

烃类蒸汽转化制氢工艺发展综述

王建华 王昊 余汉涛 姜建波
(中国石化齐鲁分公司研究院 山东淄博 255400)

摘要: 对炼油化工行业主要氢气生产方法,特别是烃类蒸汽转化法的发展进行综述。针对传统制氢工艺、带有预转化的制氢工艺及近年来出现的多种新型烃类蒸汽转化工艺流程、特点和优势进行简述。

关键词: 烃类蒸汽转化 制氢 综述

中图分类号: TQ116.28 文献标识码: A 文章编号: 1009-9859(2011)04-0339-07

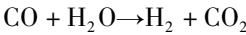
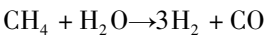
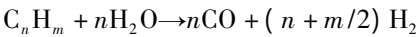
氢气用途非常广泛,氢气的重要性在现代工业中达到了惊人的程度。石油化工、精细化工、冶金工业、医药工业、陶瓷工业、食品工业、电力工业、原子能工业等领域均需氢气。

氢气生产方法在第二次世界大战前已为人熟知,但氢气大规模应用较晚。水电解法制氢已有200多年历史^[1]。1915年天然气蒸汽转化在试验室取得成功,1928年美国标准油公司实现工业化^[2]。德国在1933年发展费-托合成^[3],利用煤制取石油。二战后,天然气蒸汽转化、原油或石脑油蒸汽转化制氢等方法取代了煤制氢。20世纪50年代英国ICI公司开发了轻油蒸汽转化,1959年实现工业化^[2]。20世纪80年代后,随着甲醇、合成氨工业的发展,甲醇、液氨易得且价格低廉,从而出现了甲醇分解制氢、氨分解制氢技术。此外,太阳能、生物能、核能制氢、硫化氢制氢等新技术尚处于研究开发阶段^[4]。炼厂各种富氢气体通过PSA(变压吸附)^[5]、膜分离^[6]等方法净化分离制氢气。

目前工业上较大规模的制氢主要采用烃类蒸汽转化法和煤气化法制氢技术。烃类蒸汽转化法制氢是炼厂最佳的工艺路线,原料可以是天然气、各类炼厂气、石脑油、液化石油气。下面分述国内外主要烃类蒸汽转化法制氢工艺的发展。

1 烃类蒸汽转化原理^[7]

烃类蒸汽转化原理是烃类原料经过净化(主要是加氢脱硫、脱氮),与蒸汽一起进入列管式转化炉,在转化炉内催化剂作用下发生如下反应:



实际反应过程非常复杂,包括高级烃的均相热裂解、催化裂解、脱氢、加氢、结碳、消碳、氧化、变换、甲烷化等反应。

2 传统烃类蒸汽转化制氢工艺

抚顺石油设计院(中国石化集团洛阳石油化工工程公司——LPEC前身)自主设计的首套烃类转化制氢装置——大庆炼油厂制氢装置投产于20世纪60年代^[8-9]。经过几十年发展,自主设计、建造的制氢装置工艺可靠,开停车方便,生产安全、稳定,原料、燃料消耗和主要性能指标已接近或达到世界先进水平,单套装置的最大规模达60 000 m³/h^[9]。

转化工艺采用的转化炉有顶烧式、侧烧式、底烧式、阶梯式、顶-侧烧式等,目前国内外应用最多的是顶烧式或侧烧式。拥有顶烧炉技术的有:Foster Wheeler、Linde、LPEC、SEI、Technip等;拥有侧烧炉技术的有Haldor Topsøe、LPEC等。两种炉型在转化炉结构、燃烧器数量、转化炉大小、传热方式、转化反应热量要求、热强度及管壁温度分布、炉管使用寿命、操作、工况适应性等方面存在区别。

收稿日期: 2011-08-01; 修回日期: 2011-09-01。

作者简介: 王建华,男,高级工程师。1989年毕业于西北大学化工系基本有机化工专业,现在中国石化齐鲁分公司研究院主要从事催化剂研究及科研管理工作。电话: 0533-7589587; E-mail: wangjh.qlsh@sinopec.com。

