

# 提高制加氢过程氢利用率的工艺实践

屈端\*, 黄凤林, 范峥, 李丹, 刘菊荣

(西安石油大学石油炼化工程技术研究中心, 陕西 西安 710065)

**摘要:**针对企业氢供应不足的现状,以物料平衡、热量平衡、制加氢反应特性分析为工具,分析了制氢原料供需,制加氢过程,新氢、循环氢及弛放气使用等涉氢环节,指出氢流降级利用、PSA产能未充分利用是影响氢气供求矛盾的关键。耦合分析不同氢流利用方案表明,补充S-Zorb汽油精制弛放气作制氢原料,催化重整产氢进入PSA,多产解吸气作转化炉燃料,可增加0.28 t/h干气作制氢原料,氢源由5 000 m<sup>3</sup>重整氢(体积分数82.5%~89.5%)和11 000 m<sup>3</sup>/h高浓度氢(体积分数99.91%)提高至18 073 m<sup>3</sup>/h高浓度氢(体积分数99.91%),氢产量增加16.6%,缓解了氢气供应不足的矛盾。制氢物耗降低18.1%,促进汽、柴油质量持续改善。

**关键词:**氢网络;优化;回收;氢耗

**中图分类号:**TQ021.8

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)01-0155-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.01.038

## Practice of process technology in improving hydrogen utilization efficiency

QU Duan\*, HUANG Feng-lin, FAN Zheng, LI Dan, LIU Ju-rong

(Engineering and Technology Center of Refining and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** To solve the current situation of shortage of hydrogen supply, the hydrogen production related processes, including supply and demand of raw material, procedure of hydrogen production/hydrogenation and utilization of original hydrogen, recycling hydrogen and purge gas, etc, are analyzed based on the material balance, heat balance and characteristics of hydrogen production/hydrogenation reaction. The result demonstrates that the key parameter for the conflict between the supply and demand of hydrogen is influenced by hydrogen degradation use and PSA insufficient production capacity. The utilization scheme of various hydrogen streams is coupled and analyzed. The makeup purge gas of S-Zorb gasoline refinery and excessive desorbed gas are used as raw materials of hydrogen production and reformer fuel. Some hydrogen from catalytic reforming is also sent to PSA. It will increase 0.28 t/h of dry gas for hydrogen production. The hydrogen resource is increased from 5 000 Nm<sup>3</sup> of reformer hydrogen (82.5% - 89.5%) and 11000 Nm<sup>3</sup>/h of high-concentration hydrogen (99.91%) to 18073 of Nm<sup>3</sup>/h high-concentration hydrogen (99.91%). The hydrogen yield is increased by about 16.6%, which relieves the conflict of hydrogen provision. The consumption of hydrogen is also depressed by 18.1% and the quality of gasoline and diesel oil is continuously promoted.

**Key words:** hydrogen network; optimization; recycling; hydrogen consumption

石油炼制原料的重质化、劣质化与低硫、超低硫清洁燃料标准实施的矛盾,极大促进了加氢工艺在重质原料清洁化加工中的应用,持续、稳定的氢气供应成为企业提高处理量和改善油品质量的关键。随企业发展的需求,某炼油厂催化重整副产氢气已难以满足汽、柴油加氢需要,受制氢原料干气的限制,2万m<sup>3</sup>/h催化干气制氢装置产氢量仅为11 000 m<sup>3</sup>/h(体积分数99.91%),仅为设计值的55%,影响清洁油品质量、数量的持续提高。在制氢原料干气供应受限的基础上,对制加氢过程,新氢、循环氢及弛放气使用等涉氢系统进行分析,剖析了氢转化利用系统存在的缺陷,耦合不同氢流,分析、综合、确定了相应的技术方案,通过增加制氢原料供应,提高氢气利用率,有效缓解了氢

气供应不足的矛盾。

## 1 炼厂干气使用现状

该厂现有常压蒸馏装置2套,催化裂化装置2套,常压I、催化I所产2.8+X t/h干气,常压II、催化II所产5.7 t/h干气,通过气柜收集不凝气1 t/h,除供常压I、II加热炉使用X+0.9、1.3 t/h,催化重整、制氢、汽油加氢、柴油加氢加热炉0.97、1.7、0.38、0.4 t/h,污水汽提、中压锅炉使用0.03、0.3~2.6 t/h外,其余富余干气0.92~3.52 t/h通过管网送至制氢单元,为提高制氢原料干气的供应,中压锅炉干气消耗已降至最低0.3 t/h,不足部分用重油代替。

