



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102001624 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 201010555467. 4

(22) 申请日 2010. 11. 22

(73) 专利权人 神华集团有限责任公司

地址 100011 北京市东城区安定门西滨河路  
22 号神华大厦

专利权人 中国神华煤制油化工有限公司  
中国神华煤制油化工有限公司鄂  
尔多斯煤制油分公司

(72) 发明人 曾吉来 王鹤鸣 赵宗凯 郭振东  
徐国玉

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

代理人 李丙林

(51) Int. Cl.

C01B 3/34 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1240816 A, 2000. 01. 12, 说明书实施例

1-2.

EP 1829822 A2, 2007. 09. 05, 权利要求  
1-28.

WO 2005/100238 A2, 2005. 10. 27, 权利要求  
1-36.

纪志愿等. 轻烃蒸汽转化制氢工艺参数的选  
择及净化方法探讨. 《大氮肥》. 1998, 第 21 卷 (第  
2 期), 第 96-100 页.

审查员 杨坤

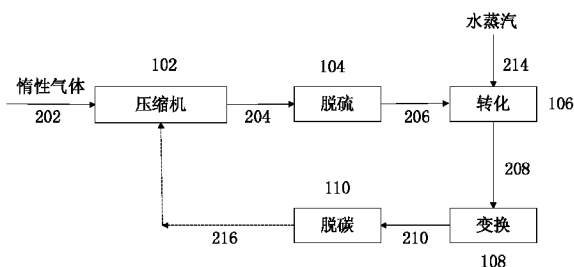
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种由含烃原料气制氢气的开工方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由含烃原料气制氢气的开工方法, 包括 :a) 使惰性气体依次通入压缩机、脱硫单元、转化反应单元、变换反应单元、脱二氧化碳单元, 然后返回压缩机, 从而建立惰性气体循环 ; b) 使转化反应单元和变换反应单元升温至预定温度 ; c) 转化反应单元和变换反应单元升温至预定温度后, 向转化反应单元通入水蒸汽, 进行惰性气体和水蒸汽的混合气体升温, 惰性气体继续通入压缩机进行循环 ; d) 在转化反应单元、变换反应单元的温度升温到投料温度时, 使含烃原料气引入压缩机中, 进入投料程序 ; 其中, 在步骤 a) 建立惰性气体循环之后、引入含烃原料气之前, 保持惰性气体循环。本发明的方法节省了惰性气体和原料气, 缩短了装置开工时间。



1. 一种由含烃原料气制氢气的开工方法,包括以下步骤:

a) 使惰性气体依次通入压缩机 (102)、脱硫单元 (104)、转化反应单元 (106)、变换反应单元 (108)、脱二氧化碳单元 (110),然后返回压缩机 (102),从而建立惰性气体循环;

b) 使所述转化反应单元 (106) 和所述变换反应单元 (108) 升温至预定温度;

c) 所述转化反应单元 (106) 和所述变换反应单元 (108) 升温至所述预定温度后,向所述转化反应单元 (106) 通入水蒸汽,进行所述惰性气体和水蒸汽的混合气体升温,所述惰性气体继续通入所述压缩机 (102) 进行循环;

d) 在所述转化反应单元 (106)、所述变换反应单元 (108) 的温度升温到投料温度时,使含烃原料气引入所述压缩机 (102) 中,进入投料程序;

其中,在步骤 a) 建立所述惰性气体循环之后、引入含烃原料气之前,保持所述惰性气体循环。

2. 根据权利要求 1 所述的开工方法,其中,所述含烃原料气中的烃是能够通过转化反应生成氢气的烃。

3. 根据权利要求 1 所述的开工方法,其中,所述含烃原料气中的烃是  $C_1-C_4$  低级烷烃。

4. 根据权利要求 1 所述的开工方法,其中,所述含烃原料气中的烃是甲烷。

5. 根据权利要求 1 所述的开工方法,其中,所述含烃原料气选自天然气、炼厂干气或其混合物。

6. 根据权利要求 2 所述的开工方法,其中,烃占所述含烃原料气体积的 50% 以上。

7. 根据权利要求 2 所述的开工方法,其中,烃占所述含烃原料气体积的 60% 以上。

8. 根据权利要求 2 所述的开工方法,其中,烃占所述含烃原料气体积的 70% 以上。

9. 根据权利要求 2 所述的开工方法,其中,烃占所述含烃原料气体积的 80% 以上。

10. 根据权利要求 2 所述的开工方法,其中,烃占所述含烃原料气体积的 90% 以上。

11. 根据权利要求 1 所述的开工方法,其中,甲烷占所述含烃原料气体积的 50% 以上。

12. 根据权利要求 1 所述的开工方法,其中,甲烷占所述含烃原料气体积的 60% 以上。

13. 根据权利要求 1 所述的开工方法,其中,甲烷占所述含烃原料气体积的 70% 以上。

14. 根据权利要求 1 所述的开工方法,其中,甲烷占所述含烃原料气体积的 80% 以上。

15. 根据权利要求 1 所述的开工方法,其中,甲烷占所述含烃原料气体积的 90% 以上。

16. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,所述惰性气体选自氮气、氩气、氦气、氖气、氙气以及他们的混合物。

17. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,所述惰性气体是氮气。

18. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,水蒸汽是不含液态水的干水蒸汽。

19. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,进一步包括:

e) 投料产生氢气后,打开所述脱二氧化碳单元 (110) 放空,断开所述脱二氧化碳单元 (110) 与所述压缩机 (102) 之间的循环,进入正常产氢阶段。

20. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,通入水蒸汽之后,在所述脱二氧化碳单元 (110) 进行水蒸汽回收。

21. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 b) 中,所述预定温度是水蒸汽引进后不冷凝析出液态水的温度。

22. 根据权利要求 21 所述的开工方法,其中,在步骤 b) 中,系统压力 1.2MPa 时,所述变换反应单元 (108) 的预定温度为 191 ~ 220°C。

23. 根据权利要求 21 所述的开工方法,其中,在步骤 b) 中,系统压力 1.2MPa 时,所述变换反应单元 (108) 的预定温度为 195 ~ 210°C。

24. 根据权利要求 21 所述的开工方法,其中,在步骤 b) 中,系统压力 1.2MPa 时,所述变换反应单元 (108) 的预定温度为 198 ~ 205°C。

25. 根据权利要求 21 所述的开工方法,其中,在步骤 b) 中,系统压力 1.2MPa 时,所述变换反应单元 (108) 的预定温度为 200°C。

26. 根据权利要求 21 所述的开工方法,其中,在步骤 b) 中,所述预定温度是在系统压力为 1.2MPa 情况下,所述转化反应单元 (106) 出口温度为 400°C 以上且所述变换反应单元 (108) 温度达到 200°C 以上。

27. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 c) 中,通入的水蒸汽与所述惰性气体的体积比为 1 : 1 ~ 1 : 10。

28. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 c) 中,通入的水蒸汽与所述惰性气体的体积比为 1 : 3 ~ 1 : 7。

29. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 c) 中,通入的水蒸汽与所述惰性气体的体积比为 1 : 3 ~ 1 : 5。

30. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 c) 中,通入的水蒸汽与所述惰性气体的体积比为 1 : 3。

31. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 b) 中,在系统压力 1.2 ~ 1.5MPa 下,升温至所述预定温度。

32. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 b) 中,在系统压力 1.2 ~ 1.4MPa 下,升温至所述预定温度。

33. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 b) 中,在系统压力 1.2 ~ 1.3MPa 下,升温至所述预定温度。

34. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 b) 中,在系统压力 1.2MPa 下,升温至所述预定温度。

35. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 d) 中,在所述转化反应单元 (106)、所述变换反应单元 (108) 的温度升温到投料温度时,所述转化反应单元 (106) 中的转化炉出口温度为 700 ~ 820°C。

36. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 d) 中,在所述转化反应单元 (106)、所述变换反应单元 (108) 的温度升温到投料温度时,所述转化反应单元 (106) 中的转化炉出口温度为 740 ~ 820°C。

37. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 d) 中,在所述转化反应单元 (106)、所述变换反应单元 (108) 的温度升温到投料温度时,所述转化反应单元 (106) 中的转化炉出口温度为 760 ~ 813°C。

38. 根据权利要求 1 至 15 任一项所述的开工方法,其中,在步骤 d) 中,在所述转化反应单元 (106)、所述变换反应单元 (108) 的温度升温到投料温度时,所述转化反应单元 (106) 中的转化炉出口温度为 780 ~ 813°C。

## 一种由含烃原料气制氢气的开工方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及制氢气领域,特别是由含烃原料气制氢气的开工方法。

### 背景技术

[0002] 天然气制氢装置一般由压缩机 102,脱硫 104,转化 106,变换 108,脱碳 110 等工序组成。正常生产情况下(如图 1 所示),由外界提供的原料气在脱液后进入压缩机 102,压缩到一定压力后,进入脱硫反应器脱硫,而后进入转化炉与水蒸汽发生吸热裂解反应,生成含氢气 70%、一氧化碳约 10%、二氧化碳约 10%和部分甲烷 10%的转化气,转化气中的一氧化碳大部分在变换反应器与水蒸汽反应生成氢气和二氧化碳,变换反应气在脱二氧化碳单元 110 通过碱液吸收绝大部分二氧化碳,获得较高纯度(约 93%的氢气,约 6%的甲烷气)。天然气制氢气所得氢气纯度较高,是现有制氢气方法中比较适合大型化工装置大规模使用的一种。

