

烃类蒸汽预转化催化剂工业应用分析

王定国¹, 杨伯伦¹, 余新江²

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049;

2. 克拉玛依职业技术学院, 新疆 克拉玛依 833600)

摘要:回顾了国内外烃类蒸汽预转化催化剂技术的发展。从预转化反应机理出发,对新型预转化催化剂 Z503 在工业装置上的应用进行了分析讨论。结果表明,Z503 催化剂既适用于干气为主的气态烃,又适用于干气与轻石脑油的混合原料,具有良好的适应性、低温活性和稳定性。通过高效预转化催化剂的开发,预转化技术在降低基建投资,节约瓦斯消耗,扩大生产能力,保护转化催化剂,稳定转化炉操作,延长开工周期等方面的作用得到体现。

关键词:制氢;预转化;催化剂;工业应用

中图分类号:U473.25;O643.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)06-0067-05

Analysis on industrial application of hydrocarbons steam pre-reforming catalyst

WANG Ding-guo¹, YANG Bo-lun¹, YU Xin-jiang²

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Karamay Vocational and Technical College, Karamay 833600, China)

Abstract: The development of hydrocarbons steam pre-reforming process at home and abroad is reviewed. With the reaction mechanism of hydrocarbon steam pre-reforming process in consideration, the application of the new pre-reforming catalyst Z503 in industrial unit is analyzed. The results show that the catalyst Z503 is fit both for gaseous hydrocarbon and the intermixture of dry gas with light naphtha, and it has good adaptability, low temperature activity and stability. By the development of high efficient pre-reforming catalyst, the functions of hydrocarbon steam pre-reforming process are substantiated such as in the reduction of investment in capital construction, saving gas consumption, enlarging throughput, protecting reforming catalyst, stabilizing reformer furnace operation and prolonging on-stream period etc..

Key words: hydrogen production; steam pre-reforming; catalyst; industrial application

氢气在石油炼制中有着非常重要的作用。近几年,原油价格不断攀升、石油产品质量升级换代的压力加速了炼油加氢工艺的发展,廉价的重整氢气已经不能满足石油炼制的需要,烃类蒸汽转化制氢技术在炼油厂得到广泛应用,目前已占到制氢手段的 87%^[1-4]。

采用烃类蒸汽转化法制氢时,越来越多的装置采用预转化工艺,即在转化炉之前串联预转化反应器。其目的就是将常规转化炉的一部分负荷由低温的预转化反应器来承担,并回收转化炉烟气中的热量用于预转化过程,从而减少转化炉的热负荷,降低转化炉的燃料消耗。这样的工艺具有以下优点:①由于预转化反应将原料中的重碳氢化合物全部转化为富甲烷气,转化催化剂表面积炭、结焦的风险大大降低;②预转化反应器出口的气体组成基本与装置进料无关,减轻了装置原料的变化对转化炉操作的影响,使得转化炉对水碳比和装置进料组成的变

化不敏感,稳定操作;③预转化温度较常规轻油转化温度低,避免了催化剂上积炭的问题;④由于过程在低水碳比条件下进行,节能效果十分显著;⑤轻烃预转化过程中产生的反应热可以提高转化炉进口温度,有利于提高转化炉的转化率。为此,该技术具有节能降耗、稳定操作、延长装置开工周期的作用^[5-8]。

本文旨在通过对国内外烃类蒸汽预转化技术的工艺发展、反应机理进行分析,阐明了预转化技术所具有的节能降耗、稳定操作、延长装置开工周期的优点,并对新型预转化催化剂 Z503 的工业应用情况进行了考察,为烃类蒸汽预转化技术在炼油制氢过程中的进一步推广提供依据。

1 国内外预转化技术发展概况

20 世纪 50 年代,英国气体(British Gas)公司最先开发出低温蒸汽转化石脑油等重碳氢化合物制取富甲烷气的催化富气(CRG)工艺,第 1 套工业化装

收稿日期:2008-03-03

作者简介:王定国(1973-),男,硕士,高级工程师,主要从事炼油临氢装置的工艺技术管理;杨伯伦(1954-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事反应分离及其相互耦合方面的研究,通讯联系人,blunyang@mail.xjtu.edu.cn。