催化重整、制氢单元所产5 000 m<sup>3</sup>/h、1.1万m<sup>3</sup>/h

收稿日期:2015-07-06

基金项目:陕西省科学技术研究发展计划项目(2014K15-01-06);陕西省教育厅服务地方专项计划(14JF021);西安石油大学全日制硕士研究生创新基金资助(2013cx120733)

作者简介:屈端(1989-),男,硕士生,研究方向为化工工艺优化控制,通讯联系人,029-88382695,409343037@qq.com。

氢气供汽、柴油加氢使用, 氢耗分别为 0.46%、1.2%。汽油加氢装置可将催化汽油 100% 加氢精制来满足国 V 质量要求清洁汽油的生产要求。受氢气供应不足的限制, 柴油加氢装置仅能将 85% 的直

馏、催化柴油加氢精制来满足国 IV 质量要求的柴油, 柴油的质量难以持续提高。氢气的有效供应成为制约企业提高优质柴油产量的瓶颈。表 1、图 1 表示了该企业的生产概况及涉氢现状。

表 1 炼油装置基本概况

装置	设计处理/ (Mt·a <sup>-1</sup> )	实际产能/ (Mt·a <sup>-1</sup> )	产品分布/%							
			干气	液化气	汽油	柴油	重油	油浆	焦炭	损失
常压蒸馏 I	2.00	1.20	0.038	—	13.34	34.31	51.63	—	—	0.68
常压蒸馏 II	2.50	2.02	0.39	—	13.46	33.89	51.37	—	—	0.89
催化裂化 I	0.50	0.54	4.74	13.46	52.54	21.27	—	0.89	6.58	0.515
催化裂化 II	1.20	1.20	3.36	13.18	49.85	23.38	—	3.32	6.47	0.45
催化重整	0.15	0.20	—	—	—	—	—	—	—	0.36
制氢/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	20000	11000	—	—	—	—	—	—	—	—
汽油加氢	0.9	0.88	0.58	0.30	98.71	—	—	—	—	0.41
柴油加氢	1.4	1.25	0.63	—	0.92	96.23	—	—	—	0.64
加氢汽油质量	密度由 0.726 降至 0.722, 含硫质量分数由 105 × 10 <sup>-6</sup> 降至 8 × 10 <sup>-6</sup>									
加氢柴油质量	密度由 0.833 降至 0.823, 含硫质量分数由 650 × 10 <sup>-6</sup> 降至 45 × 10 <sup>-6</sup>									