[0003] 天然气制氢装置常规开工方法是在做好各项准备工作后,打通压缩,脱硫,转化,变换,脱碳工序流程,充上足够的氮气,以压缩机为动力源,建立氮气循环(如示意图 2 所示);转化炉点火升温,当转化出口温度 $\sim 400^{\circ}\text{C}$ 且高温变换反应器催化剂床层温度大于 $150^{\circ}\text{C}$ 时,氮气循环结束,循环流程分压缩和脱硫,转化和变换,脱碳三部分隔断,分别处理。

[0004] 压缩机和脱硫部分,将去转化炉的循环氮气,改在脱硫反应器后放空点放空。由压缩机前补充大量氮气,继续用氮气给脱硫反应器催化剂升温,升温至约 $350^{\circ}\text{C}$ 后恒温。当转化和变换部分达到投料条件前 2~3 小时,引入天然气将氮气置换出去,从脱硫去放火炬系统,做向转化工序投料准备工作。

[0005] 脱二氧化碳单元 110,循环中断后关闭进出脱碳的阀门,必须保持大于 1.1MPa 的压力,引水蒸汽保证碱液热循环,温度在 $105^{\circ}\text{C}$ 左右,等待进料。

[0006] 转化和变换部分,在关闭进入转化的氮气,打开高温变换后的放空,中断循环后,系统压力由 1.2MPa 降低至 0.5MPa。利用反应配汽用水蒸汽管线(如图 2 绿线所示)引入疏水充分的水蒸汽(干汽以防止水蒸汽带水损坏转化催化剂),在高温变换后放大气,转化变换装置进入水蒸汽升温阶段,待水蒸汽升温使转化炉出口温度达到 $780\sim 813^{\circ}\text{C}$ 后,具备投料条件,水蒸汽升温结束。装置再将压缩和脱硫部分准备好的原料气引入投料开车,原料气与水蒸汽反应,产出合格变换气后,再串入脱二氧化碳单元 110,关闭变换后放空,最终产出合格氢气。

[0007] 传统开工过程中的频繁切换动作,工艺复杂,耗时长;开工过程中需要大量碳氢化合物排放,不仅浪费了资源,而且对大气造成了污染。

### 发明内容

[0008] 一种由含烃原料气制氢气的开工方法,包括以下步骤:

[0009] a) 使惰性气体依次通入压缩机、脱硫单元、转化反应单元、变换反应单元、脱二氧化碳单元,然后返回压缩机,从而建立惰性气体循环;

- [0010] b) 使转化反应单元和变换反应单元升温至预定温度；
- [0011] c) 转化反应单元和变换反应单元升温至预定温度后,向转化反应单元通入水蒸汽,进行惰性气体和水蒸汽的混合气体升温,惰性气体继续通入压缩机进行循环；
- [0012] d) 在转化反应单元、变换反应单元的温度升温到投料温度时,使含烃原料气引入压缩机中,进入投料程序；
- [0013] 其中,在步骤 a) 建立惰性气体循环之后、引入含烃原料气之前,保持惰性气体循环。
- [0014] 其中,含烃原料气中的烃是能够通过转化反应生成氢气的烃。
- [0015] 其中,含烃原料气中的烃是  $C_1-C_4$  低级烷烃,优选甲烷。
- [0016] 其中,含烃原料气选自天然气、炼厂干气或其混合物。
- [0017] 其中,烃占含烃原料气体积的 50% 以上,优选 60% 以上,更优选 70% 以上,进一步优选 80% 以上,最优选 90% 以上。
- [0018] 其中,甲烷占含烃原料气体积的 50% 以上,优选 60% 以上,更优选 70% 以上,进一步优选 80% 以上,最优选 90% 以上。
- [0019] 其中,惰性气体选自氮气、氦气、氖气、氩气、氙气以及他们的混合物,优选氮气。
- [0020] 其中,水蒸汽是不含液态水的干水蒸汽。
- [0021] 优选地,本发明的方法进一步包括:e) 投料产生氢气后,打开脱二氧化碳单元(110) 放空,断开脱二氧化碳单元与压缩机之间的循环,进入正常产氢阶段。
- [0022] 其中,通入水蒸汽之后,在脱二氧化碳单元进行水蒸汽回收。
- [0023] 其中,在步骤 b) 中,预定温度是水蒸汽引进后不冷凝析出液态水的温度。
- [0024] 其中,在步骤 b) 中,系统压力 1.2MPa 时,变换反应单元的预定温度为 191 ~ 220°C,优选 195 ~ 210°C,更优选 198 ~ 205°C,最优选 200°C。
- [0025] 其中,在步骤 b) 中,预定温度是在系统压力为 1.2MPa 情况下,转化反应单元出口温度为 400°C 以上且变换反应单元温度达到 200°C 以上。
- [0026] 其中,在步骤 c) 中,通入的水蒸汽与惰性气体的体积比为 1 : 1 ~ 1 : 10,优选 1 : 3 ~ 1 : 7,更优选 1 : 3 ~ 1 : 5,最优选 1 : 3。
- [0027] 其中,在步骤 b) 中,在系统压力 1.2 ~ 1.5MPa 下,优选 1.2 ~ 1.4MPa 下,更优选 1.2 ~ 1.3MPa 下,最优选约 1.2MPa 下,升温至预定温度。
- [0028] 其中,在步骤 d) 中,在转化反应单元、变换反应单元的温度升温到投料温度时,转化反应单元中的转化炉出口温度为 700 ~ 820°C,优选 740 ~ 820°C,更优选 760 ~ 813°C,最优选 780 ~ 813°C。
- [0029] 本发明的方法节省了大量的惰性气体和原料气,避免了传统开工过程中的频繁切换动作和大量碳氢化合物排放对大气的污染,缩短了装置开工时间。