置于 1964 年投产。世界范围内相继建成 100 多家 CRG 装置,主要用来生产城市煤气。

20 世纪 80 年代,CRG 工艺作为预转化技术首次在制氢装置中使用。将预转化技术首次应用到合成氨装置中的则是丹麦托普索(Topsøe)公司。1991 年荷兰 Rozenburg 的 Kemira B V 公司为提高能源效率实施了节能改造工程,为平衡其他项目改造后产生的富余蒸汽,在转化炉的前面安装 1 台预转化炉,热源来自于转化炉对流段高温烟气,并将原用于产生高压蒸汽的盘管用来加热预转化炉的入口气,这一改造项目工程由荷兰大陆工程公司设计,采用托普索公司的预转化催化剂^[9-12]。

近 10 年来,随着全球对节能要求的日益迫切,国际上许多著名的大公司如丹麦 Topsøe 公司、荷兰 KTI 公司、德国鲁奇(Lurgi)公司等,在预转化工艺和催化剂、预转化与常规转化炉的优化组合方面做了大量开拓性的工作,使蒸汽转化技术在操作的可靠性和灵活性以及能量的回收利用等方面得到了很大的提高,各种新工艺组合不断涌现,如 Topsøe 公司提出的预转化与常规转化炉组合工艺、预转化与自热式蒸汽转化炉组合工艺、预转化与常规转化炉及氧气燃烧转化炉组合工艺等制氢新流程,极大地推动了蒸汽转化技术的发展。同时,由于近年来新型耐高温转化炉管的出现,使得转化炉管出口气体温度高达 929℃,低水碳摩尔比(2.5)下高原料转化率成为可能,极大地提高了装置的技术经济指标,降低了能耗与基建投资,预转化工艺在与常规转化炉优化组合中焕发出了新的活力^[13]。

20 世纪 80 年代以来,预转化技术在国内逐步被应用到以轻油为原料的化肥厂和炼油制氢装置上。我国第 1 套采用预转化工艺的是中国石化上海石化股份有限公司芳烃厂的 4.3 万 m³/h 制氢装置,该装置采用当时国际上较为先进的预转化工艺与变压吸附氢提纯技术,造气部分以轻质烃类为原料,采用德国鲁奇公司的技术,于 1986 年建成投产^[13]。实际运行情况表明,设置富气反应器使得原料适应性增强,解决了转化炉易积炭的问题,优化了转化条件,延长转化催化剂寿命 2~3 倍。

巴陵石化公司鹰山石油化工厂的 1.3 万 m³/h 制氢装置是与从国外引进的 50 kt/a 己内酰胺装置

相配套的,以石脑油为原料,经水蒸气转化制取氢气。由于石脑油组分较重,转化催化剂容易积炭,转化炉形成花斑,甚至红管,转化催化剂使用寿命仅为 6~13 个月,严重制约了装置的长周期运行。1999 年,该制氢装置首次采用了预转化工艺,使装置的生产能力扩大为 1.9 万 m³/h,同时还解决了困扰该厂制氢装置长期平稳运转的转化炉管花斑、红管等问题,取得了良好的经济效益^[13-14]。

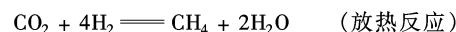
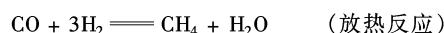
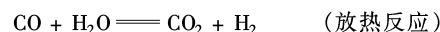
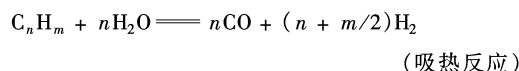
2001 年,上海高桥石化公司第 1 套生产能力为 2 万 m³/h 的制氢装置原始设计就采用预转化技术,该装置由中国石化北京设计院负责设计,与相同生产能力不使用预转化技术的制氢装置相比,转化炉炉管总数从 112 根减少到 88 根。2003 年,上海高桥石化公司再建 1 套生产能力为 4 万 m³/h 的制氢装置,设计仍采用预转化技术。

2 烃类蒸汽预转化反应机理分析

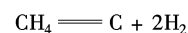
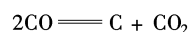
2.1 烃类蒸汽转化反应过程

