

焦炉煤气制氢及氢气精制工艺总结

崔广才

(河南省煤气(集团)有限责任公司, 河南 郑州 450001)

摘要:焦炉煤气制氢工艺在钢厂已得到了广泛地应用,取代了水电解制氢等高消耗的生产模式,就地取材变废为宝,随着吸附剂技术的不断发展,进一步提高了制氢技术水平,结合在某钢铁公司制氢装置的运行情况,提出了自己的一些建设性的改进措施。

关键词:变压吸附; 解析; 氢气精制

中图分类号: TQ116.23

文献标识码: B

文章编号: 1003-3467(2011)19-0048-03

由于变压/变温吸附(PSA/TSA)气体分离技术是依靠压力或温度的变化来实现吸附与再生的,因而再生速度快、能耗低,属节能型气体分离技术。并且,该工艺过程简单、操作稳定,对于含多种杂质的混合气可将杂质一次脱除,得到高纯度产品。因而近三十年来发展非常迅速,已广泛应用于含氢气体中氢气的提纯,混合气体中一氧化碳、二氧化碳、氧气、氮气、氩气和烃类的制取。而其中变压吸附制取纯氢技术的发展尤其令人瞩目。

1 工艺装置

以某钢铁公司冷轧工程中的制氢装置为例,该项目采用的焦炉煤气变压吸附制氢装置共分煤气压缩系统、初步处理系统、变压吸附提氢系统以及氢气精制系统四大块。要求氢气合格率达 99.999%,氧气 $\leq 2 \times 10^{-6}$,甲烷 $\leq 1 \times 10^{-6}$ 。氢气露点在 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。这样的工艺要求目前在国内是很高的。

1.1 流程简述

经过煤气压缩机一段压缩后的焦炉煤气在 0.2 MPa 的压力下首先进入除油塔,除去绝大部分焦油和部分烃类物质,再进入预处理塔,除去硫、萘及氨等杂质,处理后的焦炉煤气进压缩机二、三段压缩在压力为 1.7 MPa 后排出送去变压吸附工段(PSA)。变压吸附工段进行氢提纯,由五台相同的吸附塔及顺放气罐、解吸气缓冲罐组成;经 PSA 氢提纯后的氢气纯度大约 99.99% 送去氢气精制工段。进入氢气精制工段的氢气经过脱氧、干燥除水后得到大于

99.999% 的纯度送去用户。而预处理工段的再生气源,由吸附塔解吸出来的解吸气去再生预处理塔,对吸附剂进行再生处理,再生后废气进入管网。

1.2 工艺操作过程

1.2.1 压缩工序

压缩工序由 1 台三级往复式压缩机组成,原料气压力为 0.003 ~ 0.007 MPa(G),一级压缩出口的压力为 0.21 MPa(G),然后进入预处理系统除去萘、焦油、 NH_3 、 H_2S 及其它 C_5 以上的重烃等化合物。处理后的焦炉煤气进压缩机,经压缩机第二、三级压缩至约 1.7 MPa(G)后进入后续 PSA 氢提纯系统。

1.2.2 预处理工序

来自压缩一段,压力约 0.21 MPa(G)的焦炉煤气进入预处理工序后,首先经过过滤器分离掉其中夹带的油和水滴,然后自预处理塔底进入预处理塔,除去焦油和萘、硫化氢、氨及其它 C_5 以上的重烃等化合物,系统由两台组成,其中一台处于吸附状态,而另一台处于再生状态。当预处理塔吸附焦油、萘、硫化氢、氨及其它 C_5 以上的重烃等化合物接近饱和时即转入再生过程。预处理塔的再生过程包括:①降压过程,预处理塔逆着吸附方向,即朝着入口端卸压,气体排至煤气管网。②加热脱附杂质,用 PSA 工序副产的解吸气经加热至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后逆着吸附方向吹扫吸附层,使萘、焦油、 NH_3 、 H_2S 及其它在加温下得以 C_5 以上的重烃等化合物完全脱附,再生后的解吸气送回焦炉煤气管网用于燃料。③冷却吸附

收稿日期:2011-08-16

作者简介:崔广才(1971-),男,从事生产技术管理工作,电话:13937181188。

剂,脱附完毕后,停止加热再生气,继续用常温再生气逆着进气方向吹扫吸附床层,使之冷却至吸附温度。吹冷后的解吸气也送回焦炉煤气管网用于燃料。④升压过程,用处理后的煤气逆着吸附方向将预处理塔加压至吸附压力,至此预处理塔就又可以进行下一次吸附了。