#### 附图说明

- [0030] 图 1 是制氢装置正常运行流程示意图。
- [0031] 图 2 是本发明的开工方法示意图。
- [0032] 图 3 是本发明的方法的投料流程示意图。

## 具体实施方式

[0033] 本发明针对天然气制氢气装置中开工耗时长,开工排放氮气和以天然气为代表的碳烃化合物等耗费大,并造成一定污染等问题进行了改进。

[0034] 在本发明中,“转化反应”或“转化”是指原料气与水蒸汽的吸热裂解反应,生成含氢气、一氧化碳、二氧化碳的转化气。“转化反应单元”或“转化单元”是指原料气与水蒸汽进行吸热裂解反应的生成转化气的单元。

[0035] 在本发明中,“变换反应”或“变换”是指转化气中的一氧化碳与水蒸汽反应生成氢气和二氧化碳。“变换反应单元”或“变换单元”是指转化气中的一氧化碳与水蒸汽反应生成氢气和二氧化碳的单元。

[0036] 在本发明中,“含烃原料气”或“原料气”是指能够通过“转化反应”生成氢气的原料气。也就是说,除非另外说明,原料气中的烃是能够通过“转化反应”生成氢气的烃。原料气是通过压缩机提压而建立流程的原料气。

[0037] 在本发明中,在不矛盾或冲突的情况下,本发明的所有实施例、实施方式以及特征可以相互组合。

[0038] 在本发明中,所有的设备、装置、部件等,既可以商购,也可以根据本发明公开的内容自制。

[0039] 在本发明中,为了突出本发明的重点,对一些常规的操作和设备、装置、部件进行的省略,或仅作简单描述。

[0040] 本发明涉及一种由含烃原料气制氢气的开工方法,包括以下步骤:

[0041] a) 使惰性气体依次通入压缩机 102、脱硫单元 104、转化反应单元 106、变换反应单元 108、脱二氧化碳单元 110,然后返回压缩机 102,从而建立惰性气体循环;

[0042] b) 使转化反应单元 106 和变换反应单元 108 升温至预定温度;

[0043] c) 转化反应单元 106 和变换反应单元 108 升温至预定温度后,向转化反应单元 106 通入水蒸汽,进行惰性气体和水蒸汽的混合气体升温,惰性气体继续通入压缩机 102 进行循环;

[0044] d) 在转化反应单元 106、变换反应单元 108 的温度升温到投料温度时,使含烃原料气引入压缩机 102 中,进入投料程序;

[0045] 其中,在步骤 a) 建立惰性气体循环之后、引入含烃原料气之前,保持惰性气体循环。

[0046] 惰性气体是在开工过程中以及引入原料反应条件下均稳定的气体。惰性气体可以是氮气、氦气、氖气、氩气、氪气以及他们的混合物,优选氮气。

[0047] 本发明中的原料气是含烃原料气,其中原料气中的烃是能够通过“转化反应”生成氢气的烃。优选地,原料气中的烃可以是低级烷烃,例如  $C_1-C_4$  低级烷烃,优选甲烷。只要是气态原料,或者说只要是采用压缩机提压而不是采用泵提压的原料流程均可采用。对于用石脑油等液体原料制氢的装置,只要利用压缩机建立循环升温的流程均可实施。

[0048] 优选地,原料气中烃含量是原料气的主要成分。例如,烃可以占原料气体积的 30% 以上,或 40% 以上,或 50% 以上,优选 60% 以上,更优选 70% 以上,进一步优选 80% 以上,最优选 90% 以上。原料气还可以含有一氧化碳。优选原料气同时含有烃和氢气。

[0049] 优选原料气同时含有甲烷和氢气。原料气还可以是含甲烷和一氧化碳的原料

气。优选地甲烷是原料气的主要成分,甲烷可以占原料气体积的 30%以上,或 40%以上,或 50%以上,优选 60%以上,更优选 70%以上,进一步优选 80%以上,最优选 90%以上。

