的使用,因此可降低装置投资。就压力的不利方面而言,要想获得理想的转化率,就需要适当地增加水碳比,或者提高转化温度来补偿压力的不利影响。由于压力和温度的双重作用,对转化炉的设备材料、催化剂的性能都有了很高的要求。正常情况下,甲烷水蒸汽的反应压力为 2.0–3.0MPa。

甲烷水蒸汽转化是一种吸热反应,随着反应温度的升高,甲烷的转化率也随之增加,当温度上升的时候,在达到平衡的时候,转化气中的甲烷含量会减少,而 $\text{CO} + \text{H}_2$ 的有效气浓度会相应增加。结果表明,在 800–1000℃ 的温度范围内,甲烷的转化速率由约 58% 提高到 88%,提高了将近 30%,然而,由于转化器材料的耐热性及耐久性等原因,其反应温度受限。

水碳比对甲烷转化率影响。甲烷转化率随着水碳比的增加而提高,提高水碳比例,将甲烷蒸汽重整的反应推向正向,提高了甲烷的转化率。此外,提高水与碳的比例,还能阻止积炭的出现,从而避免了对催化剂的催化性能的影响。高水碳比对甲烷的水蒸汽转化有正向影响,但也要注意,如果水碳比例过高,会产生消耗大量的水蒸汽,从而使能源的消耗大大增加。所以,要根据具体的使用情况来选取适当的数值。因为水蒸汽相对于碳的增长比率,所以氢的含量可以使转化率明显提高,而且也可以使催化剂的性能得到改善,但要想使水充分蒸发,就必须要有较大的能源,

所以适当的水和碳的比例应该在 2.8–3.0 之间。

空气速度对甲烷转化的影响,空气速度的增加虽然能够增加装置的生产能力,但也会增加系统的阻力,使转化效率下降。通过降低空速,延长了原料和催化剂的接触时间,从而提高了转化效率,但是,它会减少装置的生产能力,所以,不同类型的催化剂,都有适合的空速指数。若空气速度过高,则转换炉中部的气体到达出口区域时,与壁面的温度相差较大,这会导致反应气无法获得充分的热效应,不利于反应气的高效转化。所以,反应的空速不宜过大,要达到收率与转化的平衡,同时要考虑到催化剂的活性。

4 制氢具体分析

4.1 制氢装置概况

4.1.1 装置规模及组成

本装置规模及组成主要有加热炉、换转炉、二段转化炉、气气换热器、焦炉气预热器、转化气废锅、转化汽包、锅炉给水预热器、蒸汽分离器、脱盐水平预热器、水冷器、冷却水换热器、减温减压器 2 台、第一分离器、第二分离器、冷凝液闪蒸槽、冷却水高位槽、燃料气缓冲罐、排污槽、冷却水循环泵 2 台、引风机、烟囱、消音器等设备及其管道、阀门、仪表、信号等。

4.1.2 装置流程的特点

本装置是将来自精脱硫工号的总硫小于 0.1ppm 的合格焦炉气按水碳比要求与合格的工艺蒸汽配成混合气,在镍催化剂的作用下反应,制取合成所需的合成原料气 ($\text{CO} + \text{H}_2$),这一过程为强吸热过程。一定配比的混合气首先进入换转炉 (B0902A/B) 中,在镍催化剂作用下进行第一次转化反应,出换转炉 B0902A/B 后进入 (自热式) 二段转化炉 B0903 中进行第二次深度转化,保证转化装置出口合格的转化气 CH_4 含量小于 0.5 (V) %。

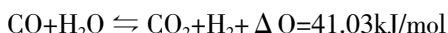
二段炉为自热式是源于炉内加入纯度 99% 氧气,借助于 O_2 与 H_2 、 CH_4 的燃烧反应热,为 CH_4 深度转化提供需要的热量。二段炉加入氧气量的多少,取决于在二段转化炉内转化的 CH_4 量。

甲烷的蒸汽转化反应即使在 1000℃ 以上进行,其反应速度也很缓慢,因此必须用催化剂来提高转化速度。使用催化剂,在较低转化温度下,反应也能很快进行,这样就可以降低对转化管材质的要求,相应地减少设备投资;另一方面,催化剂还可以阻止或减缓结碳等副反应的发生。目前,国内外使用的转化催化

剂都是用 NiO 为活性组分,以氧化铝、氧化镁、氧化铬或稀土金属化合物为活性剂,以耐火材料为载体的镍催化剂。

4.2 工艺原理

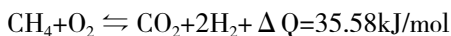
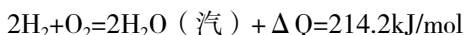
4.2.1 换转炉转化基本原理



