

# 烃类和固体制氢原料及制氢工艺调研报告

中石化齐鲁分公司研究院 尹长学 牛春德 程玉春 郝树仁

1. 前言
2. 烃类制氢原料
  - 2.1 制氢原料种类
  - 2.2 烃类制氢原料的分类及技术要求
    - 2.2.1 天然气及油田伴生气
    - 2.2.2 炼厂气
    - 2.2.3 液化石油气 (LPG)
    - 2.2.4 石脑油
    - 2.2.5 烃类蒸汽转化制氢原料的技术要求
    - 2.2.6 根据原料特点, 选择适宜的转化催化剂
    - 2.2.7 我国烃类制氢原料现状
3. 烃类蒸汽转化制氢工艺
  - 3.1 传统工艺
  - 3.2 拥有 PSA 的制氢工艺
  - 3.3 拥有烃类预转化的制氢工艺
  - 3.4 顶烧炉和侧烧炉的特点比较
  - 3.5 新型烃类蒸汽转化制氢工艺
  - 3.6 国外制氢工艺技术的发展特点
  - 3.7 国内制氢技术的概况
  - 3.8 重质油部分氧化法制氢工艺
    - 3.8.1 工艺流程组成
    - 3.8.2 各种工艺流程特点
    - 3.8.3 几种主要流程介绍
4. 煤或焦炭为原料的水煤气化法制合成气
  - 4.1 固定床(移动床)
  - 4.2 流化床(沸腾床)
  - 4.3 气流床(夹带床)
  - 4.4 Texaco 水煤浆加压气化工工艺
  - 4.5 Shell 气流床粉煤加压气化工工艺
  - 4.6 灰熔聚流化床气化工工艺
5. 烃类蒸汽转化制氢催化剂
  - 5.1 原料精制催化剂
  - 5.2 烃类蒸汽转化催化剂
  - 5.3 CO 变换催化剂
  - 5.4 甲烷化催化剂
  - 5.5 变压吸附剂
6. 结束语

## 1. 前言

随着石油炼制、石油化工、精细化工等行业的发展，工业氢气的需求量不断增大。尤其是在当前国际原油价格大幅走高、环保法规日益严格的背景之下，要求最大限度地提高轻质油品收率，降低炼油生产成本；同时满足高标准清洁燃料生产的需要。这些都离不开油品的加氢处理，因此加氢工艺已成为新世纪炼油工业的核心技术，从而极大地促进了炼油行业对氢气需求的增长。各炼油厂纷纷新建或扩建制氢装置，以满足油品加工对氢气的需求。

工业氢气的来源主要有二：一是烃类原料  $C_nH_m$  中的氢；二是水中的氢。

以水为原料制氢只能采用电解水法。由于电解水法制氢耗电量大，生产成本低，对于大规模制氢不适用，只是在氢气用量小、纯度较高、生产高附加值产品的企业使用。对于大量耗氢的炼油化工行业没有市场。

用水与其它原料结合的制氢方法则有很多种，根据不同的原料又有许多相应的工艺技术。这类方法基本上可以分为三类：（1）以煤或焦炭为原料的水煤气化法或部分氧化法（POX）；（2）以重油或渣油为原料的部分氧化法；（3）以各种液态烃或气态烃为原料的水蒸汽转化法。前面两种方法一般不以生产工业氢气为目的，多用来生产各类合成气而伴生氢气。第（3）种方法即以各种液态烃或气态烃为原料的水蒸汽转化法是制取工业氢气应用最广泛的方法。目前，我国炼化行业以烃类为原料采用蒸汽转化工艺的制氢装置的生产规模已超过 100 万  $m^3/h$ ，并且正在以较快速度增长。

此外，以甲醇为原料的蒸汽转化法、以液氨为原料的氨裂解法也可以用来制氢；但甲醇和氨均是经过合成气生产的，再用其作为制氢原料，生产运行成本较高，不适用于大型制氢装置。

目前，国内外大规模的工业制氢主要采用烃类蒸汽转化法，国内所用的烃类原料又以  $C_2$  以上烃类为主，以天然气或油田伴生气为原料的制氢装置所生产的氢气占氢气生产总量的不足 10%。

之所以多采用烃类蒸汽转化法制氢，主要有以下几方面的原因：

（1）制氢装置多建于炼油厂、石油化工厂，烃类原料来源有保证，即使原料不足，石脑油、液化气等原料等也便于运输和贮存。

（2）烃类转化工艺相对于煤气化法、重油、渣油部分氧化工艺投资少，占地小，对环境造成的污染少，并且操作方便。

（3）以天然气或油田伴生气为原料的制氢虽然比较经济，但对于大多数炼化企业来讲，缺少资源。

（4）从炼油厂富氢气体中回收氢气，虽然成本低，但回收量远远不能满足工业用氢的需求量。因此，还需要有专门的制氢装置来满足要求。

正是由于上述原因，才使得以烃类为原料的蒸汽转化制氢工艺得到最为广泛的应用并正以较快的速度发展。

在烃类蒸汽转化制氢规模逐年增大的同时，所用烃类原料的种类也在逐步发生变化。这是由于早期制氢普遍采用的石脑油资源日趋紧张，价格快速上涨，使氢气生产成本居高不下。为了解决这一问题，越来越多的制氢装置开始以各种炼厂气（包括加氢干气、催化干气、焦化干气等）、液化石油气（LPG）、轻石脑油（一般是加氢裂化装置的轻石脑油）等为原料制取工业氢气。导致制氢原料呈现日趋多样化。与此相适应的传统烃类蒸汽转化制氢工艺也有了较大的发展和变化。此外，制氢装置节能扩产，延长开工周期的要求也极大地促进了新的制氢工艺不断出现。比如，以富含烯烃的炼厂气为原料时，需要对原料进行彻底的烯烃饱和处理和脱毒净化，以满足转化炉进料要求；将烃类蒸汽转化制富甲烷气技术引入制氢装置，提高制氢装置的产能，优化转化工艺条件，稳定装置操作，节能降耗；普遍采用变压吸附气体分离技术，提高氢气纯度等。

我国自 20 世纪 60 年代开发成功了烃类蒸汽转化制氢技术，并在大庆炼油厂建设成功第一套以天然气为原料的制氢装置以后，相继在齐鲁、抚顺、茂名、南京、荆门等众多炼油厂建设起以石脑油为原料的大型制氢装置。受地域和原料的限制，后来建设的装置均以石脑油、液化气、轻烃馏份、

炼厂气为原料。装置规模也从原来单套制氢能力 0.5~2 万 Nm<sup>3</sup>/h, 扩大到单套 4~6 万 Nm<sup>3</sup>/h, 今后新建制氢装置的单套规模将超过 10 万 Nm<sup>3</sup>/h。工艺的先进性、可靠性不断提高, 节能效果越来越好。PSA 等多项先进的工艺技术得到很好的应用, 原料范围得以拓宽, 新型催化剂得到很好应用, 并发挥了良好的作用。

目前, 我国的烃类蒸汽转化制氢技术, 在采用的工艺技术、原料和应用的催化剂等方面, 均具有鲜明的中国特色, 我国在制氢装置的工程设计、配套催化剂国产化以及装置的运行操作方面均达到了很高的水平, 为我国的石油炼制、石油化工、精细化工的迅速发展做出了突出的贡献。

## 2. 烃类制氢原料

### 2.1 制氢原料种类

用来做制氢的原料除了水以外, 主要有有以下几类:

- (1) 以煤(包括块煤、粉煤、水煤浆等)、焦炭、石油焦等为代表的固体原料;
- (2) 以天然气、炼厂气、油田伴生气、液化气、石脑油等为代表的轻质烃类原料;
- (3) 以重油、渣油、沥青等为代表的重质烃类原料;
- (4) 醇类(主要是甲醇、乙醇)和氨。

此外, 乙烯装置在裂解过程副产氢气, 氯碱生产过程也副产氢气, 20 万吨/年烧碱装置每年的理论副产氢气量为 5000t, 仅相当于 3000Nm<sup>3</sup>/h 制氢装置的产氢能力。由于这部分氢气量较小, 又不是专门的制氢工艺, 不在本文的讨论范围。

其中(1)所述的固体原料和(3)中的重质烃类原料广泛用来生产氨合成气、甲醇合成气。随着原油价格的大幅升高, 以重油、渣油等为原料生产合成氨的装置目前也基本处于停工状态, 或改造为以天然气或煤为原料, 如国内的宁夏化肥厂、乌鲁木齐石化化肥厂, 均改以天然气为原料。国内炼油厂尚没有以天然气为原料的制氢装置。目前, 巴陵分公司氮肥厂“油改煤”改造完成后, 将生产部分氢气, 供加氢装置使用。齐鲁分公司的“煤代油”项目开工后, 也将为炼油厂供氢。

以醇类和氨为原料在小型制氢装置时有应用, 特别是以甲醇为原料通过蒸汽转化法制氢的装置在国内化工行业应用较广, 但生产规模一般在 2000Nm<sup>3</sup>/h 以下。近几年以来, 由于甲醇价格显著升高, 其经济性越来越受到质疑。有的厂家已弃用原有的甲醇蒸汽转化制氢装置, 而新建烃类蒸汽转化制氢装置。因此, 此类原料的制氢技术也不在本文的讨论范围。

由此可以明确, 本文讨论的制氢原料主要是指从天然气、炼厂气到干点小于 210℃、芳烃含量低于 20% (m/m) 的石脑油等烃类原料。固体原料只作概略介绍。

### 2.2 烃类制氢原料的分类及技术要求

能够用来通过蒸汽转化工艺制氢的烃类原料主要有天然气、油田伴生气、各种炼厂气、LPG、石脑油等, 其中石脑油包括炼厂的一次加工油, 如: 常顶油、拨头油、直馏轻油等, 也包括重整抽余油、高压加氢轻石脑油等二次加工油。下面分别介绍。

#### 2.2.1 天然气及油田伴生气

表 1 是天然气和油田气的代表性组成<sup>[1,2]</sup>。

从表 1 的数据可以看出, 天然气与油田气的最大区别在于, 天然气的烃类组分以甲烷为主, C<sub>2</sub> 以上烃类含量一般不大于 1% (v/v), 而油田气中 C<sub>2</sub> 以上组分的含量较高, 有时高达 10% (v/v) 以上。

天然气与油田气是蒸汽转化制氢的优质原料, 对于有天然气或油田气资源的厂家, 应作为制氢原料的首选。根据制氢原料选择的技术经济原则, 应尽量选择 H/C 高的轻质烃做原料, 以降低氢气成本, 提高产氢量。天然气(主要成份是甲烷), 甲烷的 H/C 是所有烃类中最高的, 又是分子最小的烃类。因此, 天然气是理论产氢量最高的烃类原料。表 2 是烃类原料氢碳比与理论产氢量的关系。

表1 典型的天然气和油田气组成(%, v/v)

组分	天然气	四川天然气	油田气	胜利油田气
CH <sub>4</sub>	97.12	96.12	83.01	84.01
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.65	0.53	6.74	2.35
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.09	0.06	3.25	1.06
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	0.03	2.79	0.24
C <sub>5</sub> +	-	-	-	0.03
H <sub>2</sub>	0.06	-	-	8.7
N <sub>2</sub>	1.53	1.44	3.385	1.8
CO	0.03	-	-	-
CO <sub>2</sub>	0.41	1.75	0.825	1.81
Ar	0.11	0.07	-	-
合计	100	100	100	100

表2 氢碳比与理论产氢量的关系

H/C 值	理论产氢量(Nm <sup>3</sup> /kg. 原料)
2	4.80
2.2	4.89
2.4	4.98
2.6	5.06
2.8	5.15
3.0	5.23
3.2	5.31
3.4	5.38
3.6	5.46
3.8	5.53
4.0	5.60

同时,天然气又是目前较为廉价的烃类原料。一般情况下,使用石脑油为原料比使用天然气等气态烃为原料,原料成本提高 50%以上。此外,天然气中硫化物形态相对简单,硫含量一般也较低,原料的脱毒净化处理成本较低。所以说天然气是烃类蒸汽转化制氢的首选原料。

具体到我国的现状,以天然气或油田气为原料的制氢装置很少,目前只有北京燕山石化、新疆独山子炼油厂等几套装置使用天然气原料,制氢能力占总制氢能力的比重不足 10%,其中燕山石化制氢装置由于天然气来源得不到保证,正在改换为炼厂气、液化气和石脑油为原料。造成这种局面的主要原因是:(1)我国的大型炼化企业多数分布在东部天然气资源缺乏地区,没有可以利用的天然气原料;(2)天然气或油田气为气体,远距离只能靠管道输送,由于民用量的加大,工业用天然气得不到保证;(3)各炼油企业有较为丰富的轻石脑油、LPG、炼厂气等资源,且供应稳定,有保障。因此,多数炼化企业选择以石脑油或炼厂气为制氢原料,尤其是越来越广泛地选用廉价的炼厂气作为制氢原料。

近年来,随着我国在新疆、青海、陕北等地相继发现大的天然气田,使得国内天然气制氢也有了较多的资源,西部地区如塔河石化、兰州石化等开始用天然气作为制氢原料。

油田气是在原油开采过程中副产的气态烃类,其组成中有较多的 C<sub>2</sub>以上组分,这是与天然气最大的区别。但对多数炼油企业来讲,油田气资源也是难以获得的,且供应随季节不同有较大变化,因此,其应用也受到较大制约。比如辽河油田石化厂制氢装置原设计以辽河油田的伴生气为原料,开工后由于油田气的供应不稳定,2004 年改造为以催化干气为原料。

综合上述情况,我们认为,天然气和油田气是蒸汽转化制氢的优质原料,但目前要在制氢行业

得到广泛应用还有相当大的困难，首选制氢原料还应以炼厂气和轻质烃为主。

## 2.2.2 炼厂气

炼厂气是指炼油厂各种油品加工过程中副产的气体，由于炼油加工手段较多，不同装置生产过程中副产的炼厂气组成也有很大差别。炼厂气中富含烃类，同时还含有一定量的氢气，有的炼厂气中氢气含量高达 50%以上，以前这些副产气体都被作为燃料烧掉。随着炼油加工技术的进步，特别是加氢工艺的迅速发展，各炼油厂对氢气的需求量越来越大，而传统的制氢原料石脑油的价格也大幅度升高，对降低炼油成本产生了很大压力，因此，越来越多的炼油厂开始使用炼厂气为原料，以替代价格日益高涨的石脑油。由于炼厂气的来源复杂，组成千差万别，要作为制氢原料还需要进行不同的处理。特别是有的炼厂气，如催化干气、焦化干气含有大量的烯烃，同时硫化物的含量较高，形态也较为复杂，因此在用作制氢原料前要进行充分的烯烃加氢饱和处理和脱毒净化处理。

对于富含氢气的炼厂气，通过物理的方法回收其中的氢日益受到重视，以美国和西欧为例，有近 100 万 Nm<sup>3</sup>/h 的氢气来自于炼厂副产气的提浓，其中 PSA 法占 43%，深冷分离法占 33%，膜分离法 21%，其余为 3%<sup>[3]</sup>。同时，经过物理方法提取其中的氢气后，炼厂气中的烃类组分得到富集，可以作为烃类蒸汽转化制氢的原料。这对于提高制氢装置生产能力、降低消耗都十分有利。

### (1) 焦化干气

焦化干气是延迟焦化装置生产过程中产生的副产气体组分。焦化干气中的烯烃含量一般在 7% (v/v) 以下，随着炼厂干气加氢处理工艺技术的发展，可以通过绝热加氢技术，将焦化干气中的烯烃完全加氢饱和，同时完成其中有机硫化物的加氢转化。焦化干气经过气体脱硫后，其中的总硫含量一般降到 200mg/m<sup>3</sup> 以下，经过这样的处理之后，焦化干气就成为转化制氢装置的优质原料。表 3 是近年来开工的制氢装置所用焦化干气的组成。

表 3 代表性的焦化干气组成，% (v/v)

组分	辽阳	镇海	京博	东营	指标范围
H <sub>2</sub>	21.82	12.29	27.64	20.59	10-30
CH <sub>4</sub>	51.25	51.05	44.28	52.60	40-55
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.27	2.03	4.30	2.47	<5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	16.56	19.12	15.36	19.52	15-20
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.26	1.58	2.11	0.93	<3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.74	2.4	3.92	2.42	<5
C <sub>4</sub> 烯烃	0.72	0.32	0.7	0.86	<1
C <sub>4</sub> 烷烃	0.28	0.13	1.21	1.45	<2
C <sub>5</sub> 以上	4.10	0	0.37	0.25	<5
总硫, mg/m <sup>3</sup>	110	45.6	58.8	160	
总烯烃	4.25	3.93	7.11	4.26	<10

近年来由于焦化装置的大量建设，以及焦化干气加氢处理技术的成熟，越来越多的装置选用焦化干气做为制氢原料。目前以焦化干气为原料的制氢装置已达 10 套以上。此外焦化干气做为部分原料的装置也越来越多。如天津分公司炼油厂、沧州分公司、辽阳石化炼油厂等。

对于焦化干气中烯烃含量小于 6% 的加氢处理一般直接采用绝热加氢预处理技术；对于烯烃含量高于 6% 的焦化干气的净化处理采用等温-绝热或变温-绝热组合加氢净化技术。焦化干气的绝热加氢工艺流程见图 1。

该技术通过使用低温高活性加氢催化剂，在绝热反应器中完成烯烃饱和，并完成有机硫化物的转化，生成的硫化氢再经氧化锌吸收，达到转化进料要求。根据原料气中的烯烃含量，绝热加氢反应器的入口温度一般控制 200℃~250℃左右，若烯烃含量高，控制较低的入口温度，以保证烯烃

加氢产生的温升在催化剂的正常使用温度范围内；若烯烃含量较低时，则适当提高加氢入口温度，保证加氢反应器出口温度达到后续氧化锌脱硫反应器的温度要求。

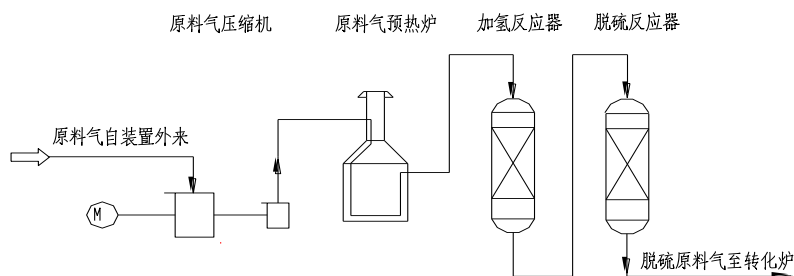


图1:绝热加氢工艺流程图

## (2) 催化干气

催化干气是炼油厂催化裂化装置生产过程中产生的副产气体。由于催化干气组成复杂，早期一般是作为炼油厂各种加热炉的燃料使用。近年来，随着炼厂气加氢处理工艺技术和低温高活性加氢催化剂的开发成功，催化干气经过彻底的烯烃加氢饱和后，也可作为制氢原料使用。随之出现了单独以催化干气为原料的制氢装置。

国内最早单独以催化干气为原料的制氢装置是中石化清江分公司的 5000Nm<sup>3</sup>/h 制氢装置，该装置于 2002 年 5 月开车成功。采用等温—绝热加氢技术进行催化干气的精制处理。后来又出现多套以催化干气为原料的制氢装置，如胜利油田石化总厂、武汉石化总厂分别通过技术改造，将制氢原料由原先所用的石脑油、丙烷改为催化干气。新建制氢装置如西安石化、利津石化等均采用催化干气为原料，分别于 2004 年和 2005 年开车成功。表 4 为代表性催化干气组成。

表 4 代表性的催化干气组成，% (v/v)

组分	清江	西安	利津	胜利油田	指标范围
H <sub>2</sub>	31.8	34.33	26.75	28.36	25-35
CH <sub>4</sub>	30.4	24.23	27.46	23.64	20-30
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	13.7	12.29	13.23	20.58	10-20
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.3	12.66	10.42	9.71	5-15
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.4	0.64	1.80	1.13	<2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.05	0.35	0.70	0.20	<2
C <sub>4</sub> 烯烃	0	0.14	0.07	0	<1
C <sub>4</sub> 烷	0.05	0.43	1.40	0	<2
C <sub>5</sub> 以上	0	0.09	0.30	0	<1
总硫, mg/m <sup>3</sup>	<200	150	69.3	500	
总烯烃	14.1	13.07	15.10	21.71	10-25

从表 4 催化干气组成看，其中的烯烃含量一般高于 13%，要将其全部通过绝热加氢反应器饱和，则产生的床层温升 >300℃，假设反应器入口温度为 200℃，加氢催化剂床层温度将达到 500℃ 以上，而这是加氢催化剂承受不了的。因此，对于催化干气用做制氢原料的情况一般采用等温—绝热加氢组合工艺或变温—绝热加氢组合工艺。其中清江石化采用等温—绝热加氢工艺；胜利油田石化总厂、西安石化等采用变温—绝热加氢处理工艺。图 2 为胜利油田石化总厂催化干气加氢处理工艺流程图。