[0050] 原料气可以是天然气、炼厂干气等气体或其混合物。优选原料气是天然气。

[0051] 优选地,水蒸汽是不含液态水的干水蒸汽。

[0052] 优选地,在步骤 b) 中,预定温度为可以向转化反应单元通入水蒸汽时的温度。也就是说,步骤 b) 中的预定温度是确保蒸汽引进后不冷凝析出液态水的温度,这是因为液态水会损害催化剂的强度或粉碎催化剂。

[0053] 系统压力 1.2MPa 时,变换反应单元 108 的预定温度可以为 191 ~ 220℃,优选 195 ~ 210℃,更优选 198 ~ 205℃,最优选 200℃。在一种优选的实施方式中,转化反应单元 106 出口温度 > 400℃ 且变换反应单元 108 温度到 200℃。变换反应单元 108 的温度(例如,预定温度)是指变换反应器中催化剂床的温度。

[0054] 升温是将转化反应单元 106 和变换反应单元 108 串连在一起进行的,是靠转化炉的火嘴燃烧燃料提供热量的。实际生产中,转化催化剂床层温度容易达到,高温变换催化剂温度是靠穿过转化催化剂床层的介质携带来的热量升温的,不容易达到。200℃ 是针对升温介质的系统压力 1.2MPa 而定的,1.2MPa 压力下的蒸汽露点温度为 190℃,取 200℃ 是高于 190℃ 的经验值,确保了蒸汽在该压力下不会冷凝。压力高,蒸汽的露点温度就高;压力越低,蒸汽的露点温度就越低,如 0.5MPa 压力下,蒸汽露点温度为 150℃。因此,当系统压力不同时,步骤 b) 中的预定温度也会不同。

[0055] 优选地,通入水蒸汽之后,在脱二氧化碳单元 110 进行水蒸汽回收。

[0056] 在步骤 b) 中,优选地,在系统压力 1.2 ~ 1.5MPa 下,1.2 ~ 1.4MPa 下,1.2 ~ 1.3MPa 下,最优选约 1.2MPa 下,变换反应单元 108 升温至预定温度。例如 1.2MPa 下,变换反应单元 108 升温至预定温度。在步骤 c) 中,优选地,通入的水蒸汽与惰性气体的体积比为 1 : 1 ~ 1 : 10,优选 1 : 3 ~ 1 : 7,更优选 1 : 3 ~ 1 : 5,最优选 1 : 3。

[0057] 在步骤 d) 中,在转化反应单元 106、变换反应单元 108 的温度升温到投料温度时,转化反应单元 106 中的转化炉出口温度可以为 700 ~ 820℃,优选 740 ~ 820℃、更优选 760 ~ 813℃、最优选 780 ~ 813℃。

[0058] 优选地,本发明的方法进一步包括:

[0059] e) 投料产生氢气后,打开脱二氧化碳单元 110 放空,断开脱二氧化碳单元 110 与压缩机 102 之间的循环,进入正常产氢阶段。

[0060] 下面参照附图 1 至 3 对本发明的优选实施方式进行说明。

[0061] 图 1 示出了一种含烃原料气制氢装置(例如,天然气制氢装置)。通常,含烃原料气制氢装置(例如,天然气制氢装置)包括压缩机 102、脱硫单元(或脱硫反应器)104、转化反应单元(或转化炉)106、变换反应单元(或变换反应器)108、脱二氧化碳单元(也可简称为脱碳单元)110 等。正常生产情况下(如图 1 所示),由外界提供的原料气在脱液后经由入口管道 202 进入压缩机 102,压缩到一定压力后,经第一管道 204 进入脱硫单元(或脱硫反应器)104 脱硫。而后经第二管道 206 进入转化反应单元(或转化炉)106 与水蒸汽发生吸热裂解反应,生成含氢气、一氧化碳、二氧化碳和部分甲烷(例如,氢气 70%、一氧化碳约 10%、二氧化碳约 10% 和部分甲烷 10%) 的转化气。转化气经第三管道 208 进入变换反应单元(或变换反应器)108。转化气中的一氧化碳大部分在变换反应单元(或变换反

应器)108 与水蒸汽反应生成氢气和二氧化碳。变换反应气经第四管道 210 进入脱二氧化碳单元 110。变换反应气在脱二氧化碳单元 110 通过碱液吸收绝大部分二氧化碳,获得较高纯度(例如,93%的氢气,6%的甲烷气)。经脱除二氧化碳的变换反应气经出口管道 212 去后续工序。

[0062] 图 2 示出了根据本发明的一种优选实施方式的含烃原料气制氢装置(例如,天然气制氢装置)开工流程示意图。如图 2 所示,装置在引入惰性气体(例如,氮气)建立循环升温使高温变换催化剂温度大于 150℃后,不再打断氮气循环,而是继续升温,保持惰性气体循环,在系统压力 1.2MPa 的工况下,使转化出口温度~400℃且高温变换催化剂床层温度大于 200℃。