烃类尤其是高级烃类组成较复杂,包括各种烷烃、环烷烃和芳烃,在转化过程中,一方面这些烃类发生催化裂解反应和热裂解反应,另一方面,烃类及其中间产物与水蒸气发生催化转化反应。裂解产物经过蒸汽转化生成氢气和碳氧化物,经过加氢形成甲烷,经过聚合、脱氢和进一步裂解形成炭。所以烃类蒸汽转化过程是一个包括裂解、水蒸气转化、甲烷化、加氢、脱氢、碳氧化物变换等反应的复杂体系,最终达到甲烷化反应和 CO 变换反应的平衡。

烃类蒸汽转化的主要反应表现为:



由于高级烃复杂的组成,在反应过程中较高级烃的热裂解容易造成炭的沉积,形成炭的反应还可能:



(上接第 66 页)

[10] 何兰珍,郭漩华,等.我国氯化橡胶的生产和发展概况[J].橡胶工业,2003(6):376-378.

[11] 杨丹,钟杰平.天然胶乳氯化反应历程研究[J].高分子学报,

2003(4):48-49.

[12] 葛发详,夏振华.氯化橡胶生产技术进展[J].安徽化工,2001(4):10-12.

[13] 金国森.干燥设备[M].北京:化学工业出版社,2002:9-10. ■

图1是烃类蒸汽转化的反应过程示意图^[15]。

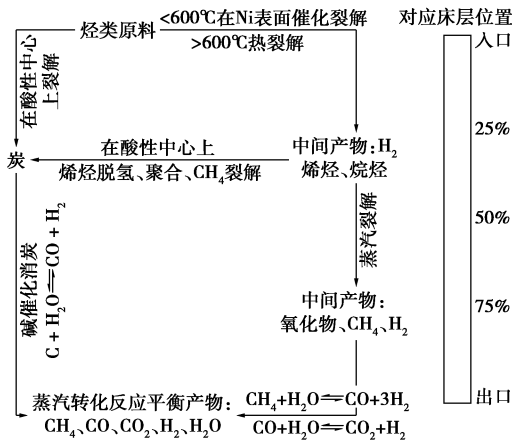
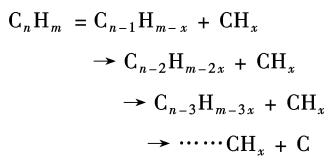


图1 烃类蒸汽转化反应过程示意图

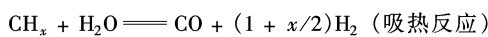
2.2 烃类蒸汽预转化反应机理分析

许多研究者对烃在镍催化剂上的水蒸气转化反应机理进行了大量研究工作,分析认为烃类蒸汽预转化反应按如下机理进行^[16-18]:

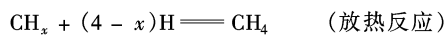
(1) 烃在催化剂上吸附,在活性组分和载体作用下进行裂解生成 CH_x 。



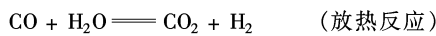
(2) 同时烃类和水蒸气进行水蒸气转化反应



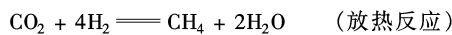
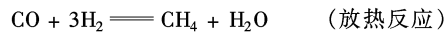
(3) CH_x 加氢生成甲烷



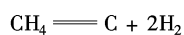
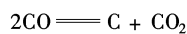
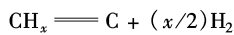
(4) CO 变换反应



(5) 随着 H_2 量增加,碳氧化物的甲烷化反应增强



(6) 析炭反应



烃类蒸汽预转化过程要求在 350 ~ 550℃ 温度范围内进行,在此条件下烃类完成裂解、转化、加氢、甲烷化和变换反应。裂解、转化反应等为吸热反应,甲烷化、变换反应等为放热反应,吸热反应和放热反应形成耦合,互供热量,减少了与外界热交换。

预转化反应与传统转化反应不同的是,传统转化主要以烃和蒸汽转化制氢为主,在较高温下进行,为强吸热反应;而预转化以富甲烷气为产品,通过降低温度,降低水碳摩尔比等工艺参数,使烃类蒸汽反应逐步由强吸热变为微放热反应,使整体反应热效应较小,保证在绝热反应器中进行。