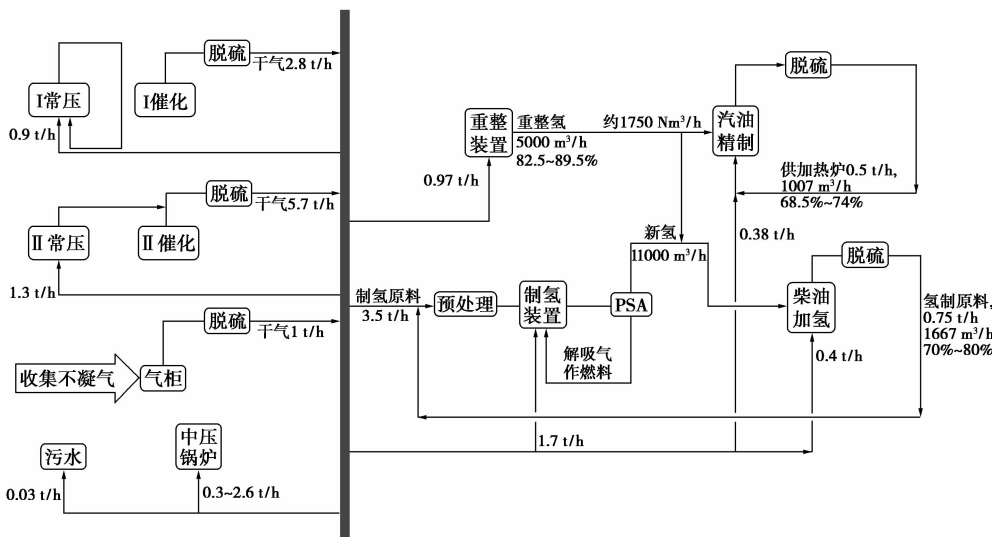


图 1 燃料气-氢气系统的运行现状示意图

## 2 制加氢过程分析

通过对燃料气-氢气利用现状分析发现, 炼厂一方面将燃料干气、柴油加氢弛放气送入制氢单元, 以消耗资源、氢源为代价生产高浓度氢, 另一方面又将 0.5 t/h、氢体积分数 68.5% ~ 74.0% 的 S-Zorb 汽油精制弛放气作为加热炉燃料降级使用。高浓度氢源作燃料, 低浓度氢源作制氢原料, 装置能耗高, 氢资源利用不合理, 加剧了氢气供应不足的矛盾<sup>[1-2]</sup>。

受制氢原料供应限制, 2 万 m<sup>3</sup>/h 制氢负荷仅为

设计值的 55%, 其配套的 PSA 装置运行负荷较低, 部分气体提浓能力闲置。采用氢体积分数 82.5% ~ 89.5% 的催化重整氢气作 S-Zorb 汽油精制新鲜氢, 在相同操作压力下, 氢分压低, 氢耗较大。利用 PSA 对含氢气体进行提浓不仅可发挥现有装置的潜力, 增产高浓度氢, 且可降低制、加氢单元的能耗、氢耗<sup>[3-4]</sup>。汽油、柴油弛放气和重整氢 (体积分数 82.5% ~ 89.5%) 具有较好的提纯利用潜力, 对其进行提浓可实现提高氢气利用率, 缓解氢气供求矛盾。

### 3 优化方案

制加氢过程分析表明氢气系统存在问题:①受制氢原料限制,制氢、PSA装置负荷低,偏离设计值较远,未充分发挥转化、提浓的功能;②汽油加氢弛放气用作燃料造成氢资源的浪费。针对上述问题,借助如下方案可合理利用含氢气体,缓解制氢原料限制。

方案1:重整氢、柴油加氢弛放气和汽油加氢弛放气均送入PSA进行提纯。

方案2:柴油、汽油加氢弛放气全送至制氢装置,重整氢送入PSA进行提浓。

通过表2制氢工艺气体实际组成和转化、变换反应特性可得转化反应器的转化率为81%,转化反应中48%按照生成CO<sub>2</sub>的方式进行,中变反应器中CO转化率为77%,中变气在PSA中H<sub>2</sub>回收率为88.9%等制氢、提浓单元反应特征<sup>[5]</sup>。

表2 制氢单元工艺气体组成

名称	处理后制氢原料气	转化气	中变气	PSA 氢气	解吸气
质量分数/%					
H <sub>2</sub>	34.68	69.95	73.29	>99.91	23.19
CH <sub>4</sub>	20.28	2.62	2.33	0	6.71
CO	1.03	16.25	3.32	0	9.55
CO <sub>2</sub>	1.04	5.68	16.17	0	46.52
N <sub>2</sub>	17.77	5.49	4.88	0	14.03
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	18.41	0	0	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.04	0	0	0	0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.62	0	0	0	0
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.34	0	0	0	0
流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	4633	14988	16864	11000	5864

以此反应特征为基础,对不同改造方案进行物料平衡、能量平衡计算。通过对比分析,确定最佳的优化方案,缓解氢气供应不足的不足。图2、图3分别为不同改造方案的燃料气-氢气利用示意图。