[0063] 当变换反应单元(或变换反应器)108 中的高温变换催化剂床层温度达到 200℃后,利用反应配汽用水蒸汽管线 214 直接向转化单元 106 循环惰性气体中按正常操作步骤配入水蒸汽(例如,配入的水蒸汽的体积与惰性气体体积的比例约为 1:3,水蒸汽用量较以前少用近 10 吨/h),进行惰性气体和水蒸汽混合气体升温,系统继续大循环。配入的水蒸汽在脱二氧化碳单元 110 的换热器换热后冷凝,分离回收;惰性气体继续回到压缩机入口管道 202 进行循环。待转化反应单元 106 和变换反应单元 108 温度升到投料温度时,引原料气入压缩机 102 前的循环惰性气体中,进入投料程序(如图 3 所示)。

[0064] 随着原料气的引入和投料产气,系统压力提高,此时打开脱二氧化碳单元 110 的放空,打断开工循环,调整压缩机 102 压力至 4.2MPa,负荷至 90%以上,水碳摩尔比在 3.5(注:制氢装置主反应为水分子与原料中的碳原子反应,即  $2\text{H}_2\text{O}+\text{C}^{+4} = 2\text{H}_2+\text{CO}_2$ ,那么水与碳反应时的摩尔比例为 2:1,这两种反应物的物质的量的比例,在制氢行业内,通俗说成水碳比。如上述反应式可说成水碳比为 2。一般来说,实际生产过程中,为确保含碳原料反应完全,一个反应物“水”比另一反应物过量很多,具体可以过量多少,还看转化催化剂和变换催化剂的性能。目前,有水碳比控制在 2.5 的,有控制在 4.5 甚至更高的。本发明基本控制在 3.5 左右,属于本装置的经验数值和设计提供的数据。水碳比控制太高,装置能耗就高;太低,反应不完全,容易析碳),转化炉 106 出口温度稳定在 800~813℃,装置进入正常生产阶段。

[0065] 在一种优选的实施方式中,本发明是这样实施的,装置在引入氮气建立循环升温使高温变换催化剂温度大于 150℃后,不再打断氮气循环,而是继续升温,保持氮气循环,在系统压力 1.2MPa 的工况下,使高温变换催化剂床层温度达到 200℃。当高温变换催化剂床层温度达到 200℃后,利用反应配汽用水蒸汽管线 214(如图 2 所示)直接向转化反应单元 106 循环氮气中按正常操作步骤配入水蒸汽(配入的水蒸汽的体积与氮气体积的比例约为 1:7,水蒸汽用量较以前少用近 10 吨/h),进行氮气和水蒸汽混合气体升温,系统继续大循环。配入的水蒸汽在脱二氧化碳单元 110 的换热器换热后冷凝,分离回收;氮气继续通过第五管道 216 回到压缩机 102 入口进行循环。待转化炉 106 和变换工序温度升到投料温度时,引原料气入压缩机 102 前的循环氮气中,进入投料程序(如图 3 所示)。

[0066] 随着原料气的引入和投料产气,系统压力提高,此时打开脱二氧化碳单元 110 放空,打断开工循环,调整压缩机 102 压力至 4.2MPa,负荷至 90%以上,水碳比在 3.5,转化炉 106 出口温度稳定在 800~813℃等,装置进入正常生产阶段。

[0067] 优点:



[0068] 1. 背景技术中的开工方法,在转化和变换工序水蒸汽升温阶段,甩开后的脱硫工序仍需用大量的氮气或(和)原料天然气来继续升温,这部分氮气和原料气被放空。优化后,各工序仍串联在一起,氮气仍然循环,这部分气体不需要放空,节省了大量的氮气和原料气;

[0069] 2. 转化和变换工序水蒸汽升温阶段,由于氮气的存在,相对减少了水蒸汽的用量;

[0070] 3. 向转化炉引入的升温水蒸汽,在脱碳得到回收利用,避免了向大气排放;

[0071] 4. 避免了传统开工过程中的频繁切换动作和大量碳氢化合物排放对大气的污染;

[0072] 5. 装置开工时间缩短了约 7 个小时。

[0073] 实施例

[0074] 实施例 1

[0075] 在工业实验煤液化厂的天然气制氢气装置中,采用本发明图 2 至图 3 所示的开工方法。采用天然气作为原料气,采用氮气作为惰性气体。首先引入氮气进装置循环并升温使转化出口温度约 400℃且高温变换催化剂床层温度大于 150℃后,不中断装置氮气循环,继续升温使高温变换催化剂床层温度达到高于 200℃,利用转化反应配汽用水蒸汽管线 214 直接向转化炉 106 配入水蒸汽(配入的水蒸汽的体积与惰性气体体积的比例约为 1 : 3),进行氮气和水蒸汽混合气体升温,系统大循环(如图 1 所示,水蒸汽仍为干汽)。配入的水蒸汽在脱二氧化碳单元 110 的换热器供热后冷凝,分离回收。氮气继续回到压缩机 102 的入口管道 202 进行循环使用。待转化炉 106 和变换反应单元 108 温度升到投料温度,即转化炉 106 出口温度在 780 ~ 800℃间时,将原料气引入压缩机 102 前的循环氮气管路,由压缩机 102 提压后进入投料程序。随着原料气的引入和投料产气成功,系统压力逐步提高,将脱二氧化碳单元 110 放空打开,切断开工循环,装置进入正常产氢气阶段。