3 某工业装置运行效果分析

3.1 反应原料

某制氢装置原料以加氢裂化干气、润滑油加氢干气、焦化干气为主,加氢裂化轻石脑油为辅。原料的代表性组成见表1、表2。

表1 制氢装置原料干气组成

组分名称	组成摩尔分数/%		
	焦化干气	加裂干气	润加干气
CH ₄	40.67	12.21	3.09
C ₂ H ₆	16.11	11.66	6.98
C ₂ H ₄	4.25	0.00	0.00
C ₃ H ₈	10.18	10.13	23.52
C ₃ H ₆	6.55	0.00	0.00
iC ₄ H ₁₀	0.51	4.17	0.00
nC ₄ H ₁₀	2.37	3.43	21.22
nC ₄ H ₈	1.63	0.00	0.00
iC ₄ H ₈	0.80	0.00	0.00
t-C ₄ H ₈	0.30	0.00	0.00
c-C ₄ H ₈	0.19	0.00	0.00
C ₅ H ₁₂	0.57	3.11	8.84
H ₂	7.64	53.91	34.50
平均相对分子质量	26.06	17.88	32.63

表2 加氢裂化轻石脑油性质

分析项目	分析结果1	分析结果2
芳烃含量(A)/%	0.55	0.55
环烷烃含量(N)/%	16.75	16.86
烷烃含量(P)/%	82.69	82.62
正构烷烃(n-p)/%	22.67	22.43
烯烃含量(O)/%	0	0
硫含量/mg·kg ⁻¹	4.51	5.70
密度(20℃)/g·cm ⁻³	0.6421	0.6403
铅含量/μg·kg ⁻¹	2.07	2.07
砷含量/μg·kg ⁻¹	<1	<1
铜含量/μg·kg ⁻¹	3.5	3.7

3.2 预转化催化剂性质

由于原料以炼厂气为主,因此选用国产的 Z503 炼厂气预转化催化剂,该催化剂适用于炼厂气等轻

烃原料的低温绝热转化,其主要物化性质见表3。

表3 预转化催化剂主要物化性质

项目名称	指标值	实际值
物理性质		
外形	黑色片状	黑色片状
规格尺寸/mm	$\Phi 5 \times (4 \sim 5)$	$\Phi 5 \times (4 \sim 5)$
强度/ $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$	≥ 150	160 ~ 253
堆密度/ $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.90 ~ 1.05	0.95 ~ 0.96
主要化学组成		
$w(\text{NiO})/\%$	≥ 50.00	50.81 ~ 54.62
助剂	MgO	MgO
载体	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

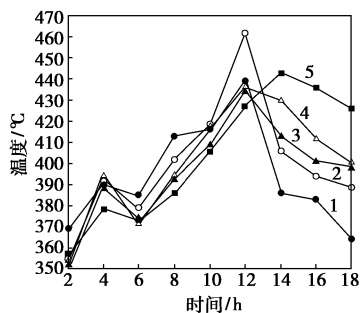
3.3 预转化催化剂装填情况

预转化催化剂分2个床层装填在反应器内,反应器内径为1400 mm。上段装填高度为3.2 m,催化剂装填质量为4.450 t,装填堆密度0.904 kg/L;下段装填高度为3.4 m,催化剂装填质量为5.075 t,装填堆密度0.970 kg/L。

催化剂总装填质量9.525 t,装填体积10.18 m³,平均装填密度为0.936 kg/L。

3.4 预转化催化剂还原情况

装置采用先跳开预转化反应器,利用转化炉和中温变换反应器制取高纯度氢气,再引入预转化催化剂进行单独还原的方法^[19]。还原过程中以氢氮气为还原气,压力为0.5~1.0 MPa,温度控制见图2。