通过在绝热加氢反应器前增设等温或变温反应器，将烯烃饱和产生的部分热量带走，使加氢反

反应器催化剂床层温升在适宜范围内，既保证了加氢催化剂的长期使用，也保证后续氧化锌脱硫所需的温度。

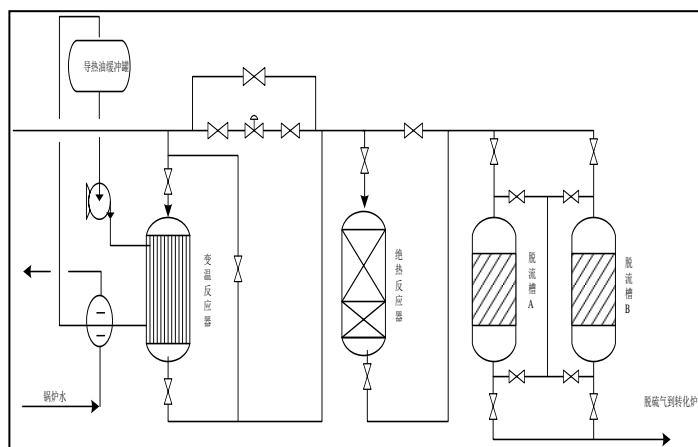


图2 胜利油田石化总厂制氢原料催化干气精制流程

等温加氢工艺和变温加氢工艺的区别是，等温工艺靠等温反应器中管外高压饱和水产生饱和水蒸汽取热，随着原料烯烃量的变化，反应热发生变化，蒸汽发生量随之变化，管外压力恒定保证了反应器催化剂床层温度恒定。在操作过程中，原料中烯烃含量在5%~20%范围内波动，除了蒸汽量大幅度增减之外。不对其它操作参数造成任何影响。图3是等温加氢处理工艺简图。

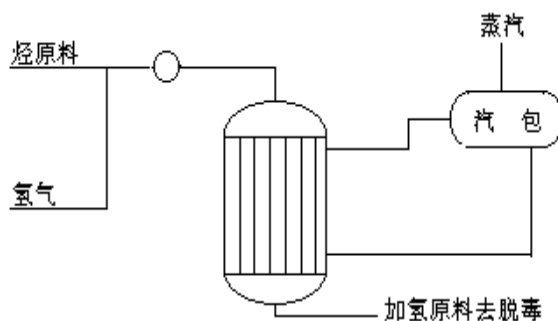


图3 等温加氢工艺简图

而变温加氢工艺所用的取热介质为导热油，导热油吸收烯烃加氢所产生的部分热量后，沿反应器壳程自上而下温度有所上升，同时加氢反应器床层温度也有所上升。因此，该反应器催化剂床层温度是渐变的，故称之变温加氢反应器。

经过这样的加氢处理之后，催化干气中的烯烃得到彻底饱和，其中的有机硫化物也得到转化，再经过氧化锌后，总硫含量降低到 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 以下，达到转化进料的要求。

### (3) 加氢处理干气

加氢处理干气是炼油厂各种加氢处理过程的副产干气。根据其来源的不同又可以细分为加氢精制干气、加氢裂化干气、润滑油加氢干气等。来自于加氢处理工艺的各种干气的共同特点是其中不含不饱和的烃类化合物，其中的硫化物形态也较为简单，因此，加氢干气用做制氢原料不存在任何问题。但其中较高的硫含量需要经过气体脱硫处理，以满足制氢原料的要求。

此外，加氢干气一般含有较高的氢气。表5为代表性加氢干气组成。

从表5加氢干气的组成看，其中的氢气含量很高，一般在50%以上。若单独以加氢干气为制氢

原料，则转化进料中的氢含量太高，会影响单位进料的产氢量，进而对装置的生产能力产生不利影响，同时大量的氢气通过制氢装置，不产生任何变化，将造成制氢装置能耗大幅度增加，因此有必要对加氢干气先进行提氢处理，或与其它炼厂气、石脑油等原料混合使用。经过提氢处理后的干气是非常好的制氢原料。

表 5 代表性的加氢干气组成，% (v/v)

组分	镇海炼化加氢裂化干气	金陵加氢裂化干气	高桥加氢裂化干气	指标范围
H <sub>2</sub>	67.38	64.8	53.91	>45
C <sub>1</sub>	20.34	19.8	12.21	10-25
C <sub>2</sub>	1.85	4.6	11.66	<15
C <sub>3</sub>	2.89	5.4	10.13	<10
iC <sub>4</sub>	2.69	5.2	4.17	<5
nC <sub>4</sub>	0.85		3.43	<5
C <sub>5</sub>	0.23	0.2	3.11	<5

若加氢干气与其它烃类原料混合使用，如与石脑油、焦化干气等混用时，总的进料中的氢浓度会有所降低，根据混合物料中氢浓度的大小，可以取消专门的配氢，原料自身含有的氢足够保证原料的加氢处理。

目前，使用加氢干气为原料的制氢装置一般都是采用多种原料混合使用。如齐鲁石化、辽阳石化炼油厂、镇海石化、天津石化、高桥石化炼油厂等均采用轻石脑油、加氢干气、焦化干气混合使用。

### 2.2.3 液化石油气 (LPG)

液化石油气是以 C<sub>4</sub> 为主要组成的轻质烃类。炼油厂一般都有较为丰富的 LPG 资源，但由于液化石油气的用途较广、价格较高，目前国内没有专门采用 LPG 为原料的制氢装置，而是将液化气作为备用原料或其它原料不足时的补充原料。这样的制氢装置在国内也仅有少数几套。

LPG 用做制氢原料应该进行烯烃回收处理，保证烯烃含量 <1% (v/v)。

### 2.2.4 石脑油

石脑油范围很广，从干点 70℃ 左右的加氢裂化轻石脑油和拔头油，直到干点达 210℃、芳烃含量达 13%，密度达 0.76 的重质石脑油，均可做为制氢原料。其中包括：

- 碳五、碳六原料
- 直馏轻石脑油
- 加氢裂化轻石脑油、拔头油、抽余油等
- 重石脑油

表 6 是几种可以用做制氢原料的石脑油的典型组成及性质。

表 6 几种可用做制氢原料的石脑油组成及性质

项目	抽余油	直馏轻油	重整拔头油	常顶轻油	石脑油 1	石脑油 2	石脑油 3	
馏程	HK 50%	41 101	44 95	39 58	39 114	57 110	60 149	50 130
℃	KK	177	124	103	166	181	199	192
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.694	0.707	0.664	0.7245	0.723	0.752	0.736	
C/H(m/m)	5.6	5.91	5.25	5.63	5.8	5.98	5.61	
芳烃(%) (v/v)	0.6	13.35	0.07	9.21	12	13.08	13.77	
烯烃(%) (v/v)	1.5	0.72	—	—	0.16	0.43	0.17	
硫(ppm)	12	14.3	—	70	56	150	207	
主要组份	C <sub>6</sub> ~C <sub>8</sub>	C <sub>5</sub> ~C <sub>8</sub>	C <sub>5</sub> ~C <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> ~C <sub>9</sub>		C <sub>6</sub> ~C <sub>10</sub>	C <sub>6</sub> ~C <sub>10</sub>	



表 7 是几种代表性的轻质石脑油组成及性质。

表 7 几种做为制氢原料的轻质石脑油的组成及性质, % (v/v)

项目	拔头油 1	C <sub>6</sub> ~C <sub>8</sub> 馏份	拔头油 2	轻质石脑油
CH <sub>4</sub>	-	-	0.04	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	-	0.68	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.16	-	9.69	-
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	29.9	8.57	29.57	15.69
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	56.55	47.15	60.64	40.88
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	4.39	0.78	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4.0	43.5	1.38	31.47
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	-	-	0.30
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-	-	-	11.0
硫, ppm	100	0.5	50	12
密度, g/cm <sup>3</sup>	0.62	0.64	0.65	0.645
C/H(m/m)	5.0	5.2	4.9	/
终馏点, °C	53	62	/	79

能够用做制氢原料的石脑油来源广泛, 组成复杂。原料的组成不同, 特别是其干点、密度和芳烃含量的不同, 对转化催化剂提出的要求不同。一般来说, 对于高干点、高芳烃和高密度的重质石脑油, 要求转化催化剂具有优良的抗积炭性能和催化活性; 对于轻质石脑油, 要求催化剂的抗积炭性能相对较低一些, 但相对于气态烃类原料, 其转化过程的积炭倾向要大得多。因此, 液态烃类原料的蒸汽转化, 要求使用抗积炭性能优良的转化催化剂。

选择液态烃类做制氢原料时, 应遵循以下技术经济原则:

(1) 选择 H/C 高的轻质石脑油, 以降低制氢成本, 提高产氢量。

(2) 优先选用以直链烷烃为主, 环烷烃、芳烃含量较低的原料。不仅有利于提高氢产率, 而且相对减少积碳趋势, 保证装置长周期稳定运行。

(3) 优先选用馏程分布均匀的直馏轻油。随炼油厂加工深度的增加, 二次加工产生的轻石脑油越来越多。有些二次加工轻油从馏程和组成看和直馏轻油差不多, 但往往加氢深度不够, 组成不稳定, 胶质、环烷烃、重芳烃含量较多, 毒物也比较复杂, 容易造成转化催化剂结炭, 中毒而失活。所以不宜单独作为制氢原料, 应优先选用直馏石脑油。

(4) 选用经深度加氢, 终馏点较低的二次加工油。一般情况下, 高压加氢的二次加工油加氢较完全, 若终馏点相对较低则可以用作制氢原料。

当然, 相对于气态烃类原料来说, 使用液态烃做制氢原料的成本一般会提高 50% 以上, 因此有气态烃类资源的, 应优先选用气态烃类为原料。这既可以降低制氢成本, 又可以减小转化过程的积炭倾向, 保证装置的安稳运行。这也是越来越多的炼油厂采用炼厂气等做制氢原料的原因所在。

## 2.2.5 烃类蒸汽转化制氢原料的技术要求

对烃类蒸汽转化制氢原料的技术要求包括以下几个方面:

(1) 原料中的毒物

根据原料来源不同和毒物种类不同, 在进行充分的脱毒处理后, 进转化工段的原料中的毒物含量应达到:

硫小于 0.2ppm, 短期允许到 0.5ppm;

氯小于 0.2ppm, 短期允许到 0.5ppm;

砷小于 5ppb; 铅小于 5ppb。

(2) 原料中的烯烃

原料中的烯烃一般均能够通过加氢饱和。根据烯烃含量的多少, 须选择相应的加氢饱和和处理

技术，使进入转化炉的烃类原料中的烯烃含量小于 1% (v/v)。

(3) 原料中芳烃的要求

芳烃含有稳定的苯环，在转化过程中不易断开，容易造成芳烃穿透，并在高温区裂解积碳，所以是最不易转化的原料。芳烃含量过高会由于转化反应进行不完全，而引起积碳和穿透。为此，制氢原料中的芳烃含量一般不能大于 13% (v/v)。对于较轻的直馏石脑油，芳烃含量可以适当提高。

(4) 原料中环烷烃的要求

对于高级烃的转化，异构烷烃最容易，直链烷烃次之，环烷烃虽然比芳烃容易转化，但比直链烷烃更难转化。为此如果原料中环烷烃含量过高也会造成转化过程异常，通常环烷烃含量不能高于 50% (v/v)。

(5) 原料馏程的要求

国内所用制氢原料的终馏点均小于 220℃，大多数情况下小于 180℃。转化过程中要求原料馏程分布均匀。有些油品终馏点虽然不高，但轻组份很少，馏份均集中在较高馏出温度处，这种原料容易造成裂解过程过于集中而引起积碳。因此有时要求制氢原料 50%馏出点的温度 > 130℃。

(6) 石脑油密度的要求

用做制氢原料的石脑油密度一般均小于 0.76 g/cm<sup>3</sup>，最好要小于 0.74 g/cm<sup>3</sup>。密度越大，转化过程中积碳趋势越大，对催化剂造成的损害就越大，不利于装置的长周期安全运行。

2.2.6 根据原料特点，选择适宜的转化催化剂

在烃类蒸汽转化制氢的实际工业应用过程中，应根据各工业制氢装置不同的原料特点、工艺条件、炉型设计等选择适宜的转化催化剂或转化催化剂组合，以满足不同用户的需求。制氢过程中，转化催化剂是最主要和重要的催化剂，在中石化的支持下，齐鲁分公司研究院开发成功了系列化的烃类转化催化剂，能够适应于不同原料的制氢需要。主要品种有 Z409/Z405G 重质石脑油转化催化剂，Z402/Z405G、Z417/Z418、Z601/Z602 等炼厂气及轻烃转化催化剂，Z412w/Z413w、Z416/Z413w 气态烃（天然气、油田气）转化催化剂，Z501、Z502、Z503 等石脑油、炼厂气、天然气预转化催化剂等。这些催化剂广泛应用于国内 60 余套制氢装置，市场占有率达到 95%以上。

除转化催化剂之外，加氢净化、变换、甲烷化等催化剂也都实现了国产化。

在特定的工艺条件下，主要是根据原料的特点来选择转化催化剂。如图 4 所示。

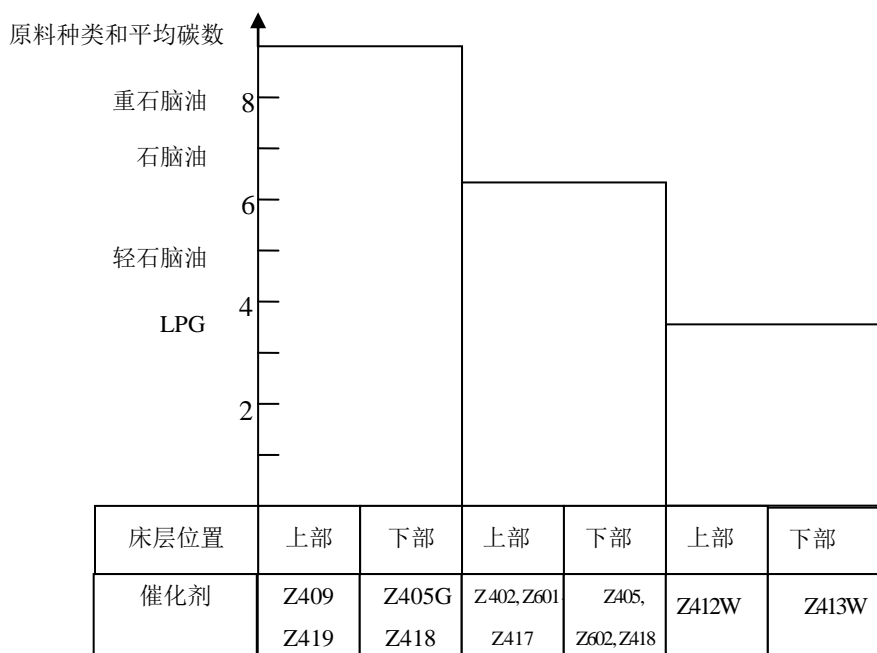


图 4 根据原料种类选择转化催化剂

### 2.2.7 我国烃类制氢原料现状

当前,我国烃类蒸汽转化制氢原料构成中,炼厂气及轻石脑油占有较大份额,估计占70%左右,天然气及油田气不足10%,轻油约占20%左右。我国烃类蒸汽转化制氢装置简况见表8。

**表 8 我国烃类蒸汽转化制氢装置及所用原料状况**

**表 8-1 中国石油天然气集团公司制氢装置**

序号	厂家	装置规模 Nm <sup>3</sup> /h	工艺 炉型	原料	设计单位	转化催化剂型号
1	大庆分公司炼油厂	20,000	常规 侧烧	油田气	洛阳石化工程公司 北京设计院	Z110Y
2	辽阳分公司炼油厂	2×25000	PSA 顶烧	焦化干气、加氢干气、轻石脑油	洛阳石化工程公司 Linde 公司	Z417/Z418
3	锦州分公司炼油厂	20,000	常规 侧烧	焦化富气	北京设计院	Z402/Z405G
4	锦西分公司炼油厂	20,000	常规 侧烧	焦化干气	北京设计院	Z402/Z405G
5	辽河石化分公司	10,000	常规 侧烧	焦化富气、石脑油	洛阳石化工程公司	Z417/Z418
6	大连西太平洋石化	2×3 万	PSA 顶烧	重整精制油 轻石脑油	北京设计院 Linde 公司	Z417/Z418
7	大庆分公司炼油厂	4 万	PSA 顶烧	焦化干气	北京设计院	Z417/Z418

**表 8-2 地方炼油化工企业制氢装置**

序号	厂家	装置规模 Nm <sup>3</sup> /h	工艺 炉型	原料	设计单位	转化催化剂型号
1	宁波海利化工公司	2,000	PSA 侧烧	石脑油	中石化扬子石化设计院	Z409/Z405G
2	垦利石化炼油厂	1 万	PSA 顶烧	催化干气、 焦化干气	青岛英派尔化学 工程公司	Z417/Z418
3	博兴华润油脂化学有限公司	3000	PSA 顶烧	天然气、 轻石脑油	上海华西化工设计院	Z417/Z418
4	京博集团石化厂	5000	PSA 顶烧	焦化干气	上海华西化工设计院	Z417/Z418
5	利津利华益炼油厂	5000	PSA 顶烧	催化干气	上海华西化工设计院	Z417/Z418
6	海科化工集团炼油厂	3000	PSA 顶烧	焦化干气	上海华西化工设计院	Z417/Z418
7	鲁北化工集团炼油厂	5000	PSA 侧烧	焦化干气	上海华西化工设计院	Z417/Z418
8	石家庄正拓气体公司	1500	PSA 顶烧	天然气	上海华西化工设计院	Z412W/Z413W
9	山东昌邑石化有限公司	4000	PSA 顶烧	催化干气	洛阳石化工程公司	Z417/Z418

表 8-3 中国石油化工股份有限公司制氢装置

序号	厂家	装置规模 Nm <sup>3</sup> /h	工艺 炉型	原料	设计单位	转化催化剂型号
1	燕山石化炼油厂	20,000	PSA 顶烧	天然气	洛阳工程公司 华西化工研究院	Z412W/Z413W
2	天津分公司炼油厂	2×2 万	PSA 顶烧	焦化干气、加氢干 气、轻石脑油	北京设计院 Linde 公司	Z417/Z418
3	石家庄分公司炼油 厂	14,000	PSA 顶烧	焦化干气、重整塔顶 气	北京设计院 西南化工研究院	Z417/Z418
4	沧州分公司炼油厂	10,000	PSA 顶烧	焦化干气、加氢干气	北京设计院 西南化工研究院	Z417/Z418
5	齐鲁分公司胜炼一 制氢	40,000	常规 顶烧	液化气、拔头油、天 然气	齐鲁石化设计院	Z417/Z418
6	齐鲁分公司胜炼二 制氢	40,000	PSA 顶烧	抽余油、拔头油、炼厂 气、天然气	齐鲁石化设计院 UOP	Z417/Z418
7	胜利油田石化总厂	5,000 8,000	PSA 顶烧	石脑油	兰州石化设计院 西南化工研究院	Z409/Z405G
8	金陵分公司炼油厂	2×2 万	常规 侧烧	轻石脑油、加氢干气、 焦化干气	洛阳石化工程公司	Z402/Z405G
9	扬子石化芳烃厂	2×35000	PSA 顶烧	加氢裂化轻石脑油、液 化气	鲁奇公司 UCC	Z409/Z405G
10	上海石化芳烃厂	2×21500	预转化+ PSA 顶烧	加氢裂化轻石脑油	鲁奇公司 UCC	CN-28
11	高桥分公司炼油厂	20,000	预转化	石脑油、加氢干气、 催化干气	北京设计院 西南化工研究院	Z417/Z418
12	高桥分公司炼油厂	40,000	+PSA 顶烧	轻石脑油、加氢干 气、焦化干气	北京设计院 西南化工研究院	Z417/Z418
13	镇海炼化股份公司	2×25000	常规 侧烧	焦化干气、PSA 解析 气、加氢干气、拔头油	洛阳石化工程公司	Z402/Z405G Z417/Z418
14	武汉石化分公司	9,000	PSA, 顶 烧	催化干气	兰州设计院 西南化工研究院	Z402/Z405G
15	荆门石化分公司	30,000	常规 侧烧	石脑油、焦化干气	北京设计院	Z417/Z418
16	巴陵分公司长岭炼 油厂	2×1 万	常规 侧烧	抽余油、焦化富气、蒸 顶油	北京设计院	Z402/Z405G
17	巴陵分公司鹰山石 化厂	18500	常规+ 预转化 顶烧	重石脑油、轻油	兰州设计院 洛阳石化工程公司	Z402/Z405G
18	茂名炼化股份公司 炼油厂	2×2 万	常规 侧烧	轻石脑油、炼厂干气	洛阳石化工程公司	Z402/Z405G
19	茂名炼化股份公司 炼油厂	60,000	PSA 顶烧	加氢干气、渣油干气、 轻石脑油	洛阳石化工程公司	Z402/Z405G
20	西安石化分公司	4000	PSA 顶烧	催化干气、常压轻油	洛阳石化工程公司	Z417/Z418
21	上海石化 2#炼油 制氢	32000	PSA 顶烧	甲烷氢、石脑油	北京设计院	Z417/Z418
22	清江石化分公司	5000	PSA 顶烧	催化干气	华东石油勘探设计 院	Z402/Z405G
23	济南分公司	2 万	PSA 顶烧	焦化干气	北京设计院	Z601/Z602
24	广州分公司	5 万	侧烧	石脑油、焦化干气	法国赫尔蒂公司	Z409R/Z405G
25	塔河石化分公司	8000	预转化 PSA 顶烧	油田气	洛阳石化工程公司	Z417/Z412/Z413