按照氢气净化方式的不同,可划分为化学净化法(脱碳甲烷化流程)和烃类蒸汽转化(变压吸附流程)。

早期建设的制氢装置均采用传统工艺流程。图 1 为传统的顶烧炉化学净化法流程,图 2 为传统的顶烧炉变压吸附流程^[10]。

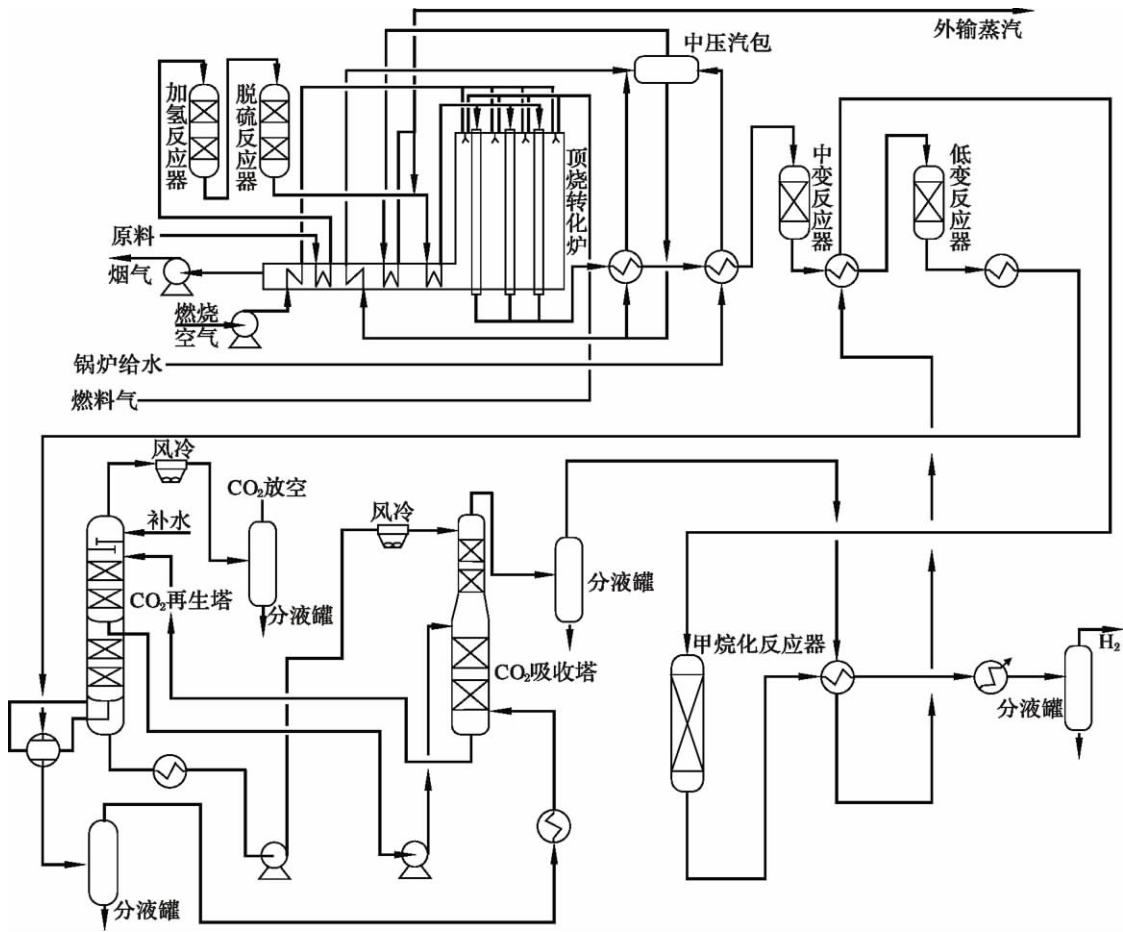


图 1 常规顶烧炉化学净化法流程示意

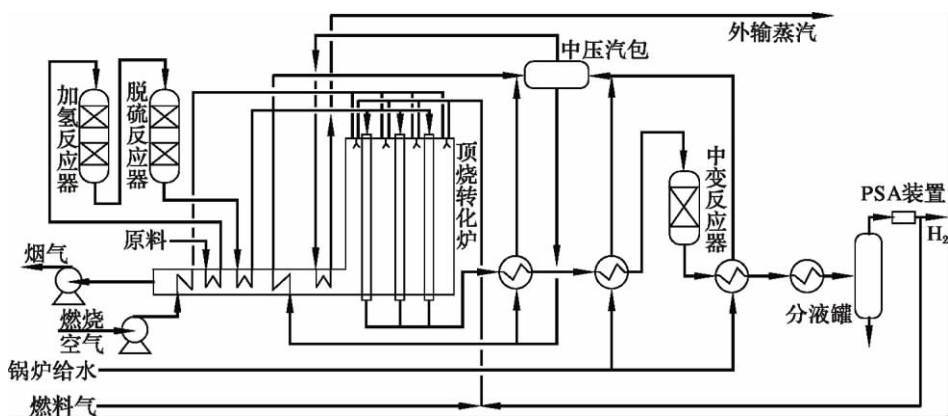


图 2 常规顶烧炉变压吸附流程示意

工业化 PSA 净化工艺^[5]由美国联合碳化物公司(UCC) 在 20 世纪 60 年代实现。从 20 世纪

80年代初期开始,随着CaX和LiX等高吸附分离性能的沸石分子筛的相继开发利用和工艺流程的改进,国外以Foster Wheeler、Haldor Topsøe、Technip等为代表的专利商,而且其设计制氢规模从 $1\,000\text{ m}^3/\text{h}$ 到 $230\,000\text{ m}^3/\text{h}$,几乎都采用PSA技术(除个别对二氧化碳有需求的企业还在使用化学净化法)。

国内20世纪90年代后期的新建制氢装置,也无一例外地采用PSA工艺。