[0076] 比较例 1

[0077] 采用与实施例 1 相同的装置,但采用背景技术中的常规方法进行开工。在做好各项准备工作后,打通压缩、脱硫、转化、变换、脱碳工序流程,充上足够的氮气,以压缩机 102 为动力源,建立氮气循环(如示意图 2 所示);转化炉 106 点火升温,当转化炉 106 出口温度约 400℃且高温变换反应器催化剂床层温度大于 150℃时,氮气循环结束,循环流程分压缩和脱硫、转化和变换、脱碳三部分隔断,分别处理:

[0078] 压缩机 102 和脱硫单元 104,将去转化炉 106 的循环氮气,改在脱硫反应器后放空点放空。由压缩机 102 前补充大量氮气,继续用氮气给脱硫反应器催化剂升温,升温约 370℃后恒温。当转化反应单元 106、变换反应单元 108 达到投料条件前 2 ~ 3 小时,引入天然气将氮气置换出去,从脱硫单元 104 去放火炬系统,做向转化工序投料准备工作。

[0079] 脱二氧化碳单元 110,循环中断后关闭进出脱二氧化碳单元 110 的阀门,必须保持大于 1.1MPa 的压力,引水蒸汽保证碱液热循环,温度在 105℃左右,等待进料。

[0080] 转化反应单元 106 和变换反应单元 108,在关闭进入转化的氮气,打开高温变换后的放空,中断循环后,系统压力由 1.2MPa 降低至 0.5MPa。利用反应配汽用水蒸汽管线 214 引入疏水充分的水蒸汽(干汽以防止水蒸汽带水损坏转化催化剂),在高温变换后放大气,转化反应单元 106 和变换反应单元 108 进入水蒸汽升温阶段,待水蒸汽升温使转化炉出口

温度达到 780 ~ 800℃后,具备投料条件,水蒸汽升温结束。装置再将压缩机 102 和脱硫单元 104 准备好的原料气引入投料开车,原料气与水蒸汽反应,产出合格变换气后,再串入脱二氧化碳单元 110,关闭变换后放空,最终产出合格氢气。

[0081] 表 1

[0082]

	氮气用量 (m <sup>3</sup> )	原料气排放量 (m <sup>3</sup> )	水蒸汽用量 (吨/h)	开工时间 (h)
比较例 1	70000	60000	45	48
实施例 1	3000	<20000	35	41

[0083] 实践证明采用本发明的方法后,开工开放明显减少,降低污染,开工时间缩短约 7 个小时。

[0084] 当然,本发明还可有其他具体实施方式,以上所述仅为本发明的优选实施方式,并非用来限定本发明的保护范围;在不背离本发明精神的情况下,本领域普通技术人员凡是依本发明内容所做出各种相应的变化与修改,都属于本发明的权利要求的保护范围。