### 3. 烃类蒸汽转化制氢工艺

氢气的用途十分广泛，针对不同的用途和原料以及所处的位置，可以采用多种工艺制氢。最小规模用氢可采用电解水法制取或购买市场上的瓶装氢气。由于电解水法制氢耗电量大，生产成本高，只是在用氢量小，生产高附加值产品的企业使用。氨/甲醇分解转化法适用于规模小，供氢时而连续、时而间断的场合，一般用于食品、电子和医药等行业。炼油厂各种富氢气体通过 PSA 等方法净化分离也可以制氢。对于这些方法，本文将不做综述。

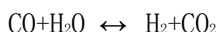
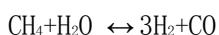
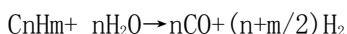
对于较大规模的制氢，主要采用轻烃水蒸汽转化法和重质烃部分氧化法制氢技术。轻烃蒸汽转化法是制取氢气最佳工艺路线，原料可以是天然气、LPG（液化石油气）、石脑油或者炼厂气，炼油厂所需氢气的 90%以上依靠该法制得。以重油或渣油为原料的部分氧化法（非催化）也有应用，但据粗略统计，全球炼油厂通过部分氧化法制取的氢也仅占氢气总量的 4%，限制其发展和工业应用的主要原因不是技术本身问题，而是工程投资太大，氢气成本高。在同样规模下，部分氧化法制氢装置投资是轻烃水蒸汽转化的 2.5~3.5 倍。以煤或焦炭为原料的水煤气化法则主要应用于制取甲醇、氨的合成气。

为了适应当代炼油企业对制氢装置高可靠性、高灵活性、低成本、低消耗及大型化的要求，国外以荷兰的 KTI（现属于法国 TECHNIP 公司）、丹麦的 Topsøe、德国的 Linde、Uhde、Lurgi 为代表的技术供应商，对烃类蒸汽转化制氢技术进行了持续研究和改进，在工艺技术、能量回收、催化剂性能及转化炉型等方面获得了较大进展，使其日臻成熟。供氢可靠性、灵活性得到了大幅度提高，各种新工艺、新技术相继问世，极大地降低了氢气的成本，取得了较好的经济效益，单系列制氢的最大规模已达到 23.6 万 Nm<sup>3</sup>/h。

国内轻油转化制氢技术自 20 世纪 60 年代初首套制氢装置投产以来，取得了可喜的进展，设计建设的制氢装置工艺可靠、开车方便、生产安全，原料、燃料单耗和主要性能指标已接近世界先进水平。单套最大规模的制氢装置为 6 万 Nm<sup>3</sup>/h，但在参数优化和转化炉设计方面与国外专利商相比尚有明显差距。

#### 3.1 传统工艺

早期建设的烃类蒸汽转化制氢装置均采用传统的工艺过程，典型的工艺简图见图 5。蒸汽转化制氢的原理是：烃类原料经过净化后（主要是脱硫和脱氯），和蒸汽一起进入加热的蒸汽转化炉，在蒸汽转化炉内发生如下反应：



转化工艺就转化炉来讲有顶烧式、侧烧式、底烧式、阶梯式，顶—侧烧式等多种，一般应用的绝大多数为顶烧式和侧烧式，其特点将在 3.4 中综述。

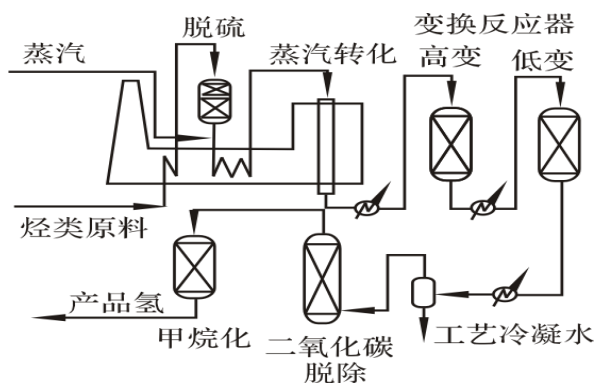
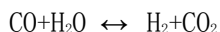


图 5 传统的制氢装置流程图

转化气进入高温变换和低温变换，一氧化碳在催化剂的作用下经过水气变换生成二氧化碳和氢气：



二氧化碳经过净化工艺除去，较有代表性的有 Benfield、Sulfinol、MEA 或相似的吸附系统。紧接着进行下一步甲烷化反应，在甲烷化反应中剩余的二氧化碳和一氧化碳通过蒸汽转化的逆反应被进一步除去，从而获得合格的氢气。

该工艺与烃类蒸汽转化制取氨合成气相似，具有以下特点：

(1) 氢气收率高。低变将 CO 降低到 0.3% 以下，尽可能多产氢气。脱碳工艺几乎完全将 CO<sub>2</sub> 脱掉，甲烷化将少量 CO 和 CO<sub>2</sub> 加氢为 CH<sub>4</sub>，整个过程只消耗约 1% 的氢气。

(2) 工艺成熟。常规工艺和氨合成气制备工艺相似，具有上百年的发展历史，无论工艺、催化剂还是设备方面均成熟、可靠。

(3) 工艺流程长。常规分离工艺流程较长。

(4) 氢气纯度低。常规分离氢气纯度一般为大于 95%，大多数制氢装置产氢纯度为 95%~97%。如果转化出口温度提高到 820℃~830℃，转化气中甲烷小于 1.5% 时，氢纯度可以达到 98% 以上。

### 3.2 拥有 PSA 的制氢工艺

变压吸附 (PSA) 净化工艺，自 20 世纪 60 年代初由美国联合碳化物公司 (UCC) 实现 4 床工业化后，许多公司相继开发了多床 PSA 工业装置，并在程序控制方面不断改进和完善，使 PSA 工艺的氢回收率有了很大提高 (达 90% 左右)，操作可靠性、灵活性也得到了较大提高。国外拥有 PSA 专利技术的厂商主要有美国 UOP 公司和德国 Linde 公司。国内以成都华西化工研究所和西南化工研究院为代表，已拥有成套的专有技术及工程建设经验。

变压吸附 (PSA) 技术开发成功之后，在工业制氢领域得到广泛应用，从 80 年代中期开始，国外从 1000Nm<sup>3</sup>/h 到 23 万 Nm<sup>3</sup>/h 不同规模的制氢装置，几乎都采用 PSA 技术。国内近十年建设的制氢装置也都采用 PSA 净化技术，采用 PSA 氢提纯工艺的装置占据了主导地位，工艺简图见图 6。

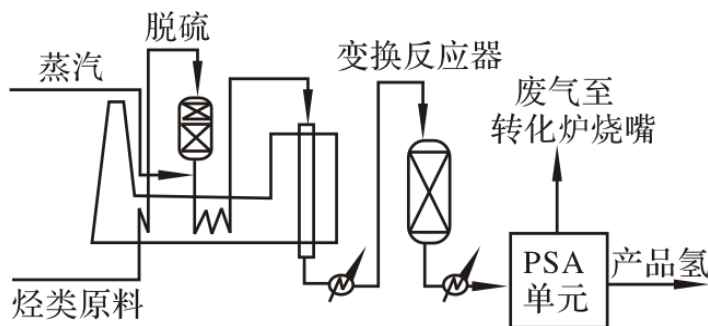


图 6 拥有 PSA 的典型制氢新工艺

烃类原料经过净化后，转化成氢气和碳氧化物。在进入 PSA 单元进行最后净化之前，富氢气体在变换部分进一步反应从而生产更多的氢气。从 PSA 单元出来的尾气与入口燃料一起为吸热的重整反应提供热量。

传统制氢装置与新型制氢装置的主要区别是最终产品的净化。新型制氢装置几乎总是设计利用 PSA 单元进行最后的氢气提纯。变换部分简化为只安装一个在中温或高温下操作的变换转化炉。高温变换反应要求上游转化的水碳比在 2.7 以上，才能满足高变反应入口气/汽比要求，否则引起高温变换中发生 F-T 反应，这对于采用气体原料，特别是天然气工况，需要降低水碳比实现降低装置能耗时，采用高温变换将使水碳比进一步降低受到限制，从而不利于节能。中温变换催化剂可以在

低水碳比 (S/C=2.5) 下操作而没有烃类副产品生成的危险。二步变换系统 (HTS+LTS 或 MTS+LTS) 仅在原料与燃料相比相当昂贵时应用。

PSA 分离为中变后直接通过变压吸附分离出氢气, 该工艺具有以下特点:

(1) 氢气纯度高。经过 PSA 分离, 氢气纯度可根据工厂需要达到 99.99% 以上。

(2) 工艺流程简单。PSA 流程不需要脱碳、甲烷化和低变, 大大减化了工艺流程, 操作简便。

(3) 对转化工段的要求较低。转化气中甲烷含量不会影响到工业氢气的纯度, 转化工段可以放宽出口甲烷指标而大幅度降低水碳比, 提高空速。

(4) 氢气收率低。变压吸附过程中, 废气中含有 25%~30% 的氢气, 占总制氢量的 10% 以上, 为此氢气收率低于 90%。生产同量的氢气, 转化负荷必须提高 10% 以上才能达到。

### 3.3 拥有烃类预转化的制氢工艺

预转化就是在较低的温度下, 烃类首先在绝热反应器内进行的蒸汽转化反应。原料范围比较宽: 可以为天然气、炼厂气、丙烷、丁烷和石脑油。预转化反应器利用原料和蒸汽所带来的热量来实现蒸汽转化反应。预转化催化剂为高活性、高镍含量催化剂, 使得转化反应可以在较低温度下进行。

在预转化反应器内, 高碳烃被转化成氢气、一氧化碳、二氧化碳和甲烷。首先进行的是吸热反应, 接着进行放热的水气变换和甲烷化反应。对天然气原料, 表现为吸热反应, 一般温度可以下降 30°C-60°C; 稍重一点的丙烷和丁烷原料, 在 2.0MPa 或稍高的压力下, 整体表现为微放热反应; 更重的原料, 如石脑油, 则整体表现为放热反应。预转化出口尾气为达到转化平衡的氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷和水蒸气, 从预转化反应器出来后进入转化炉。各种原料在预转化反应中床层温度变化见图 7。

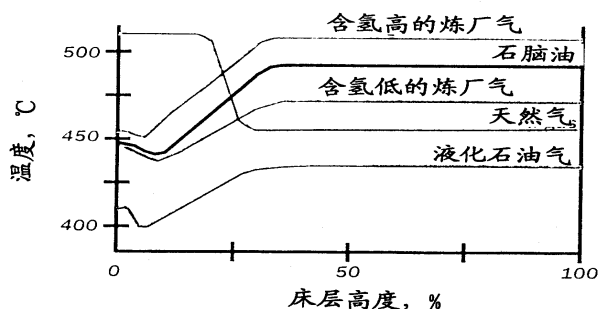


图 7 各种原料在预转化中反应温度与床层的关系

典型的增加预转化反应器后的装置流程如图 8 所示。

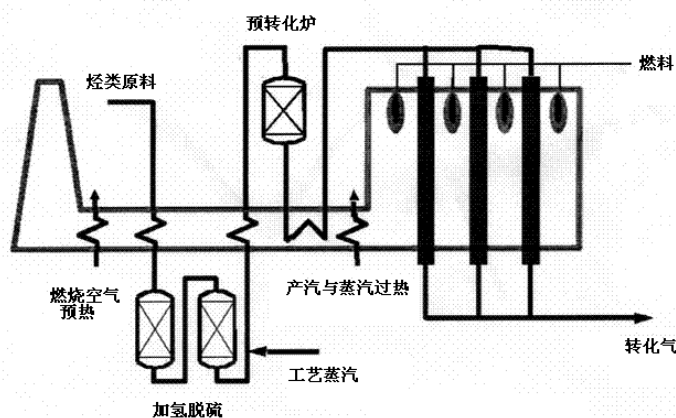


图 8 带预转化反应器的典型装置流程图 (顶烧炉)

预转化工艺最早由英国煤气公司在 20 世纪 60 年代开发出来, 在 80 年代, 制氢装置应用预转

化技术最早由 ICI Katalco 提出。增加预转化反应器后拓宽了原料范围。采用预转化技术具有以下优点：

① 采用预转化后，出预转化的气体组成主要为  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ，几乎没有  $\text{C}_2$  以上的高级烃，这样气体进入转化炉，降低了转化炉操作的苛刻性，并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。因此，对于含  $\text{C}_2$  以上较多的原料，有了预转化反应器就可采用天然气转化催化剂，降低了转化催化剂装填的投资；同时预转化催化剂对原料中的硫、氯精制作用，极大地延长了转化催化剂和变换催化剂的寿命。

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

③ 由于转化原料的组成单一，使得转化炉管碳空速大大提高，从而使转化炉管根数减少，这样可以降低转化炉约  $15\%\sim 20\%$  的投资。这对大型转化炉来说，非常具有吸引力。

④ 由于预转化气不含  $\text{C}_2$  以上的高级烃，即使由于操作不慎引起瞬间水碳比失调，导致催化剂积碳，其积碳形式并不是焦质状，不会引起卸催化剂的困难，因此转化炉管可以不再考虑催化剂的下卸法兰，给工程设计、施工带来方便。

在旧装置的扩能改造方面，增设预转化工艺的意义也非常突出。除上述优点外，以天然气为原料的制氢装置在增加预转化反应器后，可以提高整套装置的产氢量。原料天然气和水蒸气经过预热后进入预转化反应器，预转化反应总体表现为吸热反应，预转化出口尾气在对流段加热，达到转化入口温度后进入转化炉。这就将对流段的低能热量用于进行部分转化反应，远比利用转化炉中的辐射热要经济的多。从而可以减少转化炉辐射段的火嘴量，并且产氢量可以提高  $10\%\sim 12\%$ 。对于石脑油原料来说，石脑油通过预转化反应器，所有烃类都转化成  $\text{C}_2$  以下成分，原料中的硫化氢之类的毒物都被降到 ppb 级。这样一段转化炉中的石脑油蒸汽转化催化剂可以换成活性更高的天然气蒸汽转化催化剂，一段转化炉的催化剂的更换周期可以双倍延长，从而降低了转化炉检修费用。

### 3.4 顶烧炉和侧烧炉的特点比较

转化炉为制氢装置的核心设备，转化炉设计的好坏直接影响装置长周期运行。转化炉结构形式主要有：顶烧炉、侧烧炉、阶梯炉和底烧炉等，但目前广泛应用的炉型只有顶烧和侧烧两种。Topsøe 是侧烧型转化炉的专利商，KTI 和 Linde 等则是顶烧型转化炉专利商。这两种炉型分别有各自的特点，示意图见图 9。下面根据一些最新资料，对  $10\text{万 Nm}^3/\text{h}$  制氢装置的主要特点进行一些初步比较。

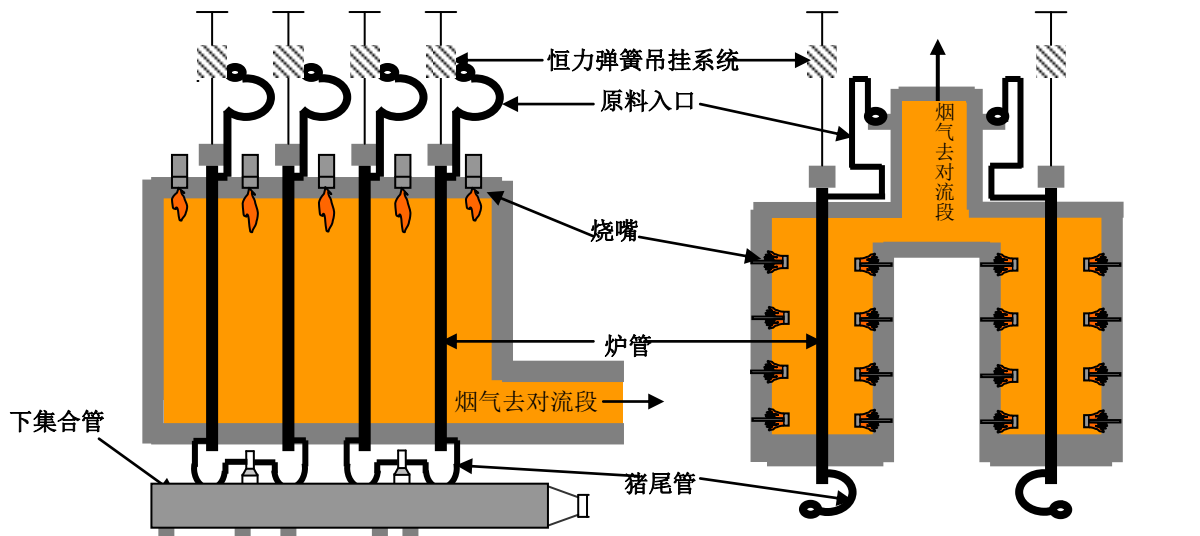


图 9 顶烧炉与侧烧炉示意图



#### a. 转化炉结构

顶烧炉的所有转化炉管均在同一炉膛内，排列比较紧凑，节省占地面积，适于大型化。侧烧炉由于是两个辐射室并列排列，所以在炉管数量相同时，占地面积较大，对于特别大的制氢装置，由于要多个辐射室，矛盾更为突出。

对于 10 万  $\text{Nm}^3/\text{h}$  制氢装置，顶烧炉的燃烧器数量为 84 个，侧烧炉燃烧器数量为 360 个。顶烧炉的燃烧器数量较少，密集排列在炉顶，燃料配管及空气配管相应简化。侧烧炉燃烧器数量较多，分布在辐射室侧墙，其燃料配管及空气配管较多。虽然单个燃烧器顶烧炉比侧烧炉结构复杂些，造价高一些，但总的数量比侧烧炉少许多，因此总体投资较少。

#### b. 转化炉的大小

从对 10 万  $\text{Nm}^3/\text{h}$  制氢装置的设计来看，由于转化炉管材料的改进，不管采用何种炉型，转化炉热强度的普遍提高，碳空速可提高至  $1200\text{h}^{-1}\sim 1400\text{h}^{-1}$  之间。碳空速的提高，减少了催化剂的装填，减少了转化炉管的根数，其中最少的是 Topsøe 的侧烧转化炉，仅有 250 根炉管，而 KTI 和 Linde 的炉管数量相应为 276 根、282 根，顶烧炉相差不大。转化炉炉管的减少，直接减少了转化炉的外型尺寸，降低了工程投资。Topsøe 的侧烧转化炉虽然设了两个辐射室，每个辐射室（长×宽×高） $34200\text{mm}\times 2070\text{mm}\times 13620\text{mm}$ ，而顶烧炉辐射室（长×宽×高） $13700\text{mm}\times 14000\text{mm}\times 13500\text{mm}$ ，侧烧炉两辐射室加中间的间距面积和顶烧炉的辐射室所需占地差不多。侧烧炉对流段烟气结构：从上面出来，再拐下来平卧地面；顶烧炉的对流段结构：烟气从下面出来，由于规模大，烟道尺寸较大，直接平卧地面增加占地，而采用“II”的布置方式，因此两种转化炉型的占地面积基本相当。

#### c. 传热方式

顶烧炉的燃烧器安装在辐射室顶部，火焰从上往下烧，烟气流动方向与转化管内介质流动方向相同，传热方式为并流传热。侧烧炉燃烧器安装在辐射室侧墙，火焰附墙燃烧，通过辐射墙对转化管传热，烟气流动方向与管内介质流动方向相反，传热方式为类似逆流传热的一种错流传热。从传热机理方面来讲，在进出口温度相同的情况下，逆流传热比并流传热的传热推动力要高一些。也就是说侧烧炉的传热效果好于顶烧炉。