PSA完全取代化学净化法的主要原因^[11-13]:①随着仪表自动化程度的大大提高,特别是计算机技术的广泛应用,使程序控制变得简单易行;②程控阀门和吸附剂的改进,使得氢气的回收率大大提高;③与化学净化法相比,PSA一个最大的特点是流程简单、三废排量大幅度减少、设备无碱腐蚀威胁,使装置能长周期运转,供氢的可靠性增加,相应操作及维护更加容易,管理更加方便。

3 烃类预转化制氢工艺

预转化工艺最早由英国煤气公司(British-Gas)在20世纪50年代开发,1964年工业化,主要用于以石脑油生产天然气,使用负荷低,操作是季节性的或间歇的^[14]。20世纪80年代,ICI Katalco提出了制氢装置应用预转化技术,国内首套采用预转化工艺的是上海金山石化总厂的制氢装置,引进Lurgi公司的预转化技术,1986年投产。Haldor Topsøe公司于1991年首先将预转化技术应用于Kemira B V公司合成氨装置^[15-16]。

预转化反应是指制氢的原料(从天然气、液化石油气到轻石脑油)在绝热固定床反应器中,较低温度下,利用原料和蒸汽所带来的热量实现反应,把原料中的烃类转化成富含 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 和水蒸气的混合物^[17]。

图3为带有预转化反应器的典型装置流程图。

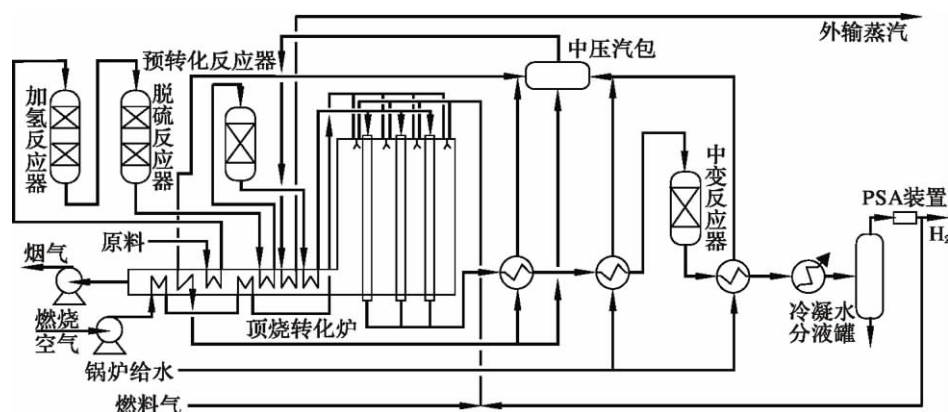


图3 预转化与顶烧转化炉组合典型流程示意

预转化技术具有以下优点^[17-20]:

(1) 采用预转化后,出预转化的气体组成主要为 CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 、 H_2O ,几乎没有 C_2 以上的高级烃,这样的气体进入转化炉,降低了转化炉操作的苛刻度,可以降低转化水/碳比,并优化蒸汽平衡,且使转化催化剂对水/碳比和原料组成变化的敏感性降低,从而使装置对原料的适应性增强。同时,预转化催化剂对原料中的硫、氯有脱除作用,极大地延长了转化催化剂和变换催化剂的使用寿命。

(2) 预转化工艺气在进入转化炉之前,可利用转化炉对流段高温烟气的热量,把预转化气预热到 $600\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$,有利于减少燃料的消耗。

(3) 由于转化原料的组成单一,可提高转化炉的负荷,从而使转化炉管根数减少,可降低转化炉投资和占地。

(4) 由于预转化气不含 C_2 以上的高级烃,提高了制氢装置操作的安全性,从而优化了整套制氢装置的操作性能,降低了氢气生产成本,节能降耗,提高了制氢装置的整体效益;适应新型节能制氢装置的建设和老制氢装置扩产 $10\%\sim 50\%$ 的技术改造。

4 新型烃类蒸汽转化制氢工艺

烃类蒸汽转化工段是整个制氢过程的核心,多年来制氢装置的节能改造、设计水平和操作水

平的提高大多体现在转化工段上。新型烃类蒸汽转化工艺主要有: 对流式转化工艺(HTCR)、自热式转化工艺(ATR)、二段转化工艺、自热—换热转化工艺等。

4.1 对流式转化工艺

Haldor Topsøe 公司的对流式转化工艺采用全新理念, 将常规转化炉的辐射段、火嘴和废热回收段置于一体, 结构紧凑, 如 10 000 m³/h 对流式转化炉直径约 2 m, 高约 20 m; 强化了蒸汽转化反应的热量传递, 避免了常规转化炉过剩的热量(副产大量蒸汽), 在蒸汽和燃料方面能够自我平衡, 所有废热包括变换工段的热量都用来产蒸汽, 所产蒸汽只作为工艺蒸汽。装置操作灵活, 安装快速, 高度的自控实现自动开、停车, 可做成可移动设备, 从一个现场运到另一个现场, 比常规转化炉投资低。适合规模在 5 000 ~ 30 000 m³/h 的装置^[21-23]。图 4 为 HTCR 转化制氢装置的典型流程, 图 5 为双 HTCR 转化制氢装置的典型流程。

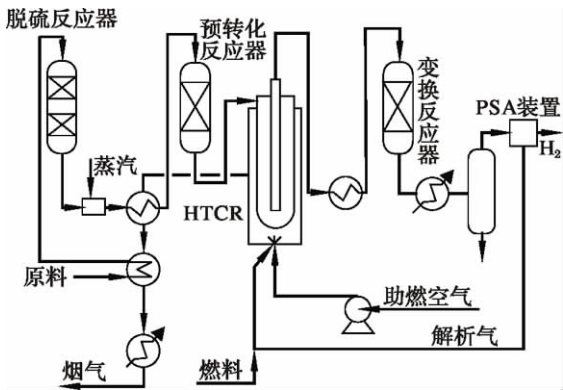


图 4 HTCR 转化制氢装置典型流程示意

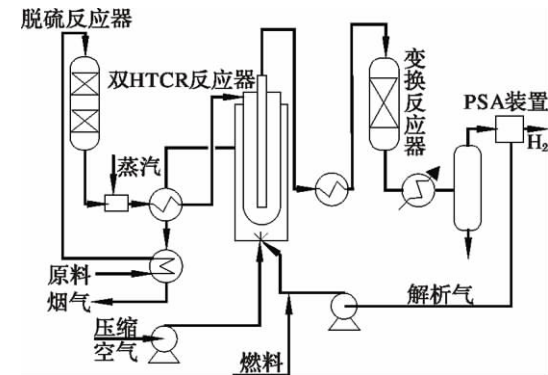


图 5 双 HTCR 转化制氢装置典型流程示意

HTER^[24] 是 Haldor Topsøe 公司对流式转化工艺的另外一个方案, 采用最小规模的附加反应器, 可增加 10% ~ 30% 装置产能, 改造费用约为新建装置的 60%, 3 ~ 6 周即可完成改造, 允许 10 台以上反应器并联。图 6 为改造示意, 图 7 为预转化、转化、HTER 转化组合典型流程。

