

大规模焦炉气变压吸附制氢工业应用及改进技术展望

杨炎锋 张佩兰

为了解决河南神马尼龙化工公司扩产后原料氢气缺口,利用焦化公司富裕焦炉煤气作原料采用变压吸附(Pressure Swing Adsorption,简称PSA)技术制取纯氢,2005年5月11月装置开始建设,2006年11月建成投产,该装置设计处理气量20500Nm³/h,产品氢气能力10000Nm³/h,氢气纯度不小于99.99%(v%)。

当时国内焦炉气制氢技术应用在石化、冶金行业,最大生产规模为1500Nm³/h,运行时间最长的规模是1000Nm³/h,大部分规模在1000Nm³/h以下。如何结合焦炉气条件,将设计规模放大近十倍,成为国内第一大规模焦炉气制氢装置,成为该套装置能否成功的关键,装置投运后在工艺设计、设备、运行等方面出现诸多问题,经过调整、改造,目前生产达到了设计条件,运行稳定。

一、焦炉气制氢工艺流程及技术特点

(一)变压吸附的基本原理

变压吸附(PSA)技术是近30多年来发展起来的一项新型气体分离与净化技术。变压吸附法的基本原理是利用吸附剂对不同气体的吸附容量、吸附力、吸附速度随压力的不同而有差异的特性,在吸附剂选择吸附的条件下,加压吸附混合物中的易吸附组份(通常是物理吸附),当吸附床减压时,解吸这些吸附组份,从而使吸附剂得到再生。采用两塔或多塔交替循环操作,实现工艺过程的连续。

(二)工艺流程简述

原料压缩工序。该工序中设置了电除焦将原料气中的焦油进行脱除,原料气压缩机为喷液螺杆式压缩机,两套过滤系统,将原料气中所夹带的喷液介质进行过滤再生,经过滤后将焦炉煤气加压,满足后续工序的要求。

预处理 冷冻、净化分离工序。该工序主要由冷冻系统和除油器组成。采用冷冻分离的方法,焦炉煤气温度降至5—10℃后将气体中的机械水、焦油、

苯、萘等重组分析出后用低压蒸汽进行吹除后再生备用。本工艺设置了两套冷冻分离系统,可以实现在线切换操作,冷媒采用冷冻盐水(乙二醇)。净化用两塔吸附工艺,当一个吸附器进行吸附操作时,另一个吸附器进行蒸汽再生,两个吸附器交替运行,达到连续脱除杂质的目的。为了方便吸附剂的更换,对吸附塔结构进行专门设计。吸附剂为可再生循环使用,设计使用寿命为一年。

PSA PSA-C/R 工序。本工序由8台吸附器组成,该工序的主要目的是脱除煤气中强吸附组份HCN、C₂⁺、CO₂、H₂S、NH₃、NO、有机硫以及大部分CH₄、CO、N₂等,产品气称为半成品气(此时氢气含量为94—95%),经逆放和抽空解吸的解吸气作为贫氢煤气返回煤气管网继续使用。

半成品气压缩和精脱硫工序。将半成品气中的硫含量脱除达到产品的要求;并将半成品气从0.45MPa压缩至1.3MPa,满足后续工序的要求。PSA : PSA-H₂和脱氧工序。本工序由6台吸附器组成,该工序的主要目的是从S、O₂、CO、H₂O等杂质均被脱除达到产品质量要求。当产品中的氧含量不符合产品质量要求时,开启脱氧系统。当产品中氧含量达到产品质量要求时,不启动脱氧系统。

(三)焦炉气制氢工艺技术特点

工艺设计思路。按照国内焦炉气制氢常规设计和生产运行情况,通常在焦炉煤气预处理(原料气净化)后进入变压吸附装置,变压吸附装置处理能力在国内是完全成熟的,所以本装置关键是预处理放大设计。按照常规设计,预处理包含洗苯、电捕焦、干法或湿法脱硫、冷冻分离及除油、变温吸附。本装置处理焦炉煤气已经是经过洗苯的,设计焦炉煤气在通过两级冷冻分离除油及预处理后,焦炉煤气中容易对吸附剂造成中毒的重组份(苯、萘、焦油等)得到了彻底脱除,焦炉煤气得到了彻底净化,进入下步变压吸附工序的原料气为净化气。

脱硫设计特点。本设计脱硫设计巧妙,避免了常规脱硫占地多、投资高、如湿法脱硫环境污染大,运行成本高、劳动强度大的缺点,该装置设计脱硫为干法脱硫,利用吸附剂对不同组份的吸附量随压力的不同而呈现差异的特性,使强吸附组份与弱吸附组份实现分离,吸附容量较大的强吸附组份COS、SC₂、H₂S、CO₂、C₂及部分CO、CH₄被吸附留在床层,而较小吸附容量的弱吸附组份H₂、N₂从床层出口端输出,吸附饱和的吸附剂通过减压和抽空冲洗等步骤使其解吸再生。在脱碳同时脱除硫,产生的含硫废气送锅炉燃烧,达到热值再利用。整个过程在环境温度下进行。

与常规干法脱硫相比,吸附剂可再生,使用到一定程度后更换。

二、投产及生产中出现的问题

焦炉气制氢装置自2006年10月开车以来,据生产数据统计,全装置因工艺原因每小时损失氢量最大7000Nm³/h,最小2000Nm³/h,装置产能与设计偏离较大。

冷冻分离系统是用焦炉煤气制氢技术的关键,它由A、B两套系统和制冷机组冰机组成,主要功能是净化焦炉煤气中的萘、焦油、苯、机械水等重组分,防止这些组分带入下工序吸附塔造成吸附剂中毒或吸附性能下降。

冷冻分离系统前半部由预冷器、过冷器、分离器组成,后半部分由除油器等设备组成,前半部分主要是将压缩后的煤气进行冷却,将温度降至5—10℃,此时煤气中机械水、焦油、苯、萘等重组分被析出,在分离器内分离。从目前运行状况来看,由于焦炉气中苯、萘等有机物严重超标,结果大量的苯、部分萘、柴油等在冷冻分离系统不能脱除,全部进入除油系统,在除油器也不能把关后,影响到吸附剂有中毒,被迫多次停车检修,最后只好更换吸附剂。

■ (杨炎锋,1965年生,毕业于华东理工大学,河南神马尼龙化工有限责任公司总工程师,高级工程师)