#### d. 转化反应热量的要求

转化反应为吸热反应，维持反应所需的热量是通过辐射，由烟道气转送到反应物。在炉管的进口处，反应物有着较低的平衡温度，而且烃类原料的分压较高，转化反应只受到热传递速率和催化剂活性的限制。在炉管出口处，由于转化已经基本完成，原料的分压较低，吸热量较小。顶烧炉由于上部火焰温度高，炉管上部的传热速率快，因而较能满足转化反应上部反应速度快，吸热量大的要求。侧烧炉有六排烧咀，通过每排烧咀的设计能量不同进行调节，靠进炉管的进口前五排烧咀能量比最下面烧咀的能量大 25%，这样具有更灵活有效的调节手段，使全炉温度分布趋于更合理。

#### e. 热强度及管壁温度分布

由于不同的传热方式，顶烧炉和侧烧炉具有不同的热强度和管壁温度分布。顶烧炉火焰集中在炉膛顶部，所以该处辐射传热能力非常强，具有非常高的局部热强度，同时该处的管壁温度也为最高。最高管壁温度和最大热强度同时在转化管顶部约 3 米处出现峰值，这是顶烧式转化炉的特点。对于侧烧式转化炉，由于燃烧器均匀分布在沿管长方向的不同标高，辐射传热比较均匀，可避免该峰值，从而降低设计壁温，减少转化管壁厚，节约高合金炉管，或允许较高的转化气出口温度，以降低残余甲烷，提高氢的产率。在管壁设计温度相同时，侧烧炉可以允许较大的总平均管壁热强度，这样传热面积会相应减少，转化炉管数量有所下降。

#### f. 炉管的使用寿命

由于顶烧炉温度可调性较差，炉管的管壁温度热流量在三分之一炉管处有一峰值，炉管管壁温度不均匀，限制了炉管的整体材质使用。在相同材质情况下，侧烧炉壁比顶烧炉壁平均热强度高，

炉出口温度高，炉管寿命长。实际工业应用装置，侧烧炉出口温度经常超过 900℃，在制甲醇工艺中，转化出口甚至高达 965℃。

#### g. 操作情况

顶烧炉的燃烧器集中在炉顶，空气预热温度高达 500℃ 以上，空气分配管也集中在炉子顶部，炉顶的温度非常高，操作过程中调节燃烧器条件比较恶劣。侧烧炉的燃烧器布置在侧墙，操作条件缓和，操作过程中调节燃烧器的条件较好。但侧烧炉由于燃烧器数量较多，点火时花费的时间和调整时间比顶烧炉要长。

#### h. 工况的适应情况

顶烧炉由于在上部供热较多，所以在转化管内采用抗积碳性能好的催化剂时，可以很好的和转化反应相匹配，在反应最激烈处能供给最多的热量，燃料放热分布与反应吸热分布较协调。但炉管沿长度方向温度不能调节，在操作末期或催化剂积碳情况下，由于上部反应较少，管内介质温度升高很快，造成转化炉管的管壁温度升高，对炉管寿命有影响，设计管壁温度也需要留有较大的余量。侧烧炉由于火咀多，可根据需要调节沿炉管长度方向受热的负荷，对不同工况的适应情况较好。

由于两种转化炉型在大型化制氢上都有非常成功的工业应用经验，不管采用哪种炉型都能保证装置长周期正常运行。

### 3.5 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。新型轻烃蒸汽转化制氢转化工艺主要有：对流式转化工艺（HTCR）、自热式转化工艺（ATP）、二段转化工艺、自热-换热转化工艺等。

#### 3.5.1 对流式转化工艺（HTCR）

对流式转化工艺（HTCR）是一个全新理念，它将常规转化炉的辐射段和废热回收段置于一体，结构紧凑，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（常用于产汽）。

设计安装 HTCR 可提高制氢装置的生产能力，对有瓶颈问题的制氢装置提供了一种有效的选择。HTCR 装置具有操作灵活、安装快速以及自动开/停工等特点。该装置可以做成可移动设备，根据氢气需求，能够从一个现场运到另一个现场，比常规转化炉投资低。

对流式转化炉由一系列刺刀炉管构成，这些管子安装在耐火衬里的容器内，结构见图 10。

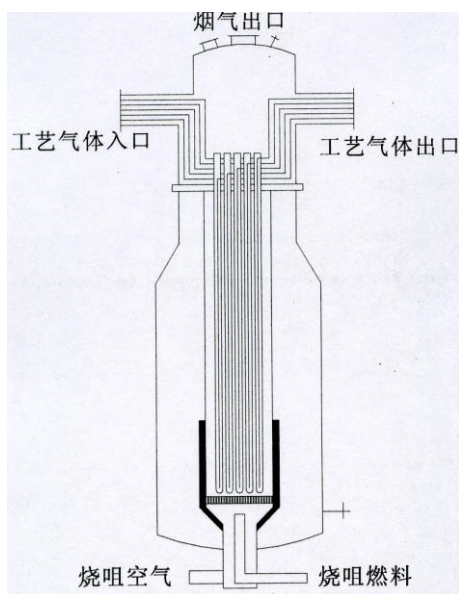


图 10 对流式转化炉简图

物料从顶部经过一个总管分布到装有催化剂炉管的环隙中，通过催化剂后，工艺气体从底部环

隙中心管上升，最终汇集在出口总管出转化炉管。燃烧室位于炉管的下方，由一个火嘴和分流板组成。分流板起到防止火嘴对炉管的直接辐射作用。转化反应需要的大部分热量主要由管外侧向上流动的烟气提供，一部分热量由向上流动的转化气自身提供。

转化管的冷端安装一套管，强化由烟道气到炉管的传热；管子的热端，设有一个对流控制设施，用来保护管子，防止自身过热。这样，即使在高转化率条件下，金属的最高温度也在预确定值以下，几乎不受操作条件变化的影响。

通过热交换，出转化炉的工艺气体和烟气温度都降到 600℃（11000°F）左右。对流式转化炉的 80%热负荷由炉管壁传递，而常规转化炉子只有 50%，这样就可能做到转化炉所需热负荷与常规转化炉装置中 PSA 尾气提供的热量相匹配，从而避免像常规转化炉装置中的能量过剩。

对流式转化炉将常规转化炉的辐射段、火嘴和对流段置于一体，因此设备相对较小。

对流式转化炉结构紧凑，例如规模 1 万 Nm<sup>3</sup>/h 制氢装置的转化炉，直径约 2m，高约 20m。

虽然对流式转化是新的工艺，但用此技术制氢的需求还在不断增加。自从开发成功以来，十几套工业装置已经运行，规模从 450Nm<sup>3</sup>/h 到 5000Nm<sup>3</sup>/h 不等。HTCR 工艺主要原料是天然气，但是，也有用较重的煤油馏分做原料。另外还有两套采用石脑油为原料生产合成气的 HTCR 正在设计之中。

用 HTCR 技术设计的制氢装置规模至少可到 2 万 Nm<sup>3</sup>/h。

图 11 为对流式转化制氢装置的流程图。

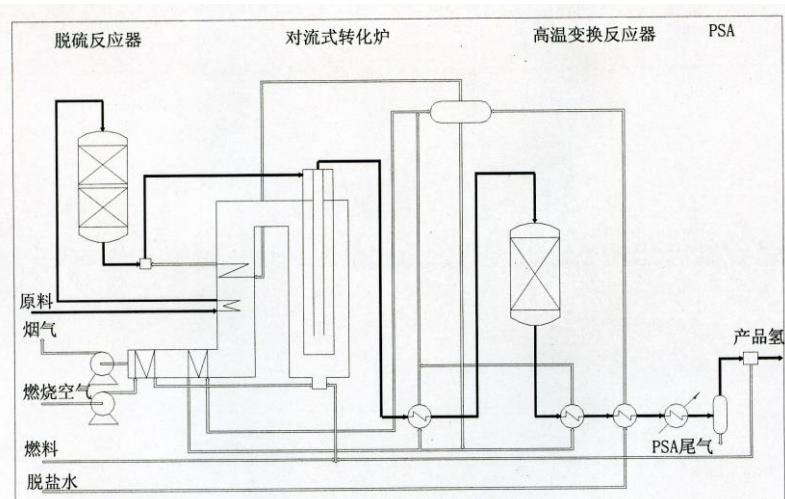


图 11 对流式转化制氢装置的流程图

烃类原料经过预热和加氢脱硫后，与水蒸汽混合进入对流式转化炉，在常规 Ni 基转化催化剂的作用下，发生甲烷转化反应。离开对流式转化炉的工艺流体通过产汽冷却下来，进入一氧化碳变换反应器。变换气经过产汽、空冷、水冷，最后进入 PSA 氢提纯装置。转化炉的烟气，用于蒸汽过热、预热原料或者预热空气，回收其余热。PSA 尾气作转化炉的燃料，只需补充少量燃料（正常由原料供应）。

采用这种工艺流程，在蒸汽和燃料方面能够自我平衡。所有的废热包括变换段的热量都用来产汽，产生的蒸汽只作为工艺蒸汽。该装置输入为原料、水和电；输出为产品氢、烟气和锅炉排污水。

HTCR 转化炉需要的燃料量少，因为转化反应所需的热量由高温转化气和烟气提供。

装置开工需要的热量由转化炉火嘴燃烧提供，操作自动化程度高。转化炉设计结构紧凑，操作灵活，能快速适应负荷变化。

### 3.5.2 自热式转化工艺 (ATP)

自热式转化形式，取消了常规的转化炉，完全是靠原料与氧气燃烧产生高温气体为水蒸汽转化提供热量。由于没有列管式转化炉，可以避免大型转化炉带来的工程问题，也减少占地和投资。

一般适合制氢规模在 10 万 Nm<sup>3</sup>/h 以上且有廉价氧气来源的厂家。

自热式转化 (ATR) 反应器简图见图 12。

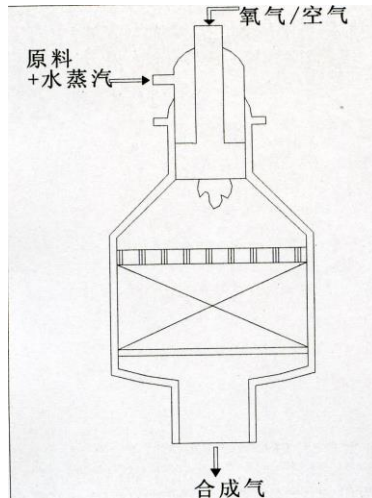


图 12 自热式转化 (ATR) 反应器简图

原料同氧气、蒸汽混合，然后在装有镍基催化剂的绝热反应器中反应。在进入催化剂床层前，原料和氧气在混合器/火嘴中混合，发生部分氧化反应。混合器/火嘴设计是该技术中的一个关键部件。反应器结构紧凑，为一个耐火衬里压力容器，由顶部的混合器/火嘴、燃烧室和催化剂床层构成。在 ATR 工艺中，原料烃直接（或者经过预转化反应）和氧气进行部分氧化二段转化，原料来自于管式转化炉的出口气体。

上面所有工况中的反应均是放热反应，出口温度高达 900℃-1100℃，压力可达 100bar (1420psig) 或更高。对于类似天然气或预转化的原料，水碳比较低，可达到 0.6 或更低。在以上操作条件下，不会产生烟灰。因为在混合器/火嘴中生成的烟灰起始物，已在催化剂床层中转化，避免了生碳。产物气体是变换和甲烷化反应的平衡结果，不含高级烃。

### 3.5.3 二段转化工艺

二段转化工艺即整个反应分成两个阶段进行。第一段转化反应在常规转化炉中进行，炉出口温度控制在 700℃左右，完成整个转化的 35%，然后进入一个氧气燃烧二段炉中，通过与氧气燃烧产生高温气体为水蒸汽转化提供热量。这种技术可通过调节一段转化出口温度和二段氧气耗量，调节两段转化的比例。

二段转化由于需要纯氧或富氧，这种工艺对有廉价氧气来源的工厂才有意义。二段转化大大减小了一段转化炉的尺寸，尤其适合制氢规模大的场所。图 13 是天然气为原料二段转化制氢工艺流程图（侧烧炉）。

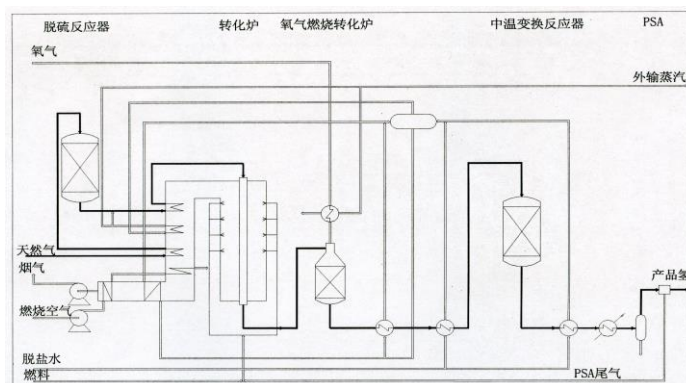


图 13 天然气为原料二段转化制氢工艺流程图（侧烧炉）

齐鲁分公司第二化肥厂合成氨装置的合成气生产部分曾经进行过产氢改造，基本的条件是该厂有廉价的氧源。改造后，将合成气生产过程中二段转化炉配入的燃烧空气，改为纯氧，然后利用合成生产过程的常规化学净化法工艺，生产纯度 95% 以上的工业氢气。

### 3.5.4 自热-换热转化工艺

应用自热-换热转化技术生产合成气，Synetix 公司已经开发出两种工艺流程。分别是串联流程（图 14）和并联流程（图 15）。从自热-换热式转化工艺流程可以看出，该工艺舍弃了传统烃类蒸汽转化工艺中占总投资额 60% 左右的方箱式转化炉，不用专门的燃料为转化反应提供所需的热量，而是利用氧气与烃类原料在反应器中直接部分氧化（即自热转化）产生的高温物流为热源，推动烃类蒸汽转化反应进行，该工艺简化了转化反应的供热方式，提高了总体热效率，因而具有显著的节能效果。

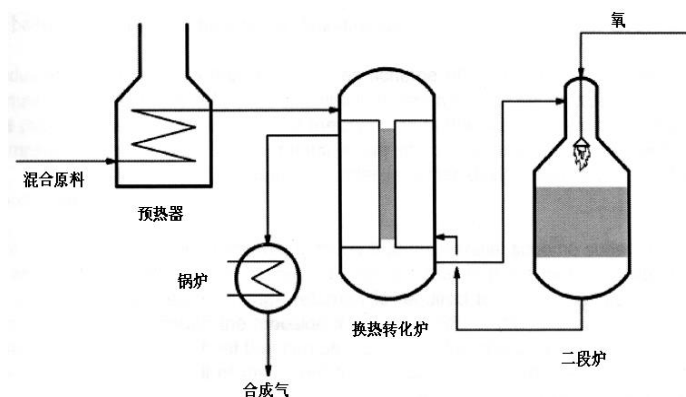


图 14 自热-换热转化串联流程

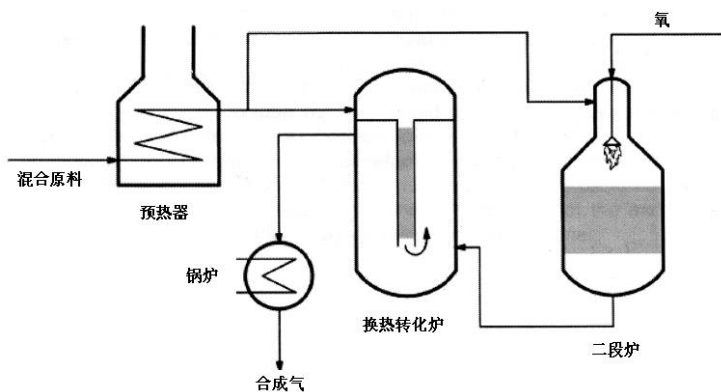


图 15 自热-换热转化并联流程

在串联流程中，烃类原料与蒸汽混合后预热至换热转化反应器入口的要求温度，所有混合原料进入管程进行转化反应。换热转化反应器出口物料再进入到自热转化反应器进行加氧燃烧，提高温度并在自热转化催化剂作用下完成甲烷的转化平衡。由自热转化反应器出来的工艺气再流过换热转化反应器的壳程，消耗掉其中很大一部分热能。气体从换热式转化反应器壳程流出后，经过其它一些热回收装置如蒸汽发生器、原料预热器等进一步回收热量后，进入氢气提纯单元。

在并联流程中，烃类原料与蒸汽混合后经预热器预热，分成并行的两路，其中占总量约 25% 的一路进入换热转化反应器，另外约占总量 75% 的一路直接进入自热转化反应器。进入换热转化反应器管程的原料在沿炉管向下流动过程中完成转化，然后在炉管底部出口直接进入壳程。流向自热转



化反应器的混合原料与氧混合燃烧，提高反应温度并完成甲烷转化。由自热转化反应器产生的工艺气再流向换热转化炉的壳程，并与管程转化产物混合。这样形成一股具有较低温度的更大的气流，它向上流过换热转化反应器壳程，并向管程内的反应物传热。该气体再由换热式转化反应器壳程流出，并经其它热回收装置进一步回收热量后，进入氢气提纯单元。

两种流程最本质的区别在于，串联流程中所有的原料气体都经过自热转化反应器的高温转化，其甲烷转化率较高，工艺气中残余甲烷含量低。并联流程则在换热转化反应器较低温度条件下单独完成部分甲烷的转化，使得残余甲烷含量较高，甲烷转化率较低。并联流程的优势在于，它只需相对简单的换热转化反应器设计，具有单层管板和开口端炉管。

从两种工艺流程的对比可以看出，显然串联工艺更适合应用于制氢过程。因此，我们开发的自热—换热式转化制氢工艺选择换热转化反应器与自热转化反应器串联的流程。

由于自热—换热式转化工艺舍弃了常规的转化炉，无需外供燃料为转化反应提供所需反应热。如果氢气提纯采用 PSA 净化法，PSA 尾气在装置内利用，只能作为废气烧掉，这将会带来能源浪费。因此，自热—换热转化制氢工艺只能采用化学净化法工艺，即转化气经高、低温变换、脱碳和甲烷化，制得工业氢气。

在制氢领域，目前尚未有应用烃类自热—换热式转化工艺的工业化报道。自热—换热转化工艺作为节能效果显著的烃类转化工艺，应用于制氢装置，替代能耗高、热效率较低的方箱式转化炉，可减少占地、降低投资、简化流程，更适用于中小规模的制氢。特别是在当前氢气需求量不断增加、制氢技术应用日趋广泛的情况下，采用低能耗、操作简便、易于控制的制氢新工艺对于整个行业的技术进步是至关重要的。

### 3.5.5 半热回收式转化工艺

所谓半热回收式转化工艺，是指整个转化所需要的热量大部分来自转化炉提供的热量，少从转化气中获得。

KTI 的 ART 半热回收式转化炉，见图 16。与对流式转化炉的主要区别在于提供给转化所需热量的方式不同。ART 转化炉侧壁上设火咀，转化所需热量大部分靠炉墙烧咀提供。其转化炉管的结构与对流式转化炉管的结构大致相同，原料和水蒸汽混合物从装有催化剂的环隙上部进去，从中心管出来，再从顶部出去。这种新型转化炉已在一套工业装置中得到成功运转。

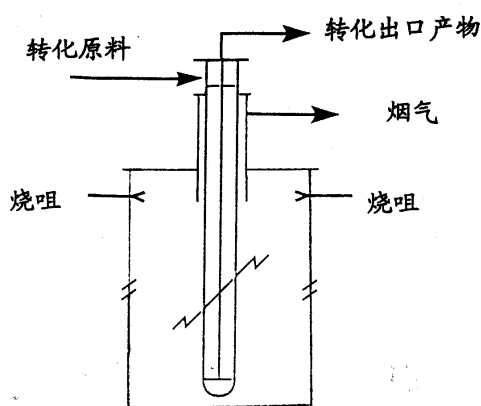


图 16 KTI 新型管式转化炉管

### 3.6 国外制氢工艺技术的发展特点

国外以荷兰的 KTI (现属于法国 TECHNIP 公司)、丹麦的 Topsøe、德国的 Linde、Uhde、Lurgi 为代表的技术供应商，代表了 20 世纪 90 年代中期以来国际上最先进、可靠和成熟的技术，代表了

当今蒸汽转化制氢技术的发展趋势。综合分析其特点，主要表现集中在以下几个方面：

#### (1) 大型化取得重大进展

单系列制氢的最大规模已达到 23.6 万  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ，其中规模在 8 万  $\text{Nm}^3/\text{h}$  以上的装置中，KTI、Topsøe 和 Linde 三家公司共有 43 套，分布在世界各地。