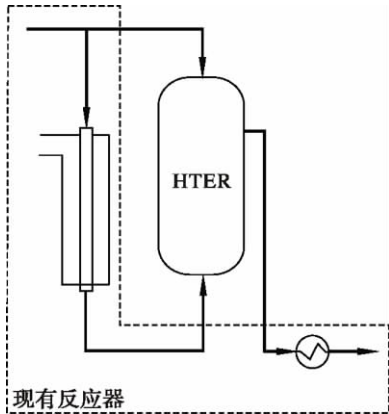


图 6 HTER 反应器与现有反应器并联

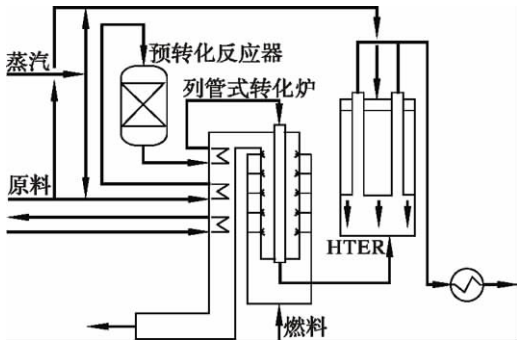


图 7 预转化、转化、HTER 转化组合典型流程示意

4.2 自热式转化工艺

Haldor Topsøe 公司的自热式转化(Oxygen - fired Autothermal Reformer, 缩写 ATR), 取消了常规的转化炉, 完全依靠原料和氧气燃烧产生高温气体为烃类蒸汽转化提供热量。由于没有列管式转化炉, 可避免大型转化炉的工程问题, 减少了土地和投资, 适合制氢规模在 100 000 m³/h 以上且有廉价氧气的企业^[25]。

原料烃直接或经过预转化后和氧气发生部分氧化反应, 然后与蒸汽在镍基催化剂床层发生烃类蒸汽转化反应, 对于类似天然气或预转化后的原料, 水/碳比可达到 0.6 或更低^[25-26]。产物气体是变换和甲烷化反应的平衡结果, 不含高级烃。

图 8 为自热式转化反应器^[26]。

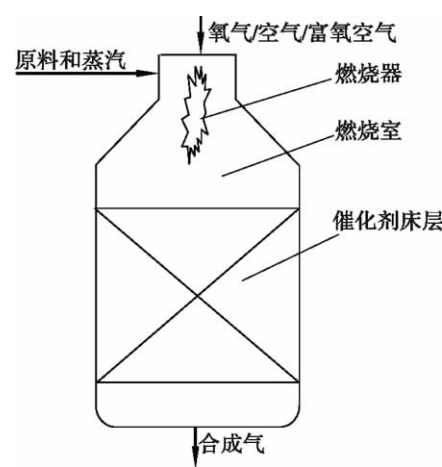


图 8 自热式转化反应器示意

4.3 二段转化工艺^[27]

二段转化工艺类似 C. F. Braun 公司开发的 Braun 工艺,但不包括 Braun 工艺后续的 Braun 净化和氨合成工段。整个转化反应分成两个阶段:第一阶段在常规转化炉进行,转化炉出口温度在 700 ℃ 左右,完成整个转化的 35%;第二阶段在氧气燃烧二段炉进行,类似自热式转化工艺,可配入空气、富氧、纯氧^[28-29]。

二段转化工艺可通过调整一段转化出口温度和二段氧气量,调整两段转化的产物比例。在天然气制甲醇厂,还通过在转化入口补充二氧化碳,调整产物气体中的氢、一氧化碳比例^[28-30]。二段转化大大降低了一段转化炉的尺寸,适合于制氢规模大的装置。图 9 是以天然气为原料的二段转化制氢工艺流程。