1—反应器入口;2—第一床层上部;3—第一床层下部;
4—第二床层上部;5—第二床层下部

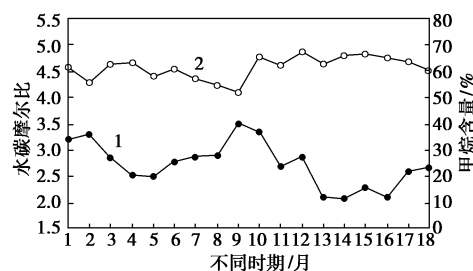
图2 预转化催化剂还原过程温度控制

从催化剂还原过程的温度控制情况看,在420℃以下时,催化剂床层没有产生温升。当反应器入口温度升到440℃左右时,催化剂床层出现23℃的温升,床层最高温度达到462℃。随后调整反应器入口温度,使催化剂床层温度逐步下降。此后,床层最高温度仅为443℃,并随入口温度的下降迅速下降,表明预转化催化剂还原结束,反应器具备了投

料条件。

3.5 预转化反应器运行情况

预转化催化剂完成还原后,预转化反应器正式串入系统运行。从1年多的运行情况来看,在反应器入口温度380~420℃、压力2.5~3.0 MPa、水碳比2.0~3.5的工况下,预转化气体组成中CH₄含量在52%~67%(见图3),H₂含量为20%左右,没有C₂及以上组分,说明Z503预转化催化剂能够很好地满足将高级烃转化为富甲烷气的要求。

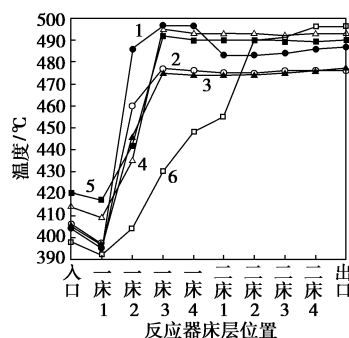


1—水碳摩尔比;2—甲烷

图3 反应水碳摩尔比与甲烷含量的关系

反映预转化催化剂活性的重要指标除了预转化气体的组成外,还有催化剂床层的温度分布情况。催化剂床层的热点位置反映的是催化反应区域的大小和催化剂的活性状况。若催化剂床层的低温区短,表明催化剂的活性高,反之则表明催化剂的活性低或催化剂已发生逐步的失活。

图4反映了预转化催化剂反应初期、中期、末期的温度变化情况。



1,2,3—初期;4,5—中期;6—末期

图4 预转化反应器各阶段的运行情况

从反应初期的运行数据看,催化剂床层温升发生在第1床层第2、第3段热电偶的位置(相当于床层1.2~1.8 m的位置),说明催化剂的还原活化很成功,催化剂活性良好,在很小一部分的催化床层内就完成了所有高级烃组分转化为富甲烷气的反应。

反应中期,随着应用时间的延长,预转化催化剂床层的低温区慢慢向下延伸,为了维持预转化催化

剂的活性,逐渐提高反应器入口温度到 415 ~ 417℃。预转化工艺气组成稳定,完全满足装置运行要求。

反应末期(运行 14 个月后),上部床层催化剂活性下降,催化剂床层的热点下移到第 2 床层的下部,有移出催化剂床层的趋势,但预转化反应器床层温度仍呈较好的分布状态,预转化气组成中没有 C₂ 以上的高级烃出现。说明预转化催化剂 Z503 的活性基本稳定,没有发生明显的失活现象。

目前,国内外预转化催化剂的设计使用寿命一般不超过 1 年。相比之下,Z503 预转化催化剂在使用 14 个月后,仍表现出良好的性能,证明该催化剂具有良好的活性稳定性。

4 结论

(1)随着炼油加氢工艺的不断发展,烃类蒸汽转化法制氢在炼油厂得到广泛应用,越来越多的装置采用预转化制氢工艺技术。

(2)工业应用表明,新型预转化催化剂 Z503 在低水碳比、低入口温度条件下,仍然具有优良的使用性、稳定性以及良好的低温活性。

(3)经过几十年的发展,烃类蒸汽预转化技术愈加成熟,具有节能降耗、保护催化剂、稳定操作、延长装置开工周期等作用,适宜于在装置扩能改造、节能降耗改造、工艺操作状况优化等过程中进行推广应用。