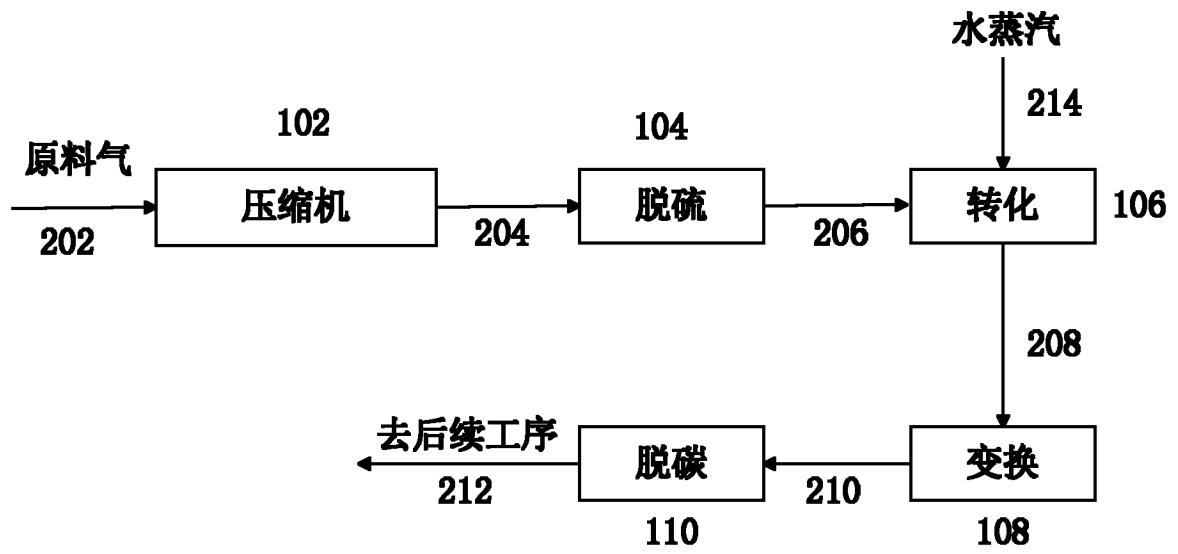


图 1

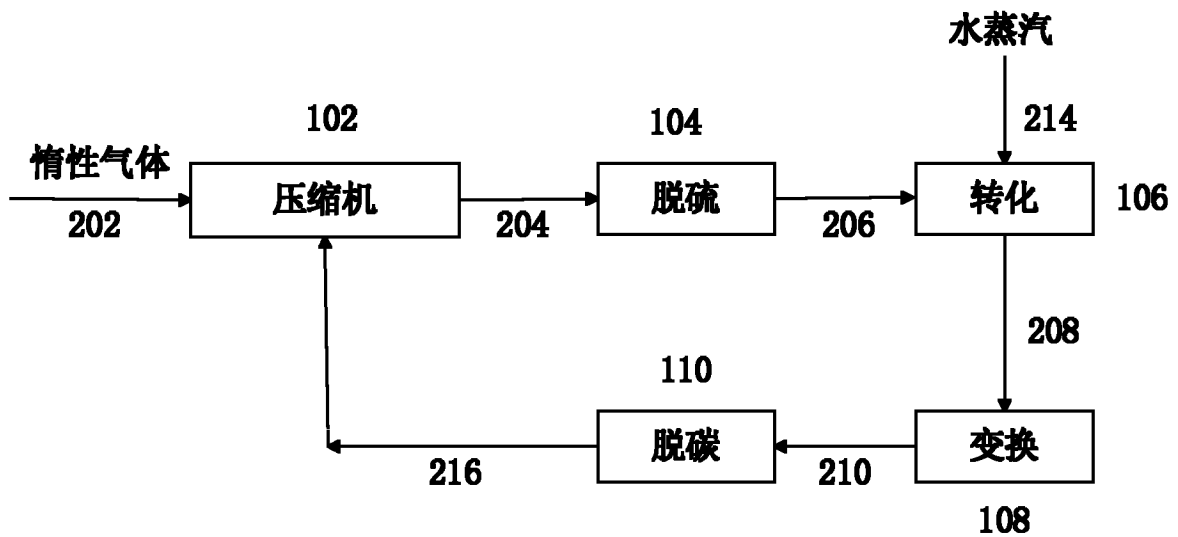


图 2

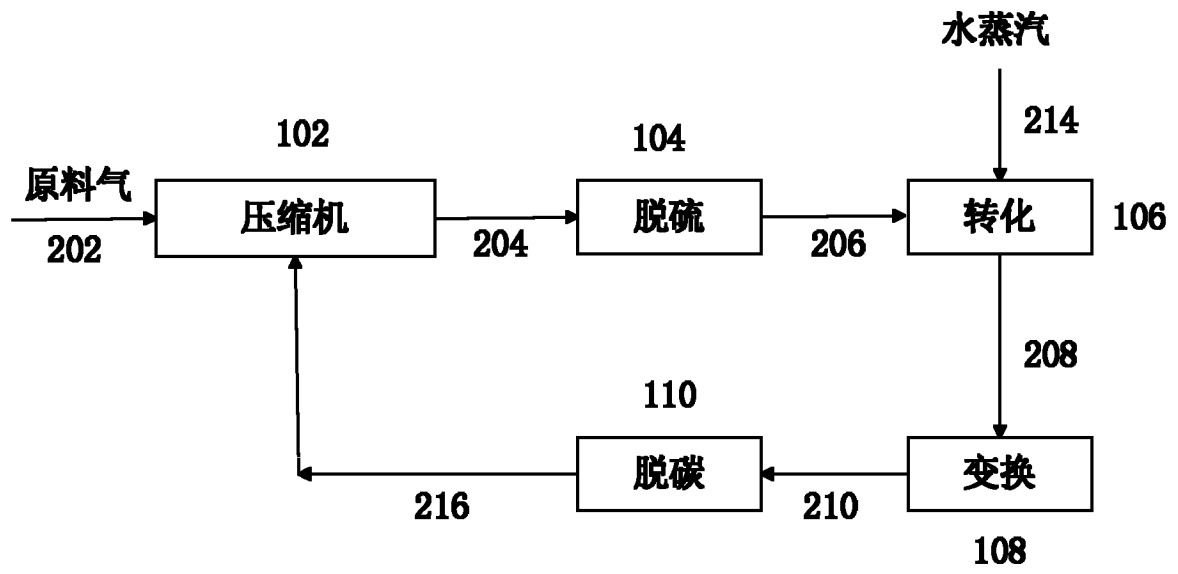


图 3