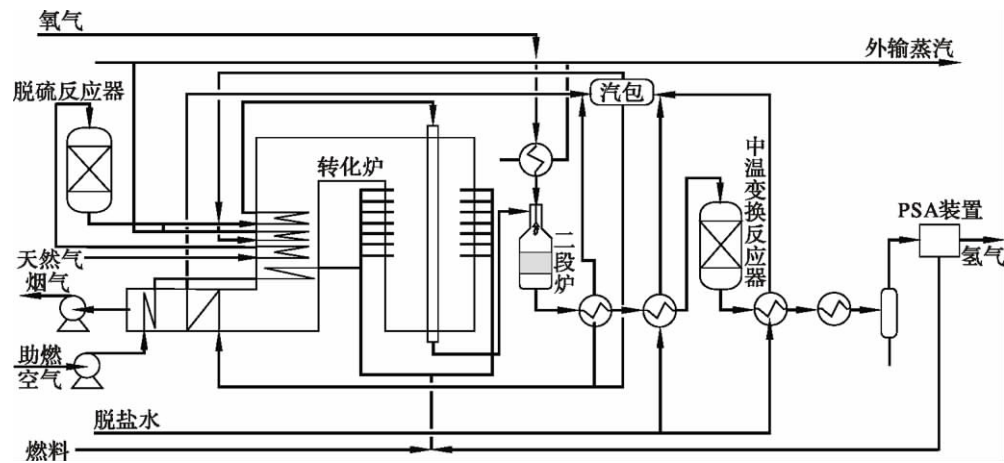


图 9 以天然气为原料的二段转化制氢工艺流程示意

4.4 自热—换热转化工艺^[31-32]

Synetix 公司开发的 2 种自热—换热转化工艺流程(见图 10,11),利用烃类与氧气在反应器中直接部分氧化(即自热转化)产生的高温气体为热源,推动换热转化反应器内的烃类蒸汽转化反应进行。简化了转化反应的供热方式,提高了总体热效率,具有显著的节能效果,适用于中小规模的制氢装置。

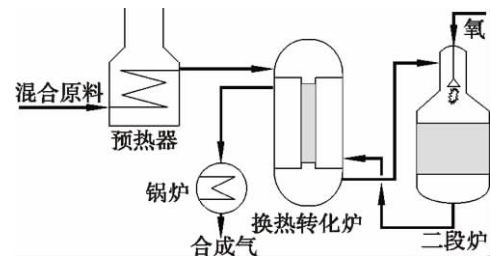


图 10 自热—换热转化串联流程示意

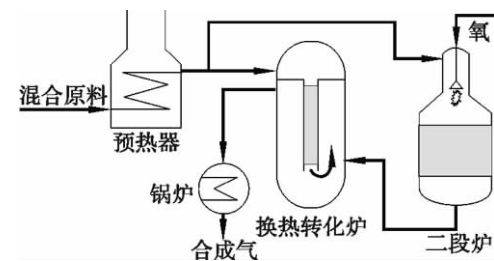


图 11 自热—换热转化并联流程示意

自热—换热转化的串联流程与并联流程有根本的区别:串联流程所有原料气经过自热转化反应器的高温转化后,甲烷转化率高,工艺气中甲烷含量低;并联流程有部分原料在换热转化反应器较低温度下完成部分甲烷的转化,残余甲烷含量高,甲烷转化率低。

5 结语

目前,国外烃类蒸汽转化装置向着大型化方向发展,新建装置规模在 80 000 m³/h 以上,普遍采用预转化+顶烧炉(或侧烧炉)节能型工艺,采用 PSA 净化工艺。烃类蒸汽转化原料轻质化,以天然气为主,补充加氢干气。

国内绝大多数炼化企业的氢气需求来源于烃类蒸汽转化法,只有少数大型炼化企业使用了煤制氢。烃类蒸汽转化制氢装置的设计及配套催化剂已全部实现国产化。国内炼化企业一般采用阶段性建设,逐步配套建设有多套烃类蒸汽转化装置,单套装置的规模小,以 5 000~40 000 m³/h 的顶烧炉为主,采用 PSA 净化工艺,为节省投资而不采用预转化节能型工艺。使用的原料来源复杂,以加氢干气、催化干气、焦化干气、液化气等各种炼厂气为主,补充少量天然气或拔头油、抽余油、轻石脑油等油品,杂质含量高、组成变化大。

烃类资源的有限性和不可再生性以及环保法规的日益严格,极大促进了加氢工艺的技术发展,全加氢型炼油工艺应用日趋普遍。氢气作为加氢过程必不可少的原料,需求量越来越大,带动了制氢装置的大规模建设和工艺技术进步。因此,要不断开发并应用先进的制氢工艺,性能更加优良、适用的催化剂,装置大型化,尽可能使用廉价原料,以降低加氢过程的生产成本,节约资源。