参考文献

- [1] 周末,王金全.制氢技术发展概况[J].贵州化工,2003,28(1):5-10.
- [2] 刘发起.我国石油工业制氢技术发展的研究和建议[J].辽宁化工,1997,26(3):136-138.
- [3] 方怡中.焦化气作为制氢原料的研究及工业应用[J].石油炼制与化工,1996,27(2):1-5.
- [4] 刘少文,吴广义.制氢技术现状与展望[J].贵州化工,2003,28(5):4-9.
- [5] 朱平,赵合庄.甲烷蒸汽转化法制氢工艺评述[J].化肥设计,2002,40(3):8-13.
- [6] Lunsford J H. Conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21st century[J]. Catalysis Today, 2000, 63: 165-174.
- [7] 王卫,程玉春,戴建波,等.国内外蒸汽转化制氢催化剂及工艺进展[J].工业催化,2002,10(3):1-6.
- [8] 刘方,李群柱.预转化工艺在蒸汽转化制氢中的工业应用分析[J].大氮肥,1997,20(6):385-388.
- [9] Metallgesellschaft Aktiengesellschaft. Process for producing methane-rich gases from hydrocarbons: US, 3866353[P]. 1975-02-18.
- [10] Ward D J, Barrington S. Steam reforming hydrocarbons: US, 3744981[P]. 1973-07-10.
- [11] Air Products and Chemicals, Inc. Process and apparatus for the production of hydrogen by steam reforming of hydrocarbon: US, 6103143[P]. 2000-08-15.
- [12] 梁明初,陈满元.预转化技术在合成氨装置上的应用[J].大氮肥,2003,26(2):133-137.
- [13] 李群柱,郭剑锋.预转化制氢工艺的最新进展及其节能潜力浅析[J].炼油设计,2001,31(3):40-43.
- [14] 文尚军.Z501型轻油蒸汽预转化催化剂在制氢装置的应用[J].大氮肥,2003,26(2):131-132.
- [15] 李大东.加氢处理工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2004.
- [16] 向德辉,刘惠云.化肥催化剂实用手册[M].北京:化学工业出版社,1992.
- [17] 李培琛,吴且毅.CN-14型轻油预转化制取富甲烷气催化剂的实验室研究[J].天然气化工,1994,19(4):1-4.
- [18] 程玉春,郝树仁,尹长学,等.轻油蒸汽预转化制取富甲烷气[J].工业催化,1998(1):22-29.
- [19] 王定国,谢光煜.一种制氢预转化催化剂还原的新方法[J].石油炼制与化工,2006,37(11):49-52. ■

赢创新品 AEROSIL® 系列气相二氧化硅全球推广

赢创 AEROSIL® 气相二氧化硅作为填料补强剂可改善硅橡胶的机械性能,如拉伸强度和撕裂强度,而且,它还能赋予硅橡胶良好的透明性。为了进一步扩大应用范围,全球领先的特种化工企业赢创集团现推出新一代的二氧化硅产品——AEROSIL® 200 SP 和 AEROSIL® 300 SP,能极大地提高成品的透明性。新型 SP 系列产品将被应用于医疗技术领域的硅橡胶制品,以及电气工业、体育配件和食品行业(例如硅橡胶婴儿奶嘴)。

新型 SP 系列产品的应用多种多样:包括生产注塑成型制品的液体硅橡胶(LSR),和生产压缩成型零件的高温硫化(HTV)硅橡胶。赋予成品良好的透明性同时,AEROSIL®

200 SP 和 AEROSIL® 300 SP 也提供了优良的机械特性。和以往相比,二氧化硅可以更迅速在线疏水处理,更易于在较低温度下进行处理。赢创客户也将从更短的生产时间和更低的能源成本中获益。在硅橡胶应用中,通过使用 AEROSIL® 200 SP 和 AEROSIL® 300 SP,其他重要的产品特性也能够得到改善,其中包括贮存稳定性(结构化效应)。对于有机硅化合物生产加工企业而言,贮存稳定性非常重要,要求在经过了长时间的运输和存储后,成功地加工生产这些化合物。

新的 AEROSIL® 200 SP 和 AEROSIL® 300 SP 由 10 kg 纸袋包装,袋上标有条形码,使用 180 kg 的 CP3 托盘装载。(张鹏)