#### (2) 广泛采用预转化技术

采用预转化工艺可有效降低转化炉的热负荷，（提高转化炉入口温度，由常规的  $500^\circ\text{C}$  左右提高至  $650^\circ\text{C}$ ），可缩小转化炉的尺寸（约可缩小 5~15%），还适用于要求制氢装置尽量减少自产蒸汽量的场合。有资料称，采用预转化后操作费用可降低 10%。因此，国外技术供应商大都采用预转化技术。

#### (3) 工艺参数优化

转化炉操作参数与国内技术相比表现为“三高一低”：

##### ① 高的出入口温度

由于上游设有预转化，转化入口温度高达  $600^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ ，转化入口温度的提高，有利于提高转化催化剂的利用率，有利于高温烟气热量利用，减少燃料消耗，降低装置的能耗。

随着冶金技术的发展，转化炉材质不断升级，使转化炉出口温度高达  $860^\circ\text{C}\sim 925^\circ\text{C}$  成为可能，增加转化深度，降低转化气中残余甲烷含量，从而提高单位原料的产氢率，降低原料的单耗，降低制氢的成本。

##### ② 高空速

与国内传统制氢技术相比，空速大大提高。转化炉碳空速高达  $1400\text{h}^{-1}$  左右，因而催化剂装填量减少，炉管根数减少。根据报价情况，单套 10 万  $\text{Nm}^3/\text{h}$  转化炉管根数在 250~282 之间。

##### ③ 高热流量

无论是采用顶烧炉还是采用侧烧炉，炉管热强度都有很大程度的提高，顶烧炉炉管热强度平均在 7 万  $\text{kcal}/\text{m}^2\cdot\text{h}$  左右，侧烧炉炉管热强度平均在 8 万  $\text{kcal}/\text{m}^2\cdot\text{h}$  左右。热流量大，为转化炉管高碳空速提供了保证。

##### ④ 低水碳比

转化炉出口温度每提高  $10^\circ\text{C}$ ，转化气出口残余甲烷含量降低约 0.8%。高的出口温度为降低水碳比提供了可能。水碳比降低可减少转化炉的热负荷，减少转化炉的燃料消耗，同时还会减少下游热回收设备的负担，从而降低氢气生产成本及能耗。

#### (4) 先进可靠的设计手段

通过几十年制氢技术的发展，国外大的制氢专利供应商在转化炉设计方面，都能够做到精确的优化设计。

——转化炉管工艺设计。采用先进的计算机程序进行设计，考虑转化反应动力学模型和沿转化炉管燃烧传热机理，通过对几十套、上百套生产装置进行逐步校核，能够比较真实地模拟整个转化炉管的纵向和径向温度分布，及炉膛的温度分布。

——转化炉选材和炉管厚度。在转化炉管选材方面，从早期的 HK40 (20Ni25Cr)，到 HP 系列改进型合金转化炉管，操作温度可提高，热疲劳寿命延长。同时，HP 材质的炉管在不增加管壁厚度的情况下，可增大炉管容积，同样的炉管数可提高生产能力 30% 以上。在确定炉管厚度方面，一方面考虑炉管温度梯度对转化炉管寿命的影响，另一方面充分考虑蠕变强度的影响。

——转化炉剩余寿命的检测。当停车时，通过无损探伤、蠕变测量等手段，可以预测转化炉的剩余使用寿命，保证转化炉在运行期间绝对安全。

#### (5) 高合金转化炉管的应用

从第一套转化炉投用至今，已经半个多世纪。粗略划分转化炉经历了四个发展阶段，从最初的 HK40 (20Ni25Cr) 到 HP40 (35Ni25Cr)、改进型 HP40 (25Cr20Ni-Nb)、以及微合金型 HP40

(25Cr20Ni-Micro alloy)。目前国内制氢转化炉材料仅使用到 HP40，转化炉出口温度普遍在 820℃~840℃。采用了改进型的 HP40 或微合金型 HP40 炉管，其炉管管壁比 HP40 薄，内外管壁传热温差小，效率高，使转化炉出口温度高达 900℃以上。据 Topsøe 报道，工业上已经有出口温度达到 965℃的装置。转化温度的提高有利于降低原料的单耗，降低制氢的成本，也使制氢的水碳比降到非常低的程度。

#### (6) 下集合管

由于制氢大型化的需要，转化炉操作温度的提高，已无法采用热壁集合管。从技术交流情况来看，转化炉管的下集合管都采用冷壁集合管。冷壁集合管的形式有两种：一种是全冷壁集合管，另一种是先热壁分支管过渡到冷壁下集合管。

Topsøe 采用全冷壁集合管的下集合管，KTI 和 Linde 采用热壁过渡的冷壁下集合管。全冷壁集合管的下集合管有一定的技术难度，象 Krupp Uhde 公司还形成了自己的技术秘密，但其投资相对于热壁过渡的冷壁下集合管要少些。热壁过渡的冷壁下集合管的结构非常成熟，但其流程多了一部分热壁过渡，而这部分由于温度高、压力高、临氢，使用的材料是和转化炉炉管同等的高合金材料，因而投资将有所增加。

#### (7) 转化炉管系统呈多样化

由于下集合管采用冷壁管，炉管受热膨胀仅仅是纵向向上膨胀，上集合管和转化炉普遍采用恒力弹簧吊架，这样能够比较准确地调节恒力弹簧受力，保证炉管不弯曲变形。

由于转化炉出口温度升高，下尾管材料很难满足塑性变形要求。因此多数专利商将转化炉管直接坐在下集合管上，而取消转化炉管下尾管，仅 KTI 称采用标准与其他两家不同，仍然保留下尾管，帮助吸收炉管受热膨胀的部分位移量。当采用炉管直接坐在下集合管上，恒力弹簧吊架所承受炉管加上催化剂的重量的 95%，而仅仅有 5%的加在下集合管上。尾管直接与下集合管连接，恒力弹簧吊架承受的力仅 50%。这部分设计每家都有自己的专利技术，已在工业上成功使用。

取消了国内通常保留的转化炉下法兰，催化剂采用上装上卸。这是由于多数专利商都采用预转化，进入转化炉管的气体几乎不含硫、氯等引起催化剂中毒的杂质，同时气体中不含 C<sub>2</sub> 以上的高级烃，大大减少了积碳的危险，催化剂上卸不太困难。

#### (8) 低 NO<sub>x</sub> 型烧咀

烟气中 NO<sub>x</sub> 排放量受下面几个方面的共同影响：

- PSA 尾气和补充燃料燃烧情况
- 燃烧空气的预热温度
- 空气的过剩系数
- 烧咀的选择

当燃烧所需空气没有预热时，采用普通的烧咀，空气过剩系数保持在 1.1，PSA 尾气和补充燃料能够完全燃烧，烟气中 NO<sub>x</sub> 化合物保持在 100ppm 以下。但随着燃烧所需空气的预热温度达 550℃左右，采用普通烧咀烟气中 NO<sub>x</sub> 化合物显著增加，不能满足更加严格的环保要求。空气过剩系数增大，生成 NO<sub>x</sub> 化合物机会增加，同时能耗也增加，因此空气过剩系数仍然维持在 1.1，都采用低排放 NO<sub>x</sub> 化合物的烧咀，来达到 NO<sub>x</sub> 化合物的排放要求。

#### (9) 节能降耗的手段更加精细

由于制氢的成本对原料和燃料的消耗极其敏感，因此各家对装置的节能降耗采取了更加多样和精细的手段：

①不设置开工加热炉和原料预热炉。一般来说圆筒炉的热效率仅在 85%左右，而且制氢本身有大量的过剩热量需要回收利用，取消开工加热炉和原料预热炉，利用自身过剩热量，减少燃料消耗，降低装置能耗，降低氢气的成本，同时减少工程投资。

② 降低转化炉排烟温度，提高转化炉热效率。燃料中含硫量降低，排烟温度更低，排烟温度一



一般为 150℃左右。炉的总热效率可达 92%以上。

③ 为了降低转化炉燃料消耗，尽量提高燃烧空气的预热温度。空气预热温度一般在 500℃~560℃。

④ 转化炉出口温度提高，对流段的烟气排放温度随之提高，一般高出转化炉出口温度 120℃左右，对流段的热负荷占制氢总热负荷的 50%~60% 以上，合理分配利用这部分热量，对装置节能降耗起着关键的作用。

(10) 限制烟气中 NO<sub>x</sub> 的排放，满足环保要求

严格的环保法规，对烟气中的氮氧化物的排放要求愈来愈严格，以前的排放指标已经不能满足新法规的要求。为了降低烟气中的氮氧化物和 NH<sub>3</sub> 的量，在转化炉设计时，专利商均采用了新型的降低 NO<sub>x</sub> 燃烧器，而且在其设计的制氢装置中被广泛采用。

对于有更严格的含氮化合物要求时，特别是当空气预热温度更高时，烟气中的氮氧化物随之增加，仅采用低氮氧化物燃烧器不能满足新环保法规对氮氧化物含量的要求。Topsøe 还开发了一种降低氮氧化物的新技术，在转化炉的对流段设置 SCR (Selective Catalytic Reduction) 单元，采用一种以 TiO<sub>2</sub> 做载体的立方型纤维催化剂，选择性转化，使氮氧化物降到几个 ppm 以下。该催化剂具有高活性、低压降等特点。

### 3.7 国内制氢技术的概况

国内轻油转化制氢技术自 20 世纪 60 年代初首套制氢装置投产以来，取得了可喜的进展。近 40 年来，国内陆续建成了大庆、荆门、茂名、南京、镇海等大型制氢装置。长期的生产实践证明，国内自行设计建设的制氢装置工艺可靠、开车方便、生产安全、原料、燃料单耗和主要性能指标已接近世界先进水平。在催化剂方面，齐鲁分公司研究院研制成功的系列转化催化剂已在许多工业装置上广泛使用。其活性、空速、强度、抗积碳性等主要性能指标，已达国际先进水平。

洛阳石油化工工程公司和北京设计院在烃类蒸汽转化制氢技术方面，具有明显优势和丰富的经验，自 1966 年大庆第一套 2 万 Nm<sup>3</sup>/h 投产，已经历时近 40 个年头，基本实现制氢设计国产化，其中包括国内最大规模的 6 万 Nm<sup>3</sup>/h 制氢装置。随着炼油工艺的发展，特别是加氢工艺技术促进了制氢技术的迅速发展，制氢技术大型化成为发展趋势，洛阳工程公司和北京设计院也开始在国外技术的基础上设计大型制氢装置，不久的将来 10 万 Nm<sup>3</sup>/h 以上制氢技术国产化是发展的方向。

国内单套最大规模的制氢装置是 6 万 Nm<sup>3</sup>/h 制氢，自 1999 年投产以来已经连续运转三年，这套装置的投产成功标志着制氢装置在国产化和大型化方面取得了一定突破，并积累了很多宝贵经验。但在参数优化和转化炉设计方面与国外专利商相比尚有明显差距，这是在大型化制氢开发过程中需要解决的问题。

我国制氢工艺状况：

以烃类为原料制取工业氢气的装置有 60 余套。

• 按工艺技术分类：

常规工艺占 1/3，产氢规模 41 万 Nm<sup>3</sup>/h

PSA 工艺占 2/3，产氢规模 60 万 Nm<sup>3</sup>/h

• 按转化炉型分类：

顶烧式转化炉占 2/3，产氢规模 60 万 Nm<sup>3</sup>/h

侧烧式转化炉占 1/3，产氢规模 40 万 Nm<sup>3</sup>/h

富氢气体提纯 1 套，产氢规模 5 万 Nm<sup>3</sup>/h

• 按进口和国产分类：

国外设计建造的装置占 10%，产氢规模为 12 万 Nm<sup>3</sup>/h

中国设计建造的装置占 90%，产氢规模为 90 万 Nm<sup>3</sup>/h

### 3.8 重质油部分氧化法制氢工艺

用重质烃制取氢气，其原料有原油、重油、减压渣油和沥青等。

部分氧化技术是指重质油经气化剂（氧气和蒸汽）雾化，再与氧气在高温下（1300℃~1400℃）进行的不完全燃烧，即部分氧化，生成以 CO、H<sub>2</sub> 为主的合成气的反应，没有催化剂参与。重质油是多种高级烃的混合物，其中硫以元素硫、硫化氢、硫醚、噻吩等形式出现。重质油与氧气、蒸汽均匀混合并被其雾化，通过喷嘴喷入气化炉，在炉高温辐射热下，立即进行升温蒸发、燃烧、裂解、转化四个过程，其总反应为：



然后经变换、脱硫、脱碳、甲烷化制得工业氢气。

重质烃的部分氧化法制取合成氨的合成气早在 20 世纪 70 年代在我国已有应用，如镇海、宁夏、乌鲁木齐等 30 万 t/a 合成氨厂。随着氢气需求量的大幅增加，特别是天然气或轻质烃类的短缺，使烃类水蒸汽转化工艺的采用受到了限制，近年来，以减压渣油、沥青等为原料的部分氧化法制氢工艺开始兴起。

重质烃气化生产裂解气技术经过几十年的发展，国际上具有代表性的技术有德士古（Texaco）工艺、壳牌（Shell）工艺。两种工艺流程气化条件相似，工艺过程大体相同。而在进炉物料预热程度、操作压力高低、设备结构、余热利用、脱除炭黑方面各具特色，形成各自的技术。下面重点介绍重质烃部分氧化法生产裂解气的工艺流程特点。

### 3.8.1 工艺流程组成

重质烃部分氧化法的工艺流程包括：

- （1）重质烃和气化剂的输送、加压、预热、预混合；
- （2）重质烃和气化剂通过烧嘴进入气化炉，在高温下进行非催化的部分氧化反应；
- （3）反应热回收利用；
- （4）裂解气的洗涤，彻底清除炭黑。

通过从高温裂解气冷却和热量回收方式不同分为两大流程，即急冷流程和废热回收流程，Texaco 采用急冷流程，而 Shell 采用的废热回收流程。近年又出现急冷-废热锅炉复合型流程。

### 3.8.2 各种工艺流程特点

#### 3.8.2.1 急冷流程

此流程由美国 Texaco 公司开发并推广，常称为 Texaco 流程。高温裂解气在急冷室直接与热水接触，进行热量与质量交换，急剧降低裂解气温度并使它被水汽充分饱和，同时大量脱除炭黑。然后，裂解气经进一步洗涤并脱除炭黑后，送往耐硫变换工序。

Texaco 公司脱除碳黑的典型设计是一文一洗，即设置一级文氏洗涤器，单段装有 4 块塔板的碳黑洗涤塔各一台。

#### 3.8.2.2 废热锅炉流程

此流程由荷兰 Shell 公司开发，也称为 Texaco 流程。高温裂解气进入火管，与管外锅炉给水换热降温，副产蒸汽供动力装置或工艺过程使用。

#### 3.8.2.3 急冷-废热锅炉复合型流程

为满足气化所产生的合成气同时供给制氢、氨、一氧化碳及其它碳一化学产品的需要，Texaco 公司又推出了急冷-废热锅炉复合型流程，即在气化炉燃烧室出口下设置气体分配室，分配室侧面导出裂解气进入废热锅炉，分配室下部导出裂解气进入急冷室。

### 3.8.3 几种主要流程介绍

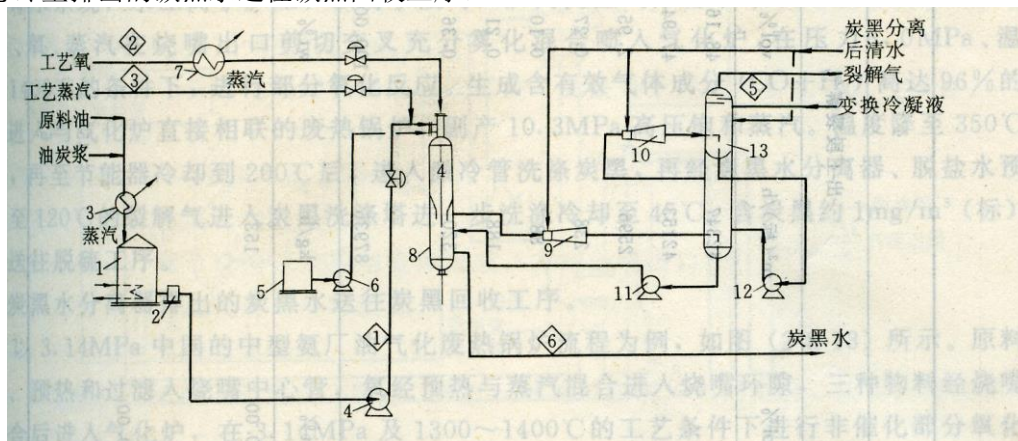
#### 3.8.3.1 急冷流程

本流程以 8.53MPa 的 Texaco 油气化二文二洗且油、氧均预热为例，如图 17 所示。

原料渣油与来自碳黑回收工序的油碳浆混合进入油预热器，预热至 230℃，经过滤后用往复式柱塞给料泵加压到 9.81MPa，与 9.81MPa 工艺蒸汽混合进入烧嘴环隙，9.51MPa 氧气经预热至

130℃进入烧嘴中心管，三种介质在烧嘴口充分交叉雾化混合进入气化炉，在压力 8.53MPa、温度 1300℃-1400℃的条件下，进行复杂的非催化部分氧化反应。产生的高温裂解气从燃烧室进入急冷室，与热水进行直接的热量质量交换。出急冷室的饱和裂解气温度约 260℃（高于露点 4℃-6℃），然后依次通过一号文氏洗涤器、碳黑洗涤塔下段和二号文氏洗涤器、碳黑洗涤塔上段。裂解气中的碳黑被来自变换工艺的工艺冷凝液和碳黑回收工序分离了碳黑的“清水”洗净。出气化工序的裂解气中碳黑含量小于 1mg/Nm<sup>3</sup>。

从急冷室排出的碳黑水送往碳黑回收工序。

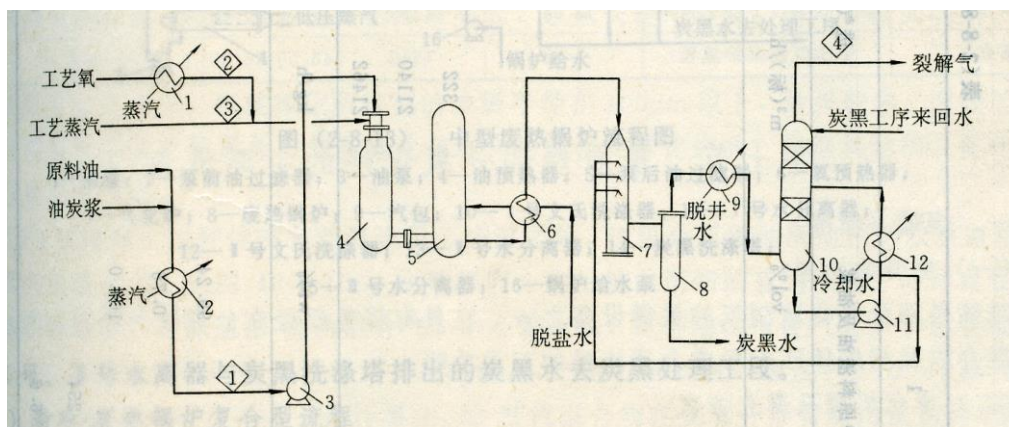


1—油罐；2—油过滤器；3—油预热器；4—给料泵；5—喷嘴冷却水高位槽；  
6—喷嘴冷却水泵；7—氧预热器；8—气化炉；9—I号文氏洗涤器；  
10—II号文氏洗涤器；11—激冷水泵；12—炭黑洗涤塔泵；13—炭黑洗涤塔

图 17 Texaco 急冷流程图

### 3.8.3.2 废热锅炉流程

以 Shell 公司废热锅炉流程为例，见图 18。此流程近来采用新兴的同心多环烧嘴。



1—氧预热器；2—油预热器；3—油泵；4—气化炉；5—废热锅炉；  
6—节能器；7—急冷室；8—炭黑水分离器；9—脱盐水预热器；  
10—炭黑洗涤器；11—炭黑洗涤塔循环泵；12—炭黑洗涤塔循环水冷却器

图 18 Shell 废热锅炉流程图

氧气经预热至 230℃，与 7 MPa、380℃工艺蒸汽混合，一部分进入烧嘴中心管外的一环隙，



此为氧-蒸汽内环隙，此环隙外的二环隙为 254℃ 原料油-炭黑油浆环隙，再外又是氧-蒸汽外环隙，另有 38% 的蒸汽量作为保护蒸汽进入最外环隙。为保护烧嘴，设置烧嘴头密闭的循环冷却水系统，水压高于炉压，以防事故时，炉内高温气体烧穿冷却设施而窜出。