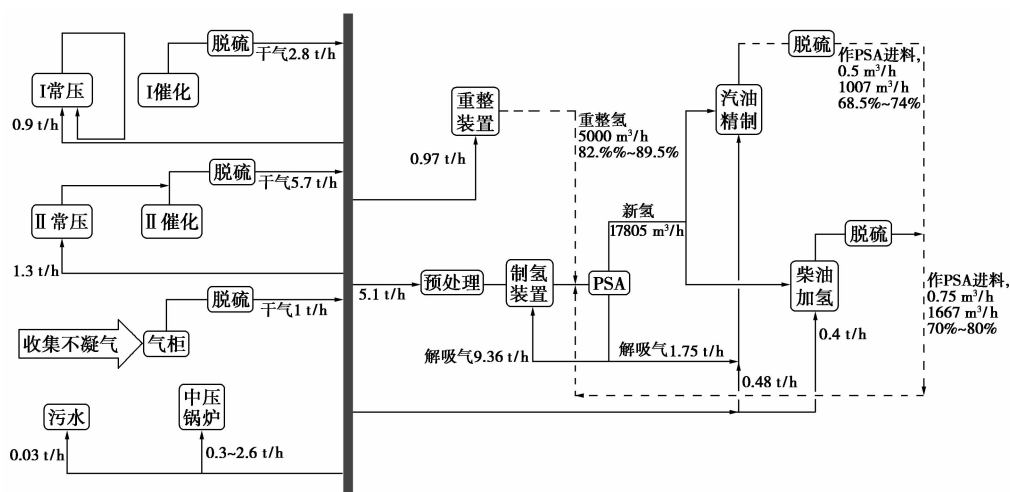


图2 方案1改造后燃料气-氢气利用示意图

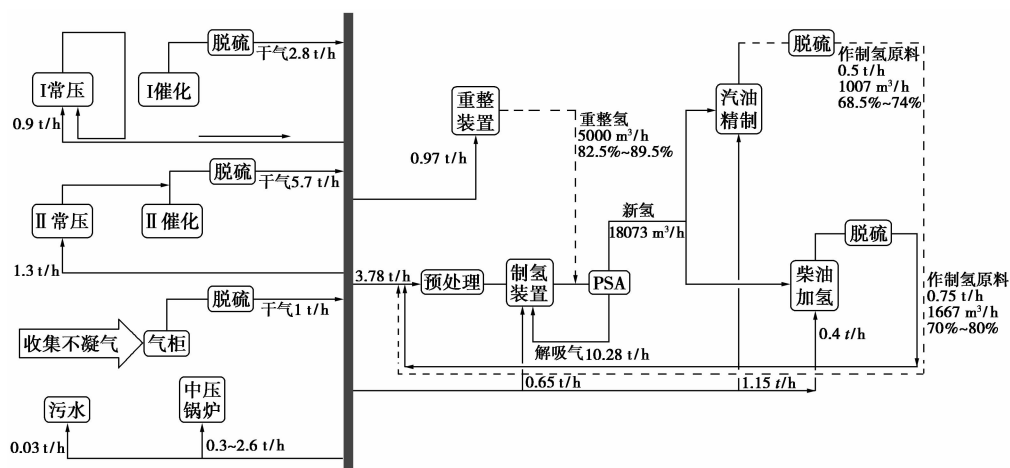


图3 方案2改造后燃料气-氢气利用示意图

### 3.1 方案 1

1 667 m<sup>3</sup>/h 柴油加氢弛放气、1 007 m<sup>3</sup>/h 汽油弛放气、5 000 m<sup>3</sup>/h 重整氢与中变气直接进入 PSA 装置,氢产量、解吸气量相应增加,解吸中低碳烃含量有所增加,解吸气热值提升。解吸气增加的热量可替代转化炉用燃料干气,制氢原料增加<sup>[6]</sup>。

制氢原料中低氢含量催化干气比例增加,转化炉热负荷增加,同时汽油加氢弛放气另用,汽油加氢加热炉需要补充燃料。由解吸气热值和产量增加引起解吸气燃烧热增加的量远大于制氢转化炉由于负荷增加引起的热负荷增加,转化炉可全部使用解吸气,富余的解吸气还可补充汽油加氢加热炉所缺部分热量,汽油加氢加热炉仍需消耗干气 0.48 t/h。

### 3.2 方案 2

1 667 m<sup>3</sup>/h 柴油加氢弛放气、1 007 m<sup>3</sup>/h 汽油

加氢弛放气全作制氢原料,弛放气的加入提高了制氢原料氢含量,受转化、析炭与消炭等反应特性影响,转化气、中变气中氢浓度提高。制氢原料的增加导致转化气、中变气流量增加。5 000 m<sup>3</sup>/h 重整氢气送入 PSA 进行提纯。PSA 进料量与解吸气、氢气产量均提高<sup>[7]</sup>。