参考文献

- [1] 朱同清,朱宇. 水电解制氢的现状和发展趋势 [OL]. (2011-09-03) [2011-10-28]. <http://www.cnzqsb.com/vThesis/ViewThesis.asp?DocID=20110903206712>.
- [2] 互动百科 [OL]. (2006-05-03) [2011-10-28]. http://www.hudong.com/wiki/%E5%90%88%E6%88%90%E6%B0%94&prd=button_doc_jinru.
- [3] 维基百科 [OL]. (2009-09-27) [2011-10-28]. <http://zh.wikipedia.org/wiki/%E8%B4%B9%E6%89%98%E5%90%88%E6%88%90>.
- [4] 毛宗强. 氢能知识讲座(2): 氢从哪里来? [J]. 太阳能, 2007(2): 20-22.
- [5] 互动百科 [OL]. (2006-10-14) [2011-10-28]. http://www.hudong.com/wiki/%E5%8F%98%E5%8E%8B%E5%90%B8%E9%99%84&prd=button_doc_jinru.
- [6] 互动百科 [OL]. (2006-06-22) [2011-10-28]. http://www.hudong.com/wiki/%E8%86%9C%E5%88%86%E7%A6%BB&prd=button_doc_jinru#7.
- [7] 氢气制造法—丹麦托普索(Haldor Topsøe)法 [J]. (日)石油学会志, 1972, 15(1): 21-25.
- [8] 中国石化集团洛阳石油化工工程公司 [OL]. (2011-1-13) [2011-10-28]. <http://lyshihua.ppb.cc/archives/2011/140244.html>.
- [9] 姚稷天. 炼油厂制氢转化炉的设计 [J]. 炼油设计, 2001, 31(10): 13-17.
- [10] 上海华西化工科技有限公司. 制氢培训课件 [OL]. (2010-12-17) [2011-10-28]. <http://wenku.baidu.com/view/fadc261d59eef8c75fbfb3c5.html>.
- [11] 董世达. 制氢装置节能潜力探讨 [J]. 炼油设计, 1984, 14(6): 1-4.
- [12] 阎观亮, 董世达. 蒸汽转化制氢原料的选择 [J]. 炼油设计, 1989, 19(6): 1-3.
- [13] 李群柱. 降低氢气生产成本的途径浅析 [J]. 炼油设计, 1993, 23(4): 61-65.
- [14] Roeger III, Anton. Substitute Natural Gas from Liquid Hydrocarbons. 52nd annual NGPA Convention, March, 1973.
- [15] 石油炼制协会. 炼油——石化技术发展的新方向 2 [C]. 美国: 1993 年石油炼制协会年会论文综述.
- [16] Air Products and Chemicals Inc. Process and apparatus for the production of hydrogen by steam reforming of hydrocarbon: US 6103143 [P]. 2000-08-15.
- [17] Haldor Topsøe. Pre-reforming Catalysts [OL]. [2011-09-27]. http://www.topsoe.com/business_areas/hydrogen/~media/PDF%20files/Pre-reforming/Topsoe_%20prereforming%20_cat_%20brochure.ashx.
- [18] Haldor Topsøe. Pre-reforming catalysts AR-301 [OL]. [2011-09-27]. http://www.topsoe.com/business_areas/hydrogen/~media/PDF%20files/Prereforming/Topsoe_prereforming_ar_301.ashx.
- [19] Haldor Topsøe. Pre-reforming catalysts AR-401 [OL]. [2011-09-27]. http://www.topsoe.com/business_areas/hydrogen/~media/PDF%20files/Prereforming/Topsoe_prereforming_cat_ar_401.ashx.
- [20] Haldor Topsøe. Pre-reforming catalysts RKNR [OL]. [2011-09-27]. http://www.topsoe.com/business_areas/hydrogen/~media/PDF%20files/Prereforming/Topsoe_prereforming_cat_rknr.ashx.
- [21] Jack Heseler Carstensen. A case story: 18 months from engineering to operation - BorsodChem MCHZ, Czech Republic [OL]. [2011-09-27]. http://www.topsoe.com/business_areas/hydrogen/~