油、氧、蒸汽在烧嘴出口剪切交叉充分雾化混合喷入气化炉，在压力 6.0MPa、温度 1300℃-1400℃ 的条件下，进行部分氧化反应。生成含有效气体成分(CO+H<sub>2</sub>) 高达 96% 的裂解气，进入与气化炉直接相联的废热锅炉，副产 10.3MPa 高压饱和蒸汽。温度降至 350℃ 的裂解气，再至节能器冷却到 200℃ 后，进入急冷管洗涤炭黑，再经炭黑水分离器、脱盐水预热器冷却至 120℃ 的裂解气进入炭黑洗涤塔进一步洗涤冷却至 45℃，含炭黑约 1 mg/Nm<sup>3</sup> 的裂解气送往脱硫工序。

从炭黑水分离器排出的炭黑水送往炭黑回收工序。

### 3.8.3.3 急冷-废热锅炉复合型流程

急冷-废热锅炉复合型流程图见图 19。

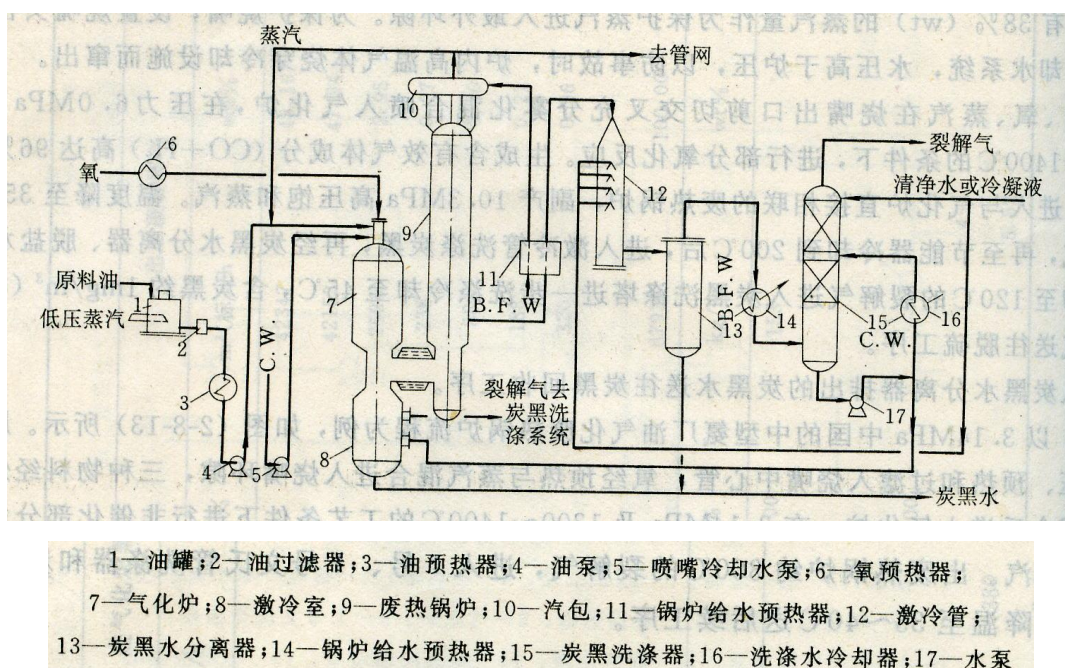


图 19 急冷-废热锅炉复合型流程图

原料油或沥青、蒸汽、氧气三种物料，在气化炉内进行非催化部分氧化，产生的裂解气分为两股：一股经急冷从 1350℃ 降至 260℃，出急冷室的裂解气被水蒸汽充分饱和，可满足这一部分裂解气 CO 变换反应需要，经过变换和净化，制取纯 H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 等产品。另一股裂解气经废热锅炉从 1350℃ 降至 350℃ 左右，副产高压饱和蒸汽，经洗涤炭黑并降温，制取羰基合成气或 CO 等产品。也可以两股裂解气按需配制不同 H<sub>2</sub>/CO 比的原料合成气，作各种用途。

部分氧化工艺复杂，除上面介绍部分氧化造气反应，主要还包括变换反应、复杂的脱 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 系统及克劳斯回收系统。主要设备包括气化炉、喷头、急冷室（或废热锅炉）、变换反应器、换热器、压缩机等约 200 台（套），部分设备需采用合金材料、钛材及碳钢内衬环氧树脂；部分氧化制氢还需要庞大的空分系统，生产 1 Nm<sup>3</sup> 工业氢，约需要 0.5 Nm<sup>3</sup> 纯度为 99.5% 的氧气，整个工程投资巨大，能耗高。

经部分氧化造气反应制得的裂解气含 45%-49% 的 CO，接着进行 CO 变换反应。变换反应采用 Co-Mo 耐硫变换催化剂。脱除气体中 H<sub>2</sub>S 的方法很多，一般可分为湿法和干法两大类。湿法脱硫按溶液的吸和再生性质可分为氧化法、化学吸收法、物理吸收法、物理-化学吸收法。

经过变换后气体中  $\text{CO}_2$  含量一般为 16%–40%，由于需要脱除  $\text{CO}_2$  的量较大，脱除  $\text{CO}_2$  是制氢/合成氨生产过程中能耗较高的工序。脱除  $\text{CO}_2$  的方法基本上可分为两大类，化学吸收法和物理吸收法。化学吸收法大多是使用碱性溶液为吸收剂，与  $\text{CO}_2$  进行化学反应而生成化合物；加热再生时，反应逆向进行并放出  $\text{CO}_2$ 。这类方法有热碳酸钾法、醇胺法等。物理吸收法一般用水和有机溶剂为吸收剂，溶剂吸收  $\text{CO}_2$  的容量随  $\text{CO}_2$  分压的升高而上升，再生依靠简单的闪蒸解吸和气提放出  $\text{CO}_2$ ，不消耗热量，总能耗比化学吸收法低，物理吸收法适用于气体中  $\text{CO}_2$  分压较高的情况，属于这类方法的有加压水洗法、低温甲醇洗法、聚乙二醇二甲醚法等。还有环丁砜法、甲基二乙醇胺法 (MDEA) 等吸收剂兼有物理吸收和化学吸收的特点，称物理—化学吸收法。

脱碳后，还有少量的  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ ，需要将其进一步脱除。一般用甲烷化催化剂使碳氧化合物与氢气反应生成甲烷后，作为工业氢气或合成氨的原料。

部分氧化法优点是使用的原料几乎没有限制。因此这项技术与全厂总流程规划在一起，通过采用价格低廉的石油焦、脱油沥青、减压渣油为原料，可以做到“汽电联产”，为全厂提供廉价的氢气、氮气、氧气、蒸汽和电力，解决高硫焦、脱油硬质沥青的出路问题。“部分氧化—汽电联产”工程能够起到提供全厂水、电、汽、风等公用工程的作用，在国外被称为是炼厂的“公用工程岛”。

#### 4. 煤或焦炭为原料的水煤气化法制合成气

以煤或焦炭为原料的水煤气化法主要应用于制取甲醇、氨的合成气，尚无用于制氢的报道。

固体原料的气化已有 100 多年的发展历史，先后开发了 100 多种气化工艺或气化炉型，有工业化应用前景的十余种。煤气化分类最常用的是按原料在气化炉内的移动方式分成固定床、流化床和气流床三种。也可按煤的粒度、气化剂种类、气化压力、灰渣排出方式、气化过程是否连续等方式来划分的。按原料的移动方式，又可根据原料与气化剂的相对流动方式分为逆流、并逆流和并流等三种。与这三种方式相对应的则是固定床 (移动床)，流化床 (沸腾床) 和气流床 (夹带床) 气化炉。

##### 4.1 固定床 (移动床)

固定床气化过程示意图 20。

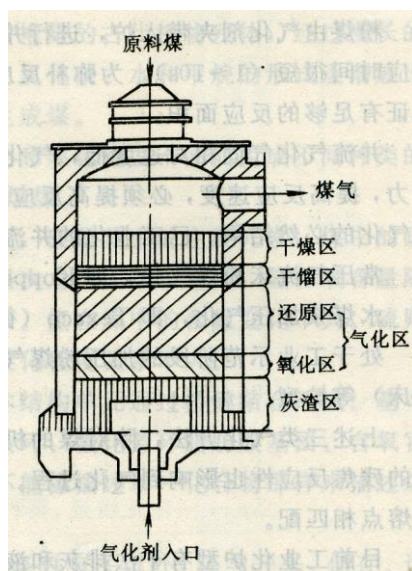


图 20 固定床气化过程示意图

原料块煤从炉顶加入，自上而下经历干燥、干馏、还原和氧化层，最终残余为灰渣经灰箱排出炉外。气化剂自下而上经灰渣层预热后进入氧化层和还原层 (两者合称气化层)，生成的煤气显热用

于煤的干馏和干燥。以下按煤的移动途径，对各层作一简单介绍。

干燥层:原料煤从炉顶入炉后与上行煤气进行换热,煤中水分得到蒸发,此时煤预热到 350℃左右。

干馏层:随着煤的缓慢下移,其温度约升至 550℃-600℃,这时煤中所含挥发分的大分子链发生裂解(脱除挥发分)并形成半焦。

还原层:半焦与上行煤气(约 1100℃)中的水蒸气和二氧化碳进行还原反应。

氧化层:经灰渣层预热的氧气或空气与碳燃烧,使床层温度升至 1300℃左右,为还原反应提供热量。

灰渣层:在气化炉炉蓖上覆盖一层灰渣,温度约 400℃,起到预热气化剂和保护炉蓖的作用。

此外,在煤气炉上部有一段自由空间,用以聚集煤气和沉降固体颗粒(带出物)的作用,防止后续设备的堵塞。

固定床气化的局限性是对床层均匀性和透气性要求较高,入炉煤要有一定的粒(块)度及均匀性。煤的机械强度、热稳定性、粘结性和结渣性等指标都与透气性有关,因此,固定床气化炉对入炉原料有很多限制。

固定床气化炉分常压、加床两大类。

#### (1) 常压气化炉

这种炉型通常用于生产发生炉煤气(空气煤气),水煤气或半水煤气。前者热值低,含氮过高,不能用于制氢/合成氨工业,这里不予讨论。后者是用蒸汽为气化剂,反应层吸热降温后再用空气燃烧升温如此间歇操作;也可用富氧-蒸汽连续气化制合成气;用 CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>还原焦炭制纯 CO 气。在中国的中小型氨厂大量使用这种气化炉制原料气,炉型以改良的 U·G·I 和改良平其式两种为主。

#### (2) 固定床碎煤加压气化

德国的鲁奇(Lurgi)炉是固定床碎煤加压气化的代表,用氧-蒸汽连续送入炉中制取水煤气,操作压力为 2.0 MPa-3.0 MPa。有固态排渣及液态排渣两种不同炉型。

### 4.2 流化床(沸腾床)

气化剂由炉下部吹入,使细粒煤(小于 6mm)在炉内呈并逆流反应,通常称为流态化或沸腾床气化。煤粒(粉煤)和气化剂在炉底锥形部分呈并流运动,在炉上筒体部分呈并流和逆流运动。为了维持炉内的“沸腾”状态并保证不结疤,气化温度应控制在灰软化温度(T<sub>2</sub>)以下。要避免煤颗粒相聚而变大以致破坏流态化,显然不能使用粘结性煤。由于炉内反应温度低(与气流床相比),煤的停留时间短(与固定床相比),并逆流气化对入炉煤的活性要求很高,只有高活性褐煤才适应。由于炉温低、停留时间短,带来的最大问题是碳转化率低,飞灰多、残碳高,且灰渣分离困难。其次是操作弹性小(控制炉温不易)。已工业化的气化炉主要为常压温克勒(Winkler)炉及加压高温温克勒(HTW)炉两种。

### 4.3 气流床(夹带床)

粉煤由气化剂夹带入炉,进行并流式燃烧和气化反应(火焰反应)。受气化空间的限制,反应时间很短(1s-10s)。为弥补反应时间短的缺陷,要求入炉煤粒度很细(小于 0.1mm),以保证有足够的反应面积。

并流气化相对速度低,气化反应是朝着反应物浓度降低的方向进行。为增加反应推动力,提高反应速度,必须提高反应温度(火焰中心温度在 2000℃以上),采用液态排渣是并流气化的必然结果。已工业化的并流气化气流床的炉型有:

常压气流床粉煤气化,即 Koppers-Totzek(柯柏斯-托切克,简称 KT)炉。

水煤浆加压气化,即 Texaco(德士古)炉。

处于工业示范阶段的加压粉煤气化炉,即 SCGP(Shell 煤气化工艺)和 Prenflo(加压气流床)等炉型。

上述三类气化方法，除对煤的物理性质各有要求外，煤的化学活性包括脱除挥发分的残焦反应性也影响到气化过程。对气流床气化，煤及其残焦的化学反应活性还需与煤的灰熔点相匹配。

目前工业化炉型有干法排灰和液态排渣两种排灰方式，灰的熔融行为包括灰熔点和熔渣粘度特性对气化过程也有直接影响。固定床和流化床要求灰软化温度(ST)大于 1250℃，而气流床则要求有较低的灰渣流动温度(FT)，一般应低于 1350℃-1400℃。气流床液态排渣炉的操作极限，应控制熔渣粘度小于 25Pa·S (250P)，粗略地估计，气化温度应高出灰渣流动温度(FT) 50-100℃。对于高灰熔点煤，可借助于添加助熔剂(一般为 CaCO<sub>3</sub>，或 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)来降低灰熔点和改善熔渣粘温特性。

各类气化方法的主要特点见表 9。

表 9 各类气化方法的主要特点

气化方法		固定床		流化床		气流床	
典型工业炉		UGI	Lurgi	Winkler	HTW	KT	Texaco
灰排出状态		干灰		干灰		熔渣	
原料煤特性	对小颗粒煤	受限		好		不受限	
	对粘结性煤	受限	需搅拌	受限		不受限	
	对煤的变质程度	无烟煤	褐煤	褐煤		任何煤	
	对灰熔点要求	高		高		低	
操作特性	气化压力/MPa(A)	常压	2-3	常压 1.0		常压 4~6.5	
	气化温度(出口)/℃	~400		850~900~1100		1350~1600	
	炉内最高温度/℃	<ST		850~900~1100		>2000	
	耗氧量	无	低	低		高	
	耗蒸汽	高		高		低 无	
	煤在炉内停留时间	90min		15 min		1S	5S
煤气成分%	H <sub>2</sub>	~40	37~39	34~36		31	35
	CO	~32	20~23	30~40		58	45
	CO <sub>2</sub>	~8	27~30	13~15		10	15-20
	CH <sub>4</sub>	0.8	10~12	1~2		<0.1	
	N <sub>2</sub>	~20	0.5				
煤气含焦油、烃类、酚		极少量	大量	极少量		无	

#### 4.4 Texaco 水煤浆加压气化工艺

德士古发展公司(TDC)开创的水煤浆气化工艺顺利地解决了煤粉升压和输送的难题，使粉煤气流床部分氧化有了突破性的进展(实现加压操作)。成为煤造气的代表性技术。德士古水煤浆气化工艺有以下优缺点。

(1) 煤种适应范围较宽，理论上可气化任何固体燃料，如各种煤、石油焦、煤的液化残渣等，只是从经济角度出发，德士古法最适宜气化那些低灰、低灰熔点的年轻烟煤，一般情况下不宜气化褐煤(成浆困难)。

(2) 工艺灵活，合成气质量高(CH<sub>4</sub>小于 0.1%，不含烯烃、高级烃、焦油、醇等)，产品气可适用于化工合成，制氢和联合循环发电等。

(3) 水煤浆进料简单可靠，工艺流程简单，气化压力最高可达 6.5MPa 并实现大型化，国外单台炉最大日处理煤量 1800t，相当于日产合成氨 1200t。

(4) 不污染环境，三废处理较方便。

(5) 可实现过程的计算机控制和最优化操作。

工艺流程按热回收方式不同，可分成急冷流程和废热锅炉(废锅)流程。急冷流程系将高温煤气在气化炉底部的急冷室内用热水急冷至露点，饱和了水蒸气的煤气再经洗涤后送到下一工序。这种流程多用于 CO 须全部变换(如制氨、制氢)的场合，流程相对简单，但能耗略高；废热锅炉流程



多用于 CO 不须变换的场合，如制 CO 气或 OXO 合成气、IGCC，先用废热锅炉(辐射式和对流式三台串联)回收煤气显热，产生高达 10.5MPa 高参数蒸汽，以做到能量综合利用。也有人将废锅流程分为全废锅(辐射加对流)和半废锅(只有辐射段)两种并推荐 IGCC 用全废锅流程，甲醇(CO 部分变换)用半废锅流程。这样做法虽技术合理，但在实际应用上大多宁愿选用比较简便的急冷流程。

急冷式工艺流程示于图 21，废热锅炉式流程示于图 22。

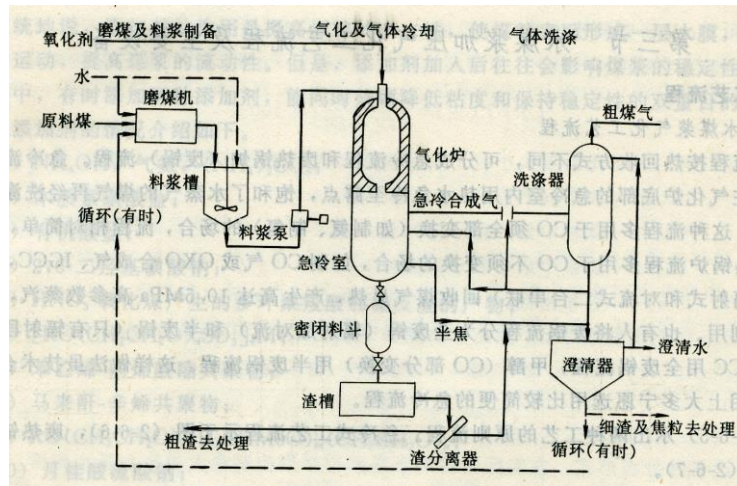
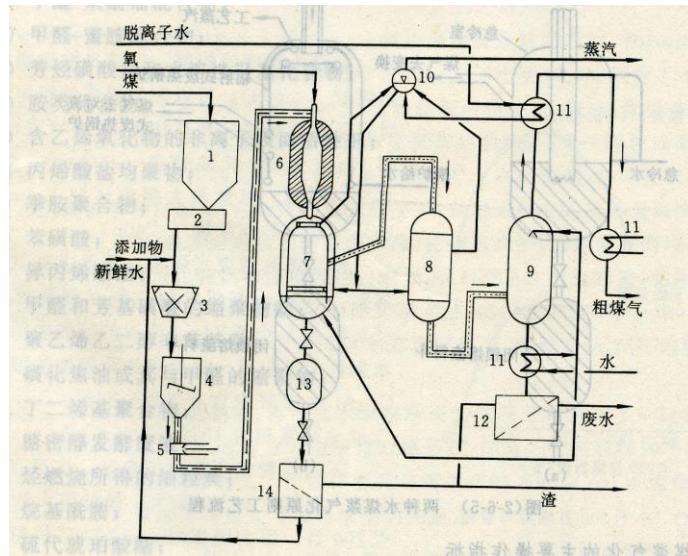


图 21 急冷式工艺流程



1—煤斗；2—称量带式输送机；3—磨碎机；4—煤浆槽；5—供料泵；6—反应器；7—辐射式锅炉；8—对流式锅炉；9—洗涤器；10—蒸汽包；11—换热器；12—灰渣分离器；13—灰锁斗；14—灰渣分离器

图 22 废热锅炉式流程

产生的粗煤气经变换、脱硫脱碳、甲烷化等工序后，作为工业氢气或合成氨的原料。其工艺过程与重质烃部分氧化法类似，不再叙述。

#### 4.5 Shell 气流床粉煤加压气化工艺

早在 1974 年，荷兰谢尔(Shell)国际石油公司和原联邦德国 Krupp-Koppers 公司就着手联合开发 Shell-Koppers 气化工艺，并在荷兰阿姆斯特丹完成小试(6t/d)。1978 年在德国哈尔堡建立了



一套 Shell-Koppers 工业示范装置，气化规模 150t/d 煤，操作压力 3.0MPa。主要试验结果如下：

合成气组分	% (v/v)
CO <sub>2</sub>	2.16
CO	67.49
H <sub>2</sub>	25.06
N <sub>2</sub> + Ar	5.06
H <sub>2</sub> S + COS	0.23
碳转化率	97.9%
冷煤气效率	75.29%