解吸气作为燃料可替代转化炉部分干气消耗,解吸中低碳烃的增加提高了解吸气的热值,进一步缓解转化炉热负荷对燃料干气的需求,转化炉干气用量仅为 0.65 t/h。汽油加氢弛放气的高价值利用,引起汽油加氢加热炉燃料不足,需再补充 0.77 t/h 干气。

### 3.3 方案比较

不同方案下制氢原料量及组成变化、产品物流情况见表 3、表 4。不同氢流利用方案中物流消耗如表 5。

表 3 制氢原料组成变化

制氢原料	体积分数/%						体积流量/ (m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
可选原料							
1. 催化干气 3.5 t/h	28.14	21.82	11.14	9.21	1.27	1.89	3864
2. 柴油加氢弛放气 0.75 t/h	74.04	8.93	6.35		0	0	1667
3. 汽油加氢弛放气 0.5 t/h	71.20	8.84	3.21		0	0	1007
原始方案							
制氢装置进料(1+2)4.25 t/h	42.01	17.92	9.69	6.42	0.88	1.32	5531
方案 1							
制氢装置进料(1+1 <sup>①</sup> )5.1 t/h	28.14	21.82	11.14	9.21	1.27	1.89	5630
方案 2							
制氢装置进料(1+2+3+1 <sup>②</sup> )5.03 t/h	45.37	16.85	8.84	5.67	0.78	1.16	6847

注:①、②表示由于解吸气热值、产量增加,节省的部分燃料干气做制氢原料。

表 4 不同氢流利用方案中转化气、中变气、PSA 进料组成变化

气体类别	气体体积分数/%						体积 流量/ (m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> )	质量 流量/ (kg· h <sup>-1</sup> )
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> 及 以上	N <sub>2</sub>		
原始方案								
重整氢	87.01	0	0	3.12	6.97	2.90	5000	1201
转化气	69.95	16.25	5.68	2.62	0	5.49	14988	6962
中变气	73.29	3.32	16.17	2.33		4.88	16864	8466
PSA 进料	73.29	3.32	16.17	2.33		4.88	16864	8466
产品氢	≥99.91						11000	985
解吸气	23.19	9.55	46.52	6.70		14.03	5864	7481
方案 1								
转化气	66.97	16.41	6.44	2.85		7.33	17230	8673
中变气	70.67	3.35	16.94	2.53		6.51	19407	10423

PSA 进料	73.94	2.40	12.14	3.27	2.59	5.66	27081	12702
产品氢	≥99.91						17805	1589
解吸气	23.95	7.01	35.43	9.54	7.56	16.51	9276	11113
方案 2								
转化气	70.65	15.95	5.45	2.48		5.48	19290	8954
中变气	73.86	3.27	15.78	2.21		4.88	21659	10890
PSA 进料	76.26	2.67	12.87	2.38	1.27	4.55	26659	11892
产品氢	≥99.91						18073	1615
解吸气	26.29	8.29	40.00	7.39	3.89	14.14	8586	10277

表 5 不同氢流利用方案中物流变化

	原始方案	方案 1	方案 2
干气低发热值/(GJ·t <sup>-1</sup> )	30.11	30.11	30.11
解吸气低发热值/(GJ·t <sup>-1</sup> )	4.77	11.50	8.40
汽油精制弛放气低发热值/(GJ·t <sup>-1</sup> )	46.25	46.25	46.25

续表

	原始方案	方案1	方案2
转化炉热负荷/MW	24.11	29.90	29.43
燃料分配/(t·h <sup>-1</sup> )			
干气	1.70	0	0.65
解吸气	7.48	9.36	10.28
汽油精制加热炉热负荷/MW	9.61	9.61	9.61
燃料分配/(t·h <sup>-1</sup> )			
干气	0.38	0.48	1.15
驰放气	0.50	0	0
解吸气	0	1.75	0
柴油精制加热炉热负荷 <sup>①</sup> /MW	3.34	3.34	3.34
燃料分配/(t·h <sup>-1</sup> )			
干气	0.40	0.40	0.40
解吸气	0	0	0
涉氢过程燃料总消耗 <sup>②</sup> /(t·h <sup>-1</sup> )			
干气总消耗	2.48	0.88	2.20
汽油加氢驰放气	0.5	0	0
解吸气总消耗	7.48	11.11	10.28
氢源构成			
重整氢(82.5%~89.5%)	5000	0	0
PSA新氢(≥99.91%)	11000	17803	18073
氢气增产率/%	基准	14.8	16.6
制氢物耗/(m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> )	0.673	0.617	0.551