- media/PDF% 20files/Heat _ exchange _ reforming/Topsoe_HTCR_BorsodChem. ashx.
- [22] Kim H. Anderson. Hydrogen Agenda [OL]. [2011 - 09 - 27]. http://www.topsoe.com/business_areas/hydrogen/~ /media/PDF% 20files/Heat _ exchange _ reforming/Topsoe_HTCR_hydrogen_agenda. ashx.
- [23] Haldor Topsøe. Topsøe HTCR Compact Hydrogen Units [OL]. [2011 - 09 - 27]. http://www.topsoe.com/business _ areas/hydrogen/~ /media/PDF% 20files/Hydrogen/topsoe_HTCR_may_2009. ashx.
- [24] Haldor Topsøe. HTER -Haldor Topsøe Exchange Reformer [OL]. [2011 - 09 - 27]. http://www.topsoe.com/business _ areas/hydrogen/~ /media/PDF% 20files/Hydrogen/hter_leaflet_topsoe. ashx.
- [25] Haldor Topsøe. Synthesis gas technology [OL]. [2011 - 09 - 27]. http://www.topsoe.com/business_areas/hydrogen/~ /media/PDF% 20files/Heat _ exchange _ reforming/Topsoe_synthesis_gas_technology. ashx.
- [26] Pina J and Borio D O. Modeling and Simulation of an Autothermal Reformer [J]. Latin American Applied Research ,2006 ,36: 289 - 294.
- [27] Johnson Matthey. 天然气为原料 [OL]. [2011 - 10 - 28]. www.jmcatlysts.cn/syngas - catalystproducts - ammonia - fromgas. htm.
- [28] 牛春德,种道文,程玉春,等. Z412W/Z413W 催化剂用于布朗型节能工艺的试验 [J]. 齐鲁石油化工 ,1999 ,27(2): 95 - 99.
- [29] 顾志诚. 布朗工艺的发展及在中国的现状 [J]. 大氮肥 ,1998 ,21(5): 354 - 360.
- [30] 种道文,牛春德,王昊,等. 甲烷 - 二氧化碳 - 水蒸汽转化制甲醇合成气催化剂 Z412W/Z413W 的工业应用 [J]. 现代化工 ,2004 ,24(9): 51 - 54.
- [31] 陈廷花. 烃类蒸汽转化技术及其发展 [J]. 河北化工 ,1998(4): 39 - 41.
- [32] Christensen T S and Primdahl IL. Improve syngas production using autothermal reforming [J]. Hydrocarbon Processing ,1994(3): 39 - 46.

DEVELOPMENT REVIEW OF HYDROCARBON STEAM REFORMING PROCESS FOR HYDROGEN PRODUCTION

Wang Jianhua , Wang Hao , Yu Hantao , Jiang Jianbo

(Research Institute of Qilu Branch Co. , SINOPEC , Zibo Shandong 255400)

Abstract: This paper reviewed the development of hydrogen production methods , especially the method of hydrocarbon steam reforming , used in oil refining and chemical industry. It also briefly described the characteristics and advantages of traditional hydrogen production process , hydrogen production process with pre - reforming , and some new types of hydrocarbon steam reforming process developed in recent years.

Key words: hydrocarbon steam reforming ; hydrogen production; review

(上接第 309 页)

Abstract: The linear programming model of production planning was developed according to the production situation , its corresponding data and the input - output analysis of Qilu Chlor - alkali plant. Meanwhile , the production plan was solved by means of Excel software. Comparative result of the optimized model and the original plan by empirical methods showed that the new plan could lead to significant economic benefit and was much operable.

Key words: production plan; linear programming model; benefit , analysis

消除环氧乙烷增产“瓶颈”

11月3日 扬子石化重大科研项目——乙二醇催化加氢工业化试验装置成功开车。装置投用以来,系统脱醛效果好,乙二醇产品中的UV值优于优级品指标,解决了扬子石化乙二醇产品质量控制的难题,消除了环氧乙烷的增产“瓶颈”。

该项目的投用,标志着中国石化成为世界首家成功将催化加氢技术应用于乙二醇工业生产的企业。催化加氢技术的成功应用,为国内乙二醇、环氧乙烷的工业生产以及改造扩能提供了技术支撑,同时也为下游聚酯企业产品质量的提升创造了有利条件。目前,该技术已申请国家专利。(吴翠红摘编)