上述和反应称转化反应,第个反应称变换反应。甲烷蒸汽转化是强吸热、体积增大的可逆反应。提高水碳比、降低压力、提高反应温度都有利于反应向甲烷转化的方向移动。

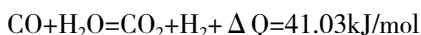
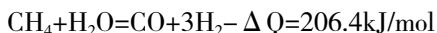
4.2.2 二段炉转化基本原理

一段转化炉出口的混合气中仍含有较多甲烷(19.3%干基),为了进一步转化,需要更高的温度,这个过程在二段转化炉内完成。在此加入氧气,于是一段转化气中 H_2 以及部分 CH_4 、 CO 立即与氧气发生燃烧反应:



由于燃烧放出大量的热量,致使混合燃烧气温度可达 1000~1400℃,进入二段炉的转化气经过催化剂床层,大部分甲烷吸热转化生成 H_2 和 CO ,使出二段炉转化气中 CH_4 含量降至 0.5%。

在催化剂层同时存在如下反应:



4.2.3 焦炉气系统

来自加压脱硫的焦炉气,经由焦炉气燃烧提供热量的加热炉 B0901 对流段一、二两组预热器预热至 150℃,再进入焦炉气预热器 E0902 管程与壳程中的高温二段转化气换热,温度上升到 320℃左右去焦炉气精脱硫二级加氢,在催化剂作用下进行加氢转化,将硫脱至 0.1ppm 以下。

4.3 制氢效益分析

利用该工艺原理进行水蒸汽重整制氢,其精脱硫氧化锌出口的焦炉气温度 $\leq 360^\circ\text{C}$ 、总硫 $\leq 0.1\text{ppm}$,与来至中压蒸汽总管的蒸汽按水碳比 3.0(摩尔比)的比例混合后,进入气气换热器 E0901 管程将其预热至 460℃左右后再进入加热炉 B0901 辐射段加热至 480℃,该焦炉气/蒸汽混合气进入换热式转炉

B0902A/B 的转化管内,管内装有催化剂,借助于二段炉 B0903 出口高温工艺气体的热量,为换热式转炉内焦/蒸汽转化提供必须的反应热源,使换热式转炉出口 CH_4 含量从 26.07% 降至 19.3% 左右,进入二段炉 B0903 进行二次转化反应,使出二段炉转化气中 CH_4 含量降至 0.5%。温度约 912℃左右离开二段炉 B0903 底部进入换转炉 B0902A/B 的壳程,经换热后约 600℃去气-气换热器 E0901 及焦炉气预热器 E0902 进一步回收转化气中的工艺余热,温度降至 368℃左右进入废热锅炉 E0903 副产 2.5MPa、247℃的中压蒸汽送 2.5MPa 蒸汽管网。转化气温度降至 285℃左右进入锅炉给水预热器 E0904,温度降至 155℃左右进入第一分离器 V0901 进行气液分离,转化气送至 MDEA 脱碳,给溶液调节温度,温度降至 121℃返回转化 E0905 脱盐水预热器,经换热温度降至 86℃,进入并联水冷器 E0906 和 E0906a,继续降温至 40℃,进入第二分离器 V0902,经过分离,转化气外送制氢,采用本工艺技术能够有效的提高制氢效益,能够为企业的发展带来更多的经济效益,该水蒸汽重整制氢技术的应用,具有显著的经济效益与使用价值,能够在制氢行业得到有效应用。

5 结束语

本文对水蒸汽重整中产生氢气的过程进行了全面的介绍,同时,对水蒸汽转化反应特性及炉内水蒸汽反应特性进行了分析。在实际生产应用过程中,需要综合考虑经济性和能量消耗等因素,对反应条件进行优化,以达到节约生产成本,提高经济效益与使用效益的制氢目的。

参考文献:

- [1] 李祯,于雪,于芳蕾.二甲醚水蒸汽重整制氢反应研究进展[J].山东化工,2019,48(06):48-49.
- [2] 郭春南.二甲醚水蒸汽重整制氢高性能锌基催化剂研究[D].广州:华南理工大学,2019.
- [3] 黄国钧,张幽彤,李静波.乙醇氧化重整制氢的热力学研究[J].工程热物理学报,2018,39(11):2366-2371.
- [4] 黄媛媛,巢磊,李工,丁嘉,郭剑桥.Cu-ZrO₂-CeO₂/γ-Al₂O₃催化甲醇水蒸汽重整制氢反应的性能[J].化工进展,2017,36(01):216-223.
- [5] 宪瑞.显著降低水制氢成本中国科学家研发新型高效析氢催化剂[J].营销界,2019(25):1.
- [6] 陈健,卜令兵.“碳中和”目标下分布式制氢技术优选[J].天然气工业,2022,42(4):180-186.