Shell-Koppers 炉是常压 KT 炉的发展，其主要工艺特点是采用密封料斗法加煤装置和粉煤浓相输送，主要设备气化炉采用冷壁结构。Shell-Koppers 炉于 1981 年操作 6000 多小时，后来两合作者各自单独开发干法气化工艺，即 Shell 煤气化工艺和 Krupp-Koppers 的 Prenflo 工艺。

世界上首套采用 Shell 煤气化工艺的大型工业装置正在中国石化洞庭氮肥厂建设，近期将开车运行。

#### 4.6 灰熔聚流化床气化工艺

熔聚流化床气化技术核心是在流化床气化炉的分布板区加装喷嘴。在操作中一部分气化剂从分布板进入气化炉，另一部分则由喷嘴进入。由喷嘴以高速进入的气化剂在炉内形成一个固相(煤粉)浓度较低气相(氧)浓度较高的区域，从而相应出现一高于平均床温的局部高温区，使灰粒的表面发生液相低熔点共熔物的富集。这些表面富集了液体的灰粒，在射流内的运动过程中，会粘附小的颗粒而不断长大或与其他颗粒合并而形成大的颗粒。当颗粒到不足以被射流气体托附时落下并从分离管分离而排出炉外。这一过程被称之为灰的熔聚分离过程。灰的熔聚分离现象，使气化过程的排灰中碳含量降低，同时更多的细粉被灰粘附而随灰一起排出，这样就可减少气体中细粉的带出量，增加过程的气化效率。

目前采用此项技术的气化工艺包括：KRW、U-gas、ICC 过程。其中 KRW、U-gas 为美国公司开发，不做叙述，仅介绍我国开发的 ICC 过程。

中国科学院山西煤炭化学研究所 (ICC) 于 1980 年开始了基于灰熔聚技术的流化床粉煤气化工艺的开发工作，并于 1985 年底完成了处理量为 1t/d 的研究工作。处理量为 24t/d 的中试装置于 1990 年投入实验，于 1991 年 8 月完成。图 23 为中试工艺流程图。

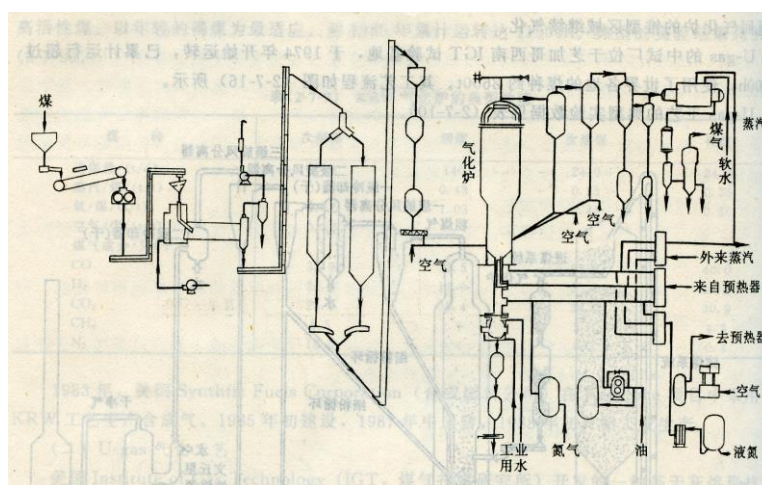


图 23 ICC 中试工艺流程图

自 1990 年 11 月开始，到 1995 年 9 月为止先后进行了焦粉、东山瘦煤、神木煤、洗中煤等煤

种的试验，共计 70 余次，累计时间近 1000h，其中两次连续运行超过 100h。除进行空气鼓风的试验外，还进行了氧气鼓风制合成气的试验。表 10 为典型气化试验结果。

在中试的基础上，于中国镇江建设了工业示范装置。规模为 100t/d，气化炉直径 2m，使用空气鼓风制发生炉煤气，现已开始运转。

表 10 ICC 典型气化试验结果

项目 / 煤种	东山瘦煤	东山瘦煤	西山煤
气化剂	空气-蒸汽	氧气-蒸汽	富气-蒸汽
进煤量/ (kg/h)	640	505	780
空气量/ (m <sup>3</sup> /h)	1848	124*	474
蒸汽量/ (kg/h)	331	625	534
氧气量/ (m <sup>3</sup> /h)		261	327
CO	15.34	23.41	24.88
H <sub>2</sub>	14.32	38.20	35.4
煤气组分/%(vol)			
CO <sub>2</sub>	11.21	27.24	17.94
CH <sub>4</sub>	1.35	1.55	1.93
N <sub>2</sub>	57.77	9.61	19.85

注：氧气鼓风中以空气为进煤吹送气

## 5. 烃类蒸汽转化制氢催化剂

烃类蒸汽转化制氢工艺所涉及的催化剂包括原料精制催化剂，烃类蒸汽转化催化剂，CO 变换催化剂，甲烷化催化剂和 PSA 吸附剂。上述几类催化剂及吸附剂在我国经过几十年的研究开发，已经广泛应用于工业制氢装置上，其性能达到了国际先进水平。目前国内 60 余套制氢全部应用国内开发生产的催化剂和吸附剂，并且部分催化剂产品还推广应用到国外。

### 5.1 原料精制催化剂

由于烃类蒸汽转化过程对原料有严格的要求，因此，用于制氢的烃类原料在进入制氢装置前，首先进行的是原料精制处理（以前一般称为净化脱毒）。原料的精制既包括脱毒，也包括原料中烯烃的加氢饱和，特别是对于焦化干气、焦化富气、催化干气等富含烯烃的原料。原料脱毒主要包括：有机硫化物的氢解和脱除，氯化物的氢解和脱除，砷和铅的脱除等。

烃类原料的精制过程要根据原料中毒物种类、含量多少和烯烃含量的多少来选择合适的催化剂或催化剂组合。

#### 5.1.1 有机硫加氢转化催化剂

烃类原料，特别是石脑油等液态烃类中通常含有多种硫化物，一般不含烯烃或含有很少烯烃（一般小于 1%）。据统计，石脑油中的有机硫化物种类有时多达 70 余种，其中包括硫醇类、硫醚类、二硫化物、硫氧化碳和噻吩类。这些有机硫必须先经过加氢转化生成易于脱除的硫化氢后才能被吸附脱除。

有机硫加氢一般要求在 320℃~400℃ 的温度条件下进行。液态烃类原料的液空速为 1.0 h<sup>-1</sup>~6.0h<sup>-1</sup>，气态烃原料按空速 1000 h<sup>-1</sup>~3000h<sup>-1</sup> 控制，氢油体积比为 80~100，操作压力一般根据装置系统压力决定。国内常用烃类原料有机硫加氢转化催化剂主要性质及适用条件见表 11。

其中 T201 加氢脱硫催化剂采用了大孔径和大表面积为载体而提高了加氢转化能力。特别是对较复杂的有机硫化物，如噻吩，转化率均高于国外产品。T201 催化剂曾两次通过英国 ICI 公司的考核。在国内年产大型合成氨装置和以石脑油为原料的制氢装置上得到广泛应用，其最长运行寿命高达 13 年，超过国外平均使用寿命 8 年~10 年。

表 11 国内常用加氢转化催化剂主要性质及适用条件

催化剂型号	T201	T203	T204	T205
催化剂体系	Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-Mo/TiO <sub>2</sub>
外形尺寸/mm	$\Phi$ 3 条	$\Phi$ 3 $\times$ (3-8) 条	$\Phi$ 3 $\times$ (3-8) 条	$\Phi$ 3 $\times$ (5-10) 条
堆密度/kg $\cdot$ L <sup>-1</sup>	0.60-0.80	0.7-0.8	0.7-0.8	0.9-1.1
侧压强度/N $\cdot$ cm <sup>-1</sup>	$\geq$ 80			$\geq$ 70
使用压力/Mpa	3.0-4.0	2.0-4.0	2.5-5.0	常压-4.0
使用温度/ $^{\circ}$ C	320-400	370-380	330-380	250-400
气空速/h <sup>-1</sup>	1000-3000	1000-3000	1000	3000
液空速/h <sup>-1</sup>	1-6	4-7	4-7	
入口有机硫/ppm	100-200	$\leq$ 200	$\leq$ 270	100-200
出口有机硫/ppm	$\leq$ 0.1	$\leq$ 0.1	$\leq$ 0.1	$\leq$ 0.2
适用原料	天然气、轻油	天然气、轻油	轻油	天然气、炼厂气

### 5.1.2 有机硫加氢转化及烯烃饱和和双功能催化剂

对于富含烯烃的原料，原料的精制包括有机硫加氢转化和烯烃饱和。这就对加氢催化剂提出了新的要求。由于烯烃加氢饱和反应是强烈的放热反应，原料每 1%的烯烃加氢反应放热会使催化剂床层产生 23 $^{\circ}$ C 以上的温升。因此，如何将反应热取出或有效利用是这类催化剂要解决的问题。

针对高烯烃含量烃类原料，西北化工研究院研究开发的 JT-1G 型催化剂兼具有烯烃饱和与机硫加氢转化的双重功能。该催化剂低温活性好，并对 CO 及 CO<sub>2</sub> 甲烷化副反应有较强的抑制能力，同时从工艺上解决了如何抑制烯烃加氢饱和和放热引起温升及对有机硫转化问题的影响，首创了焦化干气一次直接加氢净化的工艺。该院开发的 JT-4 型双功能加氢转化催化剂则采用  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合载体，并对外形进行了改进，呈三叶草形，从而提高了催化剂的有效表面利用率。由于催化剂中 TiO<sub>2</sub> 的存在不仅大大改善了催化剂中 MoO<sub>3</sub> 的分散状态，并使 MoO<sub>3</sub> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面更易被还原和硫化。因此在处理低含硫量的物料时，不需补硫仍有较高活性的特点。由于 Ti-Co 之间存在协同效应，加入 TiO<sub>2</sub> 使催化剂活性中心数目增加，因而 JT-4 型具有更高的脱硫和脱氮活性，在国内首先用于含高浓度烯烃（如 20%）催化干气的等温-绝热加氢工艺或变温-绝热加氢工艺中。表 12 是目前国内应用最广泛的炼厂气加氢处理催化剂。

T205 型催化剂和 JT-4 型催化剂采用 TiO<sub>2</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合载体，具备低温高活性的特点。但距离国外同类产品 180 $^{\circ}$ C-250 $^{\circ}$ C 的操作温度还有差距。而且国产催化剂堆密度普遍偏高。

表 12 国内有机硫加氢与烯烃饱和和双功能催化剂性质及适用条件

型号	JT-1G	JT-4
载体	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>
外形尺寸/mm	$\Phi$ (2.5-4) 球	$\Phi$ 2.5 $\times$ (4-10) 三叶草
堆密度/kg $\cdot$ L <sup>-1</sup>	0.65-0.85	0.70-0.85
径向抗压碎强度/N $\cdot$ cm <sup>-1</sup>	$\geq$ 50N/颗	$\geq$ 60
使用压力/Mpa	1.0-5.0	1.8-5.0
使用温度/ $^{\circ}$ C	200-280	200-280
气空速/h <sup>-1</sup>	/	<1000
入口有机硫/ppm	$\leq$ 200	$\leq$ 200
出口有机硫/ppm	$\leq$ 0.5	<0.5
入口烯烃浓度/%	$\leq$ 6.5	6.5-20
出口烯烃浓度/%	$\leq$ 0.1	0.5-5.0
适用原料	焦化干气	催化干气

### 5.1.3 有机硫加氢转化催化剂的选择

国内的加氢转化催化剂由于开发目的不同,组分及制备工艺不同,性能也有差异,工业应用时应针对不同的原料和不同的工艺,确定不同型号的加氢转化催化剂。

(1) 对于以天然气、油田气或轻油为原料的制氨和制氢装置,可选用 T201 型加氢转化催化剂,亦可采用 T203 型。但后者活性组分略低。若实际操作温度不高,可选用以  $\text{TiO}_2$  或  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  为载体的 T207 型催化剂或 T205 型催化剂。

(2) 对于含烯烃较高的焦化干气(含烯烃 6%左右)可采用 JT-1G 型催化剂,通过绝热加氢工艺完成烯烃饱和及有机硫加氢转化。对于含烯烃更高的催化干气(含烯烃 15%左右,最高达 20%)采用 JT-4 型与 JT-1G 型催化剂的串联形式,使用效果更好。其中 JT-4 应用于等温或变温加氢反应器, JT-1G 用于绝热加氢反应器。也可选用 T205A/T205B 型催化剂。

### 5.1.4 氧化锌脱硫剂

氧化锌脱硫剂是一种转化吸收型固体脱硫剂,其主要活性组分是  $\text{ZnO}$ ,有时添加  $\text{MgO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  等促进剂及矾土、水泥、纤维素等胶粘剂和发孔剂。氧化锌脱硫剂不仅能脱除  $\text{H}_2\text{S}$ ,还能脱除一些简单的有机硫化物,但对噻吩转化吸收能力很低。氧化锌脱硫剂具有脱硫精度高,硫容大的特点,经氧化锌脱硫后,净化气总硫含量可降到  $0.03\text{mg}/\text{m}^3$  以下,其质量硫容高达 25% 以上。

氧化锌脱硫剂使用方便,是一种常用精脱硫剂,也是目前烃类蒸汽转化制氢原料脱硫普遍采用的脱硫剂。

表 13 是目前国内常用氧化锌脱硫剂的主要型号、技术指标及操作条件。

表 13 氧化锌脱硫剂主要型号、技术指标及操作条件

型号	T302Q	T305	T306	T309	T310
外观	深灰色球	浅蓝色条	浅褐色条	灰白色条	白色条
粒度/mm	$\Phi 3.5\text{-}4.5$	$\Phi 4\times 4\text{-}10$	$\Phi 5\times 5\text{-}10$	$\Phi 5\times 5\text{-}10$	$\Phi 5\times 5\text{-}10$
堆密度/ $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.8-1	1.1-1.3	1.1-1.2	1.1-1.2	0.9-1.1
侧压强度/ $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	$>20\text{N}/\text{颗}$	$>40$	$\geq 50$	$\geq 50$	$\geq 50$
操作温度/ $^{\circ}\text{C}$	200-350	200-400	180-400	常温	20-40
操作压力/MPa	2.8	0.1-4.0	4.0	2.0-3.0	常压
条穿透硫容/%	$>20$	$>22$	$>25$	相对 90%(室温)	$>10$ (室温)
件出口硫/ $\times 10^{-6}$	$<1$	$<0.1$	0.1	$<0.1$	$<0.05$

其中, T305 氧化锌脱硫剂是目前国内烃类蒸汽转化制氢原料净化过程普遍采用的脱硫剂。

### 5.1.5 脱氯剂

根据氯化物的特点,一般选用高活性的金属氧化物做活性组分,为了保护氧化锌脱硫剂,脱氯剂放在脱硫剂前面。国内生产的脱氯剂种类很多,主要有 T402、T404 等牌号,一般为  $\Phi 3\sim 5$  直径的球状,在常温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$  温度范围内,气空速  $2500\text{ h}^{-1}\sim 5000\text{ h}^{-1}$ ,液空速  $1\text{ h}^{-1}\sim 5\text{ h}^{-1}$  条件下,脱氯精度可达到小于  $0.1\text{ppm}$ 。

表 14 是目前国内常用的脱氯剂情况。

不同的脱氯剂适用不同的场合。在选用脱氯剂时,要根据具体的工艺条件及对脱氯的要求而定。一般要求所选脱氯剂的使用条件,诸如温度、压力、出口氯含量等应与所用工艺的工况条件相匹配。某些脱氯剂可能在使用过程中会流失一些组分,对下游催化剂造成危害,因此,在选择脱氯剂时应将此因素考虑在内。

表 14 国内工业上应用的脱氯剂性能

型号	T402	T404	T408	T409	KT405	KT406	KT407	KT408	NC-2303
外观	白色球	白色球	浅灰色	灰白条	灰色条	灰色条	白色球	浅灰色	灰色球
规格/mm	φ(3-5)	φ(4-6)	φ4	φ4	φ5×(5-15)	φ5×(5-12)	φ(3-4)	φ5×10	φ(3-6)
堆密度/kg·L <sup>-1</sup>	0.8-1.1	0.9-1.0	0.7-0.9	0.7-0.85	0.7-0.8	0.7-0.8	0.8-1.0	0.75	0.9-1.2
强度N·cm <sup>-1</sup>	>30	80-100	>50	≥50	≥70	>80	80~100	>50	≥80
适用压力/MPa	0.1-5	0.1-4	常压-4	常压/加压	0.1-5	0.1-5	0.1-5	不限	常压-30
温度/°C	100-370	30-400	200-400	常温-400	120-350	120-400	常温-400	50-300	100-450
空速/h <sup>-1</sup>	1000-3000	1000-3000	≥3000	500-3000	1000-1500	1000-1500	500-2500	<2000	500-1000
入口氯, μg·g <sup>-1</sup>	1-100	1-1000	1-1000	<100	1-200	10-200	1-200	<500	
出口氯, μg·g <sup>-1</sup>	<0.1	0.1~0.2	≤0.2	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
氯容, %	14	10~20	≥25	≥29	>30	30	>20	>20	30

### 5.1.6 脱砷剂

轻油或炼厂气中砷含量有时可达 200ppb，在进入转化之前必须脱到小于 5ppb。为此部分制氢装置设置了专门的脱砷反应器，所采用的脱砷剂全部为国内产品，主要型号有 3665、JT-2 等，在适当的工况条件下，能够将砷脱至小于 3ppb。

国内工业用脱砷剂分为常温型和加温型两大类，在制氢装置应用的脱砷剂均应用于 300℃ 以上，因此一般使用镍系加氢脱砷剂。国内镍系加氢脱砷剂的组成及性能见表 15。

镍系脱砷剂一般是指镍钼加氢转化催化剂和高镍含量加氢脱砷催化剂两种。镍系脱砷剂主要是 NiO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系，也有以 SiO<sub>2</sub> 或 TiO<sub>2</sub> 为载体的。此种脱砷剂在制氢、制氨工业中应用较为广泛。该类脱砷剂在加氢脱砷的同时，也进行加氢脱硫。但其有机氮加氢性能优于钴钼，同时兼具烯烃、氧加氢等功能，在操作温度下（350℃ 以上），钴、镍元素均会与砷结合形成稳定的化合物，起到脱砷作用，但结合了砷后，催化剂的加氢活性下降。

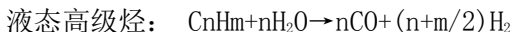
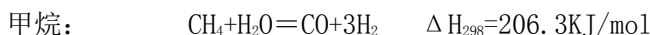
表 15 国内主要工业用镍系脱砷剂的组成及性能

型号	3665	JT-2	JNM-2	KH-03	RAS-2 (B)	DAS-2
Ni%	2-3	2-4	2.5-3.5	2-3	≥18	7.17
MoO <sub>3</sub> /%	12-15	≥14	14-17	10-14		15.9
载体	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
外形尺寸/mm	φ6×3-4片	φ2-4球	φ2×4-10条	φ4-6球	φ1.2-2.6三叶草	φ2.8×4-8
堆密度/kg·L <sup>-1</sup>		0.60-0.80	0.7-0.9	0.7-0.9	0.75-0.85	0.95
强度/ N·cm <sup>-1</sup> 或粒 <sup>-1</sup>		>50	50	>50	24-32	261
使用压力/MPa	2.5	2.0-6.0	2.0-6.5	2.0-6.0	1.4-1.6	1.5
使用温度/°C	300	320-400	300-400	300-400	290-310	180-220
液空速/h <sup>-1</sup>	6	1.5-4.0	1-6	1-6	6.5-8.2	5.5
入口有机硫/μg·g <sup>-1</sup>	350	<200	200	100-200	160-260	
出口有机硫/μg·g <sup>-1</sup>	<2	0.3	4	0.3	13-30	
入口砷浓度/ng·g <sup>-1</sup>	107	<200	200	100-200	150-315	230
出口砷浓度/ng·g <sup>-1</sup>	0.77	<10	<4	1	<1	<10
适用原料	直馏汽油	轻油		轻油	轻油、汽油	石脑油

## 5.2 烃类蒸汽转化制氢催化剂

### 5.2.1 烃类蒸汽转化制氢基本原理

制氢装置的转化工段是整个装置的核心，催化剂是实现烃类蒸汽转化反应的关键。烃类蒸汽转化过程可以用下列反应来表示：



另外还有伴随 C-H 和 C-C 键断裂而发生的催化裂解、热裂解、结炭和水煤气消炭反应。

与以甲烷为主的气态烃原料相比，液态烃组成比较复杂，有直链烷烃、环烷烃、芳烃。转化过程中，一方面这些烃类与水蒸汽发生催化转化反应；另一方面烃类还会发生催化裂解反应和均相热裂解反应。除甲烷以外，一般烃类在 200℃ 以上，其分解自由能为负值。而一般工业装置上，水蒸汽转化炉管内催化剂床层的温度是 450℃~800℃，所以裂解反应很容易发生。大量裂解产物经过进一步的聚合、芳构化和氢转移等反应都会导致结炭。所以轻油水蒸汽转化催化剂必须具有良好的抗积炭性能。这是催化剂能否正常使用的关键，也是轻油蒸汽转化催化剂和以甲烷为主的气态烃（例如天然气和油田气）蒸汽转化催化剂的最本质差别。