1.2.3 变压吸附工序

本装置变压吸附(PSA)工序采用5-1-3 PSA工艺,即装置由5个吸附塔组成,其中一个吸附塔始终处于进料吸附状态,其工艺过程由吸附、三次均压降压、顺放、逆放、冲洗、三次均压升压和产品最终升压等步骤组成,具体工艺过程如下:经过预处理后并经煤气压缩机压缩的净化煤气首先进入除油过滤器和除油塔除去气体中夹带的少量重烃及压缩过程的润滑油,然后自塔底进入吸附塔中正处于吸附工况的吸附塔,在吸附剂选择吸附的条件下一性除去氢以外的绝大部分杂质,获得纯度大于99.9%的粗氢气,从塔顶排出送净化工序。

当被吸附杂质的传质区前沿(称为吸附前沿)到达床层出口预留段某一位置时,停止吸附,转入再生过程。吸附剂的再生过程依次如下:①均压降压过程,这是在吸附过程结束后,顺着吸附方向将塔内的较高压力的氢气放入其它已完成再生的较低压力吸附塔的过程,这一过程不仅是降压过程,更是回收床层死空间氢气的过程,本流程共包括了三次连续的均压降压过程,以保证氢气的充分回收。②顺放过程,在均压回收氢气过程结束后,继续顺着吸附方向进行减压,顺放出来的氢气放入顺放气缓冲罐中混合并储存起来,用作吸附塔冲洗的再生气源。③逆放过程,在顺放结束、吸附前沿已达到床层出口后,逆着吸附方向将吸附塔压力降至接近常压,此时被吸附的杂质开始从吸附剂中大量解吸出来,解吸气送至解吸气缓冲罐用作预处理系统的再生气源。④冲洗过程,逆放结束后,为使吸附剂得到彻底的再生,用顺放气缓冲罐中储存的氢气逆着吸附方向冲洗吸附床层,进一步降低杂质组分的分压,并将杂质冲洗出来。冲洗再生气也送至解吸气缓冲罐用作预处理系统的再生气源。⑤均压升压过程,在冲洗再生过程完成后,用来自其它吸附塔的较高压力氢气依次对该吸附塔进行升压,这一过程与均压降压过程相对应,不仅是升压过程,而且也是回收其它塔的床层死空间氢气的过程,本流程共包括了连续三次均压升压过程。⑥产品气升压过程,在三次均压升

压过程完成后,为了使吸附塔可以平稳地切换至下一次吸附并保证产品纯度在这一过程中不发生波动,需要通过升压调节阀缓慢而平稳地用产品氢气将吸附塔压力升至吸附压力。经这一过程后吸附塔便完成了一个完整的“吸附-再生”循环,又为下一次吸附做好了准备。

1.2.4 氢气精制工序

从变压吸附(PSA)工序来的氢气是含有少量氧气的粗氢气,纯度尚达不到要求,需要净化。粗氢气首先进入脱氧塔,在其中装填的新型Ba催化剂的催化下,氧和氢反应生成水,然后经冷却器冷却至常温,再进入由两个干燥塔、一个预干燥塔、一台分液罐、两台换热器等组成的等压TSA干燥系统。经干燥后的产品氢即可达到纯度99.999%、氧含量小于 2×10^{-6} 、甲烷含量小于 1×10^{-6} 、露点低于 -65°C 的要求。

等压TSA干燥系统的工艺过程如下:脱氧后的氢气首先经流量调节回路分成两路。其中一路直接去干燥塔,其中装填的干燥剂将氢气中的水分吸附下来,使氢气得以干燥。在一台干燥塔处于干燥的状态下,另一台干燥塔处于再生过程。

干燥塔的再生过程包括加热再生和吹冷两个步骤。在加热再生过程中,另一路再生氢气首先经预干燥塔进行干燥,然后经加热器升温至 140°C 后冲洗需要再生的干燥塔,使吸附剂升温、其中的水分得以解吸出来,解吸气经冷却和分液后再与另一路氢气汇合,然后去处于干燥状态的干燥塔进行干燥。在吹冷过程中,再生氢气直接去处于再生状态的干燥塔,将干燥塔温度降至常温,然后再经加热器加热后去预干燥塔,对预干燥塔中的干燥剂进行加温干燥,然后经冷却和分液后再与另一路氢气汇合,最后去处于干燥状态的干燥塔进行干燥。

2 改进建议

该制氢装置建成投运后,各项指标均达到了合同要求的指标,总的来说,整体工艺是先进的,满足了业主要求,达到了预期的效果。以下是作者对整个装置的一些看法和建议:

2.1 在对焦炉煤气脱硫、脱萘的预处理系统中,我们采用了A、B两塔并列相互运行的操作工艺,即一个塔对煤气进行脱硫、脱萘,同时另一个塔进行再生,为了对再生的塔进行彻底的脱附,先用热的解吸气对床层进行吹除,我们知道,吸附剂在低温下吸附

杂质的能力强,在高温下吸附杂质的能力较弱,一定时间后就完全脱除了杂质气体,获得了再生的能力,温度高的吸附剂是不利于直接投用的,需经过冷的解吸气进行吹除将吸附剂的温度降至常温。而热的解吸气和冷的解吸气的获得只需要增加一个加热器,从加热器后获得热的解吸气,从加热器前获得冷的解吸气。这样的设计既简洁又实用。

2.2 在解吸气缓冲罐后应设有一个压力调节阀与排放去界外的解吸气总管连接,这样在初步处理系统当某个程控阀故障打不开时,不影响变压吸附提氢系统的正常运行。这个泄压的调节阀的设定压力比缓冲罐后的压力调节阀设定压力高 0.02 ~ 0.03 MPa,这样的改进比程控阀获得变压吸附逆放后期压力高时打开要方便有效。

2.3 焦炉煤气经活塞式压缩机三级压缩后,首先进行水、气分离,再进入除油塔将压缩机窜入的油脱除,然后直接进入变压吸附提氢装置,从实际的应用上来看,活塞式压缩机排出的气体压力、流量不稳定,对变压吸附提氢装置的稳定运行影响较大,我认为在脱硫塔后的工艺管线上增设一压力调节阀作用较大,可以保证变压吸附装置在一个较稳定的条件下进行吸附,以免出现压力、流量的波动,对氢气精制系统的压力也有保证。从目前的运行来看,进入煤压机的焦炉煤气的压力不稳定,正常情况下压力在 0.003 ~ 0.004 MPa 之间,经过煤压机一回一及三回一的调节,进入初步处理系统的煤气控制在 2 700 Nm³/h 以下,进入变压吸附装置的煤气可控制在 2 500 Nm³/h 以下,这样氢气精制系统送出的产品气可达到 1 000 Nm³/h。由于进入变压吸附提氢装置没有调节阀,煤压机前煤气压力出现大的压力变化时,变压吸附塔的进气量超过设计量的 2 ~ 4 倍,这样的操作会对吸附塔的床层影响很大,吹散床层、吸附剂混合、造成偏流,氢气含量下降等现象。因此在进入该装置前设计一压力调节阀的作用就很大。起到稳定压力、平衡流量的作用。

2.4 在变压吸附提氢工艺中,应在 7 条压力平衡管线即一均平衡管线、二均平衡管线、四均平衡管线、顺放气/冲洗平衡管线、逆放总管,原料气总管、产品气总管上各设有一 DN25 的手动排污阀,这个阀门的作用对鉴定程控阀内漏提供了极大方便,一个吸附塔共有 6 个程控阀,在气密时当某一个塔压力保不住时,打开公用管线上的手动阀是最快捷的。而程控阀的严密性在操作中是很重要的正常运行的条件。

2.5 在变压吸附提氢装置中,设计时在每个程控截止阀管线上都设计有手动闸阀,我认为完全可以取消该手动阀,手动闸阀的打开是在程控阀开关故障时起作用的,当程控阀在某个位置出现关不住时,操作工确认后应立即切除该塔,切除该塔后,该塔其它程控阀都已关闭,只有故障阀没有恢复关闭,该塔内部的压力与故障阀均压平衡管线上的压力在一个压力等级下,需要现场对该阀进行检查试验,譬如执行机构的修复、电磁阀的修复检查,仪表空气的检查,控制信号的检查,故障排除后恢复开关该阀的试验完全不必关闭与它相连的手动闸阀,对均压效果不会造成多大影响,就是有影响在该塔恢复并入后也会有影响,因此建议在该设计取消该手动阀,总共可省去 30 个不同型号的手动闸阀。对降低设计费用很有益处。

2.6 在氢气精制工艺中,我认为两个干燥塔及预干燥塔的进气位置设计不当,我们知道 HXSI-01 的吸水能力较弱,填充量大,装填在干燥塔的底层,用于吸收主要的水分。13X 的吸水能力较强,填充量小,装填在干燥塔的上部。对气体起到精脱的作用。这样的设置决定了干燥塔进气位置应从底部进气顶部出气;同时从热吹的位置上也应当从顶部进气底部出气,冷吹从底部进气顶部出气是符合化工设计的基本规律的、是比较合理的。而我们在干燥塔、预干燥塔进、出气位置设计上值得商榷。