注:假定转化炉、加热炉热效率恒定,仅以不同燃料燃烧放热量相对比较热负荷的大小;①、②柴油加氢加热炉还使用燃料油,但在不同方案中的燃料消耗组成未变,故仅以燃料中解吸气、干气的消耗量相对比较热负荷的大小。

方案1和方案2均可多生产体积分数99.91%的氢,缓解了氢供应不足的矛盾,实现汽、柴油加氢装置处理量、质量的持续改善。方案1需改动汽油、柴油加氢驰放气和催化重整氢3条管线,氢气产量提高14.8%,而方案2只需改动汽油加氢驰放气和催化重整氢2条管线,工程量少,氢气产量提高16.6%,同时充分利用了加氢驰放气中的氢气、小分子烃类,提高了氢资源的利用率,制氢物耗较方案1低10.7%,仅为0.551 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,实现了节能降耗增效的目的。

PSA装置操作弹性较大,可适应30%~120%的处理量,但低的负荷导致操作能耗较大,通过增加更多的中变气、重整氢进入PSA,提高负荷可降低操作能耗。同时制氢原料的优化、重整氢的引入增加

了PSA进料H<sub>2</sub>浓度,有助于提高PSA装置的氢回收率,实际氢产量大于上述计算值<sup>[8]</sup>。

新氢体积分数越高,越有利于加氢反应的进行和氢耗的降低。但过高的氢浓度要求导致PSA提纯过程H<sub>2</sub>回收率降低,氢气利用率下降<sup>[9]</sup>。企业采用体积分数大于99.91%为PSA产品氢控制指标,远远高于汽、柴油加氢装置对氢气的质量要求,在考虑循环氢、氢分压的基础上可适当调整新鲜氢体积分数,以提高氢气的利用率。

## 4 方案实施

以方案2为基础的提高氢资源有效利用的技术改造方案已通过技术论证,以此方案指导的工业试验显示出良好的应用效果,工艺改造实施中。

## 5 结语

通过系统分析炼厂制用氢过程,针对富氢资源作燃料造成浪费和制氢PSA未充分利用等问题,制定了相应的优化方案,计算分析结果表明,加氢驰放气全作为制氢原料、重整氢送入PSA装置的改造方案的工程量小、经济性好,氢气产量可增加16.6%,缓解了氢供应不足的矛盾,促进了汽、柴油质量的持续改善。制氢物耗降低18.1%,实现了节能降耗增效的目的。

## 参考文献

- [1] 陈苏. 在炼油厂中寻找新的氢源和制氢原料[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(9): 57-60.
- [2] 王永飞, 华贲, 李亚军. 炼厂干气的综合利用研究[J]. 现代化工, 2008, 28(2): 69-71.
- [3] 黄国栋, 张华阳, 孙博, 等. 变压吸附装置提高氢气收率的优化措施[J]. 炼油技术与工程, 2009, 39(10): 22-24.
- [4] 张帆. 常规加氢精制装置采用不同纯度氢气的方案对比[J]. 炼油技术与工程, 2010, 40(8): 8-10.
- [5] 庞少伟, 李栋, 秦建军. 焦化干气制氢装置运行分析及扩量改造研究[J]. 石油与天然气化工, 2011, 7(2): 132-136.
- [6] 黄晓晖, 杨少臣, 刘海涛, 等. 制氢变压吸附解吸气回收利用方案探讨[J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(11): 56-59.
- [7] 张伟. 炼厂制氢技术路线选择和成本分析[J]. 化学工程, 2010, 38(10): 141-145.
- [8] 赵丽京. 氢源优化及氢气回收[J]. 化工进展, 2009, 28(S1): 218-222.
- [9] 银彪彪, 张东辉, 鲁东东, 等. 数值模拟和优化变压吸附流程研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(3): 550-557. ■