由于液态烃原料的组成比较复杂，反应又处于一个 450℃~800℃ 的列管式变温床层内。因此液态烃加压水蒸汽转化制取氢气或合成气过程是一个包含多种平行反应和串联反应的复杂反应体系。包括高级烃的热裂解、催化裂解、脱氢、加氢、积炭、氧化、变换等反应。由于床层温度变化大，不同部位的反应过程变化也很大，因此要求催化剂必须具有适应这种复杂反应体系的综合性能。实践证明，液态烃蒸汽转化催化剂既表现出金属催化剂的性能，又表现出酸碱催化剂的性能，在同一催化剂上达到各种性能的兼容。这与甲烷水蒸汽转化很不相同，转化甲烷时对催化剂的要求是较高的活性和稳定性，液态烃蒸汽转化更重要的则是要求催化剂必须同时具备很强的抗积炭性能，同时还必须具有很高的使用强度、合适的孔分布及孔道结构、活性组份的易还原性和催化剂较好的再生性能。

催化剂的上述基本性能往往又是互相矛盾的，例如增加催化剂体相的碱性和流动碱的浓度，可以明显提高抗积炭性能，可又同时降低了活性；强化活性组分的分散性提高了活性，却又不可避免地降低了还原性；提高其低温还原性能又会使镍晶粒易于长大，使活性稳定性变差；增加其裂解活性，可减少尾气中残余芳烃、乙烷等，却导致催化剂的积炭增多；单纯提高机械强度，往往导致大孔减少，从而降低了催化剂的表观活性；因此液态烃蒸汽转化催化剂研制的总体思路是要仔细平衡上述诸性能，合理调配各种催化组元，使之互相协调，在同一催化剂上达到多种性能的兼容，尽量达到最佳平衡，才能使催化剂满足液态烃加压蒸汽转化这样一个复杂反应体系的要求。

在大约 450℃~800℃ 的变温床层内，从入口到出口的层温度差别很大，液态烃蒸汽转化过程是相当复杂的，即使较轻的烃类原料反应过程也是很复杂的。其反应过程见示意图 24。

从图 24 可以看出，液态烃蒸汽转化过程中的积炭倾向是很强的，有多种反应向生成炭的方向进行，而且结炭区集中在床层的 25%~40% 位置。在顶烧炉型中，这个部位正是集中供热区，热流密度高，加剧了结炭反应的发生。因此，要求上部催化剂必须有良好的抗积炭性能。由于上段转化催化剂具有良好的抗积炭性，而下段转化催化剂具有很高的转化活性和热稳定性。这样的上、下段组合使用能够针对上、下段床层转化反应过程的不同特点，充分发挥转化催化剂良好的综合性能。

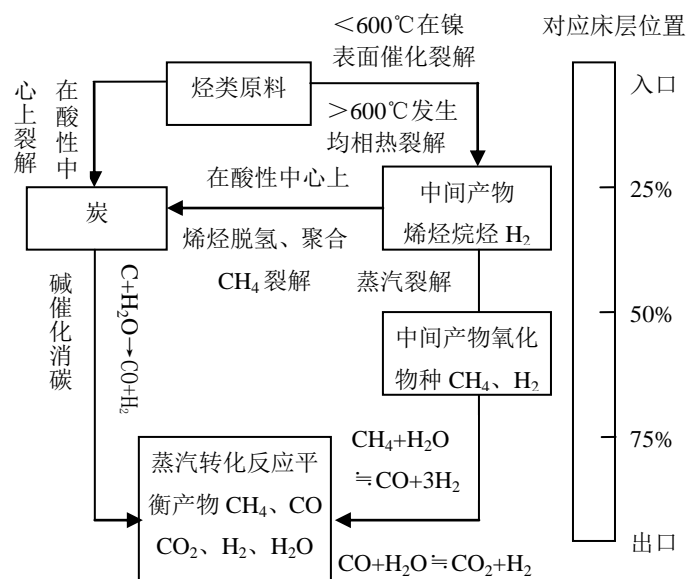


图 24 烃类蒸汽转化反应过程

### 5.2.2 液态烃蒸汽转化催化剂

目前，国外研制生产液态烃蒸汽转化制氢催化剂的公司只有丹麦托普索公司和原来的英国 ICI 公司。现在 ICI 公司的这部分技术已与英国马修一庄信公司整合。国内从事该项研究工作的只有中石化齐鲁分公司研究院。表 16 是目前国内液态烃蒸汽转化催化剂的型号、技术指标及使用条件。表 17 是典型的制氢用户情况。

表 16 国内液态烃蒸汽转化催化剂型号、技术指标及使用条件

催化剂	Z402	Z409	Z405G	Z417	Z418	Z419	Z403H
形状	拉西环	拉西环	拉西环	四孔圆柱状	四孔圆柱状	四孔圆柱状	拉西环
尺寸 (OD × ID × H) mm	16 × 6 × 6.5 ~ 7.0	16 × 6 × 6.5 ~ 7.0	16 × 6 × 16	16 × 4 × 6.5 ~ 7.0	16 × 4 × 16	16 × 4 × 6.5 ~ 7.0	16 × 6 × 16
堆密度 kg/m <sup>3</sup>	1000 ~ 1200	950 ~ 1200	950 ~ 1100	950 ~ 1100	900 ~ 1050	900 ~ 1100	900 ~ 1100
强度 (N/颗)	>300	>270	>600	>200	>400	>200	>300
NiO (%)	>16	>22	>10	>16	>10	>22	>30
K <sub>2</sub> O (%)	5.5 ~ 6.5	6 ~ 7	0	5.5 ~ 6.5	0	6 ~ 7	0
使用位置	上部床层	上部床层	下部床层	上部床层	下部床层	上部床层	全床层
适用炉型	顶、侧烧	顶、侧烧	顶、侧烧	顶、侧烧	顶、侧烧	顶、侧烧	侧烧
适用原料	干点 < 180℃ 的石脑油、LPG、各种炼厂干气	干点 < 210℃ 的石脑油、LPG、炼厂干气	石脑油、LPG、各种炼厂干气	干点 < 180℃ 的石脑油、LPG、各种炼厂干气	石脑油、LPG、炼厂干气	干点 < 210℃ 的石脑油、LPG、各种炼厂干气	干点 < 180℃ 的石脑油、LPG、各种炼厂干气

表 17 典型制氢用户情况 (包括制取羰基合成气)

项目	制氢 A	制氢 B	制氢 C	制羰基合成气
设计能力 (Nm <sup>3</sup> /h)	40,000	20,000	5,000	40,000
转化炉型	顶烧炉	侧烧炉	侧烧炉	侧烧 + 顶烧
原料	石脑油	加氢干气和轻油混合原料	液化气和碳五原料	石脑油
H <sub>2</sub> O/C	3.5 ~ 4.5	4.5	5.6	2.0 ~ 3.0
转化压力 (MPa)	3.0	2.1	2.2	1.6
入口温度 (℃)	500	465 ~ 470	450	500
出口温度 (℃)	780	800	824	860
转化出口甲烷 (v)%	5.5 ~ 6.5	2 ~ 2.4	1.0 ~ 1.3	1.2 ~ 1.8

### 5.2.3 气态烃蒸汽转化催化剂

随着天然气资源的日益广泛应用,将地处偏远的天然气转化为易于贮运,并且用途广泛的化肥和甲醇,越来越多受到重视和应用。但用于制氢,目前国内仅有大庆石化、燕山石化、独山子石化有天然气转化制氢装置。用于天然气蒸汽转化过程的催化剂在国内主要有西南化工研究院、齐鲁分公司研究院、四川化工厂等,国外的公司较多,但目前在中国的应用不多。表 18 是国内天然气转化催化剂型号及技术指标。

表 18 国内天然气蒸汽转化催化剂型号及主要技术指标

催化剂	Z412W	Z413W	Z416	Z110Y	Z107	Z111	CN-16
形状	七筋车轮状	七筋车轮状	多孔圆柱状	五筋车轮状	拉西环状	五筋车轮状	多孔圆柱状
尺寸(OD×ID×H)mm	16×9	16×16	16×4×8	16×16(或×9)	16×6×16(或×8)	16×16(或×9)	16×3.5×16
堆密度 kg/m <sup>3</sup>	1050~1200	1000~1150	950~1100	1140~1240	1200~1250	~1200	1000~1100
强度(N/颗)	>400	>800	>300	>245	>300	>300	>250
NiO(%)	>13	>13	>13	>14	>14	>14	>14
使用位置	上部床层	下部床层	全床层	全床层	全床层	全床层	全床层
适用原料	天然气 油田气	天然气 油田气	天然气 油田气	天然气 油田气	天然气 油田气	天然气 油田气	天然气 油田气

由于天然气制氢总量不大,该类催化剂在制氢装置的应用较少,只在仅有的 3 套制氢装置应用。天然气和油田气转化催化剂主要用于蒸汽转化制取氨合成气和甲醇合成气的工艺中。国内该类催化剂的研制生产单位均具有较高的研发水平,产品完全满足国内用户需求,因此,国外同类产品在国内几乎没有市场。

### 5.2.4 烃类蒸汽预转化催化剂

烃类蒸汽预转化工艺早期只是用来从液态烃生产富甲烷气。到 20 世纪 80 年代后,逐步应用于制氢过程。近年来,随着制氢装置节能降耗要求的提高,特别是以减小转化炉,提高装置能量利用率为目的新型节能工艺,一般都采用预转化设计。制氢装置采用预转化技术后,所有的液态烃全部转化为富甲烷气后,进入转化炉,转化入口温度可以提高至 600℃ 以上,进一步降低转化炉的燃料消耗,提高装置热效率。

目前,国内应用预转化技术的制氢装置共有 5 套,其中 1 套为引进鲁奇技术建于 20 世纪 80 年代。其余 4 套均为国内设计单位独立设计或改造完成。其中 2 套以石脑油为原料,1 套以油田气为原料,1 套以炼厂干气为主要原料,并混用轻石脑油。

目前国内预转化催化剂的型号及应用情况见表 19。

表 19 国内烃类蒸汽预转化催化剂的型号及应用情况

催化剂型号	Z501	Z502	Z503	CN-14	Z103PH
外观及形状	黑色片状	灰色拉西环	黑色片状	黑色片状	黑色拉西环
NiO(%)	>55	>18	>50	>55	>30
适用原料	石脑油	油田气、 天然气	轻石脑油、 炼厂气	轻石脑油	油田气、 天然气
生产单位	齐鲁分公司	齐鲁分公司	齐鲁分公司	西南院	辽河催化剂厂



应用预转化催化剂及工艺技术,对于新建烃类蒸汽转化制氢装置减小转化炉和老制氢装置节能扩产改造,具有十分显著的效果。

#### 5.2.5 自热转化催化剂

自热转化制氢工艺由于受氧气资源的影响,在国内尚未进行工业应用。但根据目前国外该技术的发展,结合我国实际情况,齐鲁分公司研究院进行了自热-换热转化制氢工艺及催化剂的开发。现已完成配套自热及换热转化催化剂的实验室研究工作,并完成了该工艺的概念设计。

#### 5.2.6 烃类蒸汽转化催化剂

制氢装置的转化工段是整个装置的核心,中国最早所使用的转化催化剂多数为进口产品,进入20世纪80年代以后,逐步被中石化齐鲁分公司研究开发的Z402/Z405、Z409/Z405G、Z417/Z418、Z419/Z418、Z412W/Z413W催化剂所取代。该系列烃类蒸汽转化催化剂,适用于顶烧、侧烧等各种转化炉型,在列管式转化中按比例装填。

##### (1) Z402/Z405G 催化剂组合

Z402/Z405G 催化剂 1982 年首次在以轻油为原料的齐鲁石化胜利炼油厂一制氢和吴泾化工厂应用并获得成功,齐鲁石化胜利炼油厂一制氢的首炉使用寿命达到四年。1985 年通过中石化总公司的技术鉴定并获中石化科技进步一等奖,之后在我国制氢装置上开始推广应用。在十几套制氢装置上,催化剂平均寿命达到 3-5 年。

Z402/Z405G 催化剂目前除了应用于以轻油为原料的制氢装置以外,在锦州、抚顺、武汉、石家庄等众多以炼厂气为原料的制氢装置上使用,应用在辽河制氢以石脑油和油田气原料交替使用的转化过程也取得了良好的使用效果。

##### (2) Z409/Z405G 催化剂组合

(3) Z409/Z405G 催化剂 1991 年首次在洞庭氮肥厂和齐鲁石化胜利炼油厂二制氢应用并获得成功,1992 年在湖北化肥厂应用成功。Z409/Z405G 催化剂在洞庭氮肥厂、湖北化肥厂取代了“气改油”装置长期使用的进口催化剂,使转化催化剂寿命由 1 年延长到 1.5-2 年;在齐鲁石化胜利炼油厂 4 万 Nm<sup>3</sup>/h 大型制氢设计过程中,采用 Z409/Z405G 组合催化剂,降低了水碳比,节能降耗效果十分明显;在其它用户的使用过程中也同样获得了节能增产所带来的巨大效益。1993 年通过中石化总公司的技术鉴定并获科技进步一等奖,1995 年获国家科技进步三等奖,之后在我国十几套化肥和制氢装置上推广应用;Z409/Z405G 轻油蒸汽转化催化剂的开发成功,使我国的转化催化剂实现了全部国产化。1994 年 Z409/Z405G 催化剂出口到朝鲜。

##### (4) RZ409/RZ405G 催化剂组合

还原型 RZ409/RZ405G 催化剂在广石化化肥厂等三家侧烧炉型的“法型厂”取代了丹麦 Topsøe 公司的 RKNR 和 Z403H 催化剂,使转化催化剂寿命从不到 1 年延长到 3 年;1998 年通过了中石化总公司的技术鉴定,获中石化科技进步二等奖。

##### (5) Z412/Z413 催化剂组合

Z412/Z413 油田气蒸汽转化催化剂九十年代初开发成功,首先应用在以天然气为原料的小型化肥装置上,使用寿命达到四年多。之后应用于以天然气、油田气为原料的四川维尼纶厂 10 万吨/年甲醇、齐鲁二化、燕山石化制氢等十多套装置上。随着我国气田的开发和西气东输工程的建设,该催化剂的应用领域将越来越广。

##### (6) Z417/Z418 催化剂组合

四孔型催化剂开发成功后以其优良的性能迅速打开和占领了市场。Z417/Z418 催化剂与 Z402/Z405G 相比几何表面大、堆密度小、传热效果好的特点使催化剂的活性提高、床层阻力减小、生产负荷大幅度提高。镇海炼化制氢在扩产 20%的改造中使用该组催化剂取得了显著效果。齐鲁石化胜利炼油厂制氢装置换用 Z417/Z418 催化剂,使装置对原料的适应性增强,达到了操作优化、效益优化。

该组催化剂已经在国内二十余套制氢装置上成功应用，适应原料范围广，开工运行灵活度大，可以单独应用石脑油、液化气、炼厂气、天然气、油田气原料，也可以使用任何比例的混合原料，正常使用寿命达三年以上。

#### (7) Z601/Z602 催化剂组合

Z601/Z602 催化剂是针对炼厂气、轻烃原料开发成功的新型催化剂。它具有性能好、成本低、竞争力强的优势。主要特点是在保证足够的抗积碳性的前提下，提高催化剂转化轻质烃类的性能，降低成本和市场售价，以其优质优价参与市场竞争。

#### (8) 低温绝热预转化催化剂

烃类蒸汽低温绝热预转化催化剂为中石化股份公司立项开发的项目，成功应用于巴陵石化、高桥石化、塔河石化等制氢装置。2003 年通过中石化股份公司组织的工业应用技术鉴定，技术性能达到国际先进水平。

### 5.3 CO 变换催化剂

CO 变换反应根据操作温度不同分为中温变换和低温变换。两种变换反应过程分别采用不同的催化剂。中温变换催化剂一般是铁铬系催化剂，国内使用的中变催化剂主要有 B110、B110-2、B113 等十几个牌号的催化剂，催化剂一般为棕褐色或呈褐色Φ9~5 片状。使用之前先经过硫化还原。B113 催化剂是一种非硫酸盐法生产的低成本催化剂，硫化时间短，对缩短开工时间十分有利。该催化剂是目前国内制氢装置使用最为普遍的中变催化剂。

所有的烃类蒸汽转化制氢工艺均有中温变换反应过程。通过中温变换，在 320℃~430℃ 温度条件下将出口转化出口工艺气中的 CO 含量降低到 2.0%~3.0%，之后通过 PSA 进行氢气提纯，对于常规的化学净化法制氢工艺，则进入低温变换反应器进一步降低 CO 含量。

国内中变催化剂和生产厂家主要有辽河催化剂厂、南化公司催化剂厂、河南新乡百代催化剂公司、西北化工研究院等。

低温变换催化剂采用铜锌系催化剂，国内使用的低变催化剂主要有 B203、B204、B205 等型号，形状为Φ5×3.5~5.0 片状。通常在 180℃~260℃ 温度条件下将 2.0%~3.0% 的 CO 含量变换降低到 0.2%~0.3%。低温变换一般只用于常规制氢装置。

国内低变催化剂和生产厂家主要有辽河催化剂厂、南化公司催化剂厂等。

近年来新建制氢装置都采用 PSA 氢提纯工艺，低温变换催化剂只是在早期建设的制氢装置使用。

国内 CO 变换催化剂技术十分成熟，该类产品完全能够满足国内制氢装置需求。

### 5.4 甲烷化催化剂

由于氢气中 CO、CO<sub>2</sub> 对后序加氢产生不良影响，所以工业氢气中要求 CO、CO<sub>2</sub> 总量小于 20ppm。甲烷化的作用是把常规制氢流程中脱碳后工艺气体中少量的 CO、CO<sub>2</sub> 加氢反应生成甲烷，以消除 CO<sub>x</sub> 对后续加氢过程的不良影响。

在我国制氢领域，使用的甲烷化催化剂主要有 J103H、J105 等型号。该类催化剂均为镍系，形状为Φ5×5 左右的片状。在温度 280℃~400℃ 条件下进行 CO、CO<sub>2</sub> 甲烷化反应，使氢气中 CO、CO<sub>2</sub> 总量降到小于 20ppm。

### 5.5 变压吸附剂

变压吸附所用的吸附剂主要是分子筛和活性炭。

分子筛对气体吸附顺序一般为：



活性炭对气体的吸附顺序一般为：



此外，活性氧化铝和硅胶也是变压吸附的辅助吸附剂，活性氧化铝具有较好的耐热性，首先脱

除进料中的水分和芳烃。硅胶主要用于净化气体中的重烃和酸性气体。

目前中国生产的变压吸附剂也逐步应用于各种变压吸附分离过程中，其中产氢量 6 万 Nm<sup>3</sup>/h 的大型单套 PSA 已经国产化。

## 6. 结束语

通过对我国目前制氢原料、工艺及催化剂的全面调研与总结，可以发现目前的制氢工艺仍以烃类原料蒸汽转化法为主。炼化企业所需氢气的 90% 左右来源于此。而重油部分氧化工艺、煤气化工艺在制氢领域应用很少，主要应用于各种合成气的生产。制约此类工艺应用的因素主要是投资巨大，氢气成本高，此外作为原料的重油、煤等近年价格涨幅较大。

国内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。所用原料具有鲜明的中国特色，即原料来源复杂、杂质含量较高、组成变化较大。在烃类转化制氢工艺设计及催化剂的研究开发方面与世界先进水平还有一定差距，主要表现在装置的大型化方面。通过积极地对外交流、引进吸收、加强研究开发投入，将会迅速达到国际先进水平。

烃类资源的有限性和不可再生性，以及环保法规日益严格，极大促进了加氢工艺技术的发展，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，其需求量越来越大。由此带动了制氢装置的大规模建设和工艺技术进步，降低氢气成本也显得十分迫切。降低氢气成本的主要途径有：开发并应用先进的制氢工艺、装置大型化、尽可能多地使用廉价原料，尽可能降低装置能耗等。目前国内炼厂气制氢和多种原料混用制氢占全部制氢装置的 70% 以上。烃类转化催化剂作为制氢工艺过程实现的关键，其性能适应性非常重要。因此，要不断开发性能更加优良、适用的催化剂，适应先进新工艺和不同原料的要求。