

天然气制氢在氯碱产业中的作用

严国俊

(中海油气(泰州)石化有限公司, 江苏泰州225300)

摘要: 氯碱行业是化学工业中的一个基础和支柱性分支产业, 其产品被广泛用于轻工业、纺织工业、冶金工业、石油化学工业以及建筑和交通运输等领域, 在众多领域发挥着不可或缺的作用。但传统的氯碱生产中存在的氯、碱不平衡的问题, 一直困扰着氯碱产业发展及产能提升。近年来, 为了破解这一瓶颈, 一些氯碱企业引入了天然气制氢技术。该技术的成功应用, 为富余的氯找到出路, 提高了资源利用率, 增强了氯碱企业的市场竞争力。文章重点分析在氯碱生产过程中, 应用天然气制氢来达到氯碱平衡的目的。

0引言

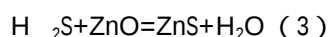
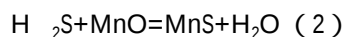
在氯碱生产过程中一直存在着氯碱不平衡的问题。在我国常见的生产体系中, 一套年产30万吨烧碱、40万吨PVC装置, 其中每年富余氯气量为1.5万吨。在氯碱生产过程中所产生的富余氯气量是由氯化氢合成工序所产生。为了减少氯碱生产中的富余氯气, 近年来一些氯碱企业开将天然气制氢技术引入到氯碱生产中, 生产氯化氢, 进而生产PVC, 为消化富余的氯气提供了有效的解决途径。

1天然气制氢反应原理以及实例分析

在化工行业的市场中, 由于氯产品本身所展现的市场价值和效能有限, 在进行贮运的过程中, 也有着非常高的要求。为此, 在实际生产过程中氯的生产平衡会直接地影响到烧碱、PVC的产量。其中采用天然气制氢装置生产氢气, 能够进一步提升富余氯气的利用率, 并且实现有效地增产氯化氢从而增产PVC产品^[1]。

1.1天然气脱硫

天然气制氢首先要对天然气原料气进行脱硫处理。在一定温度、压力下, 原料气会通过氧化锰及氧化锌脱硫剂进行脱硫, 脱硫目的是将原料气中的有机硫、 H_2S 脱至含量为 $0.2 \mu L/L$ 以下, 使天然气可有效满足蒸汽转化催化剂对硫的限量要求, 其主要反应分别是:



1.2天然气的蒸汽转化

在生产过程中, 天然气会出现一定量的蒸汽转化, 在整个反应的过程中, 其中主要是以水蒸气作为反应过程中的基本氧化剂, 并且在镍催化剂的作用下会直接将天然气转化, 以此来进行氢气的制取。在整个反应的过程中, 其属于吸热过程, 为此, 需外供热量。这一阶段的热量转化所需的热量是由转化炉辐射段中的燃烧燃料气提供。在氯碱生产中需要注意的是, 整个的反应阶段是一个强吸热的可逆反应, 反应方程式为:



1.3天然气的温变换反应

在生产过程中, 通过转化炉送来的转化气中所含有的CO的体积分数为13%左右, 而在变换的过程中, CO在催化剂作用下, 与水蒸气进行反应生成 CO_2 和 H_2 。所谓中温变换反应指的是在生产过程中展现的一个可逆放热反应, 要求生产中需要选择中温反应, 这是为了兼顾变换反应的速度以及深度。其中主要利用的反应方式为:



1.4 天然气制氢在氯碱生产中的应用实例

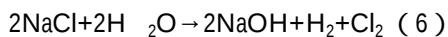
在氯碱的实际生产过程中,选择天然气制氢技术能够有效提高生产质量,并且提升生产效果,有效平衡多余的氯气。

本文以A氯碱化工公司为例来说明天然气制氢技术在氯碱行业的应用效果。该公司每年的聚氯乙烯树脂年产量为20万吨,年产离子膜法烧碱18万吨。与其他氯碱企业一样,该氯碱企业也存在氯碱不平衡问题,以及氯气存储运输等一系列安全问题。当前这已经成为企业发展重要的制约因素。为了解决这一问题,该企业结合企业自身在发展过程中的实

际状况进行分析,决定投资建设一套天然气制氢装置,为此可以利用天然气制氢技术来实现平衡氯碱生产的目的^[2]。

1.4.1 计算平衡富余氯气所需要的氢气的量

结合该企业年目前的生产方法和年产离子膜法烧碱18万吨的情况,可以根据反应公式(6)来计算所需要的氢气的量。



根据理论对氯碱生产进行推算得出,其能产氢气为4500t/a,氯气为15976t/a。并且在氯气与氢气反应生成氯化氢的过程中, H_2 与 Cl_2 的比例在1.05 1.00~1.10 1.00,在本次计算的过程中按照1.10 1.00的标准进行计算。结合该公司的实际生产情况,可以得出在标准的生产状态下, Cl_2

富余量为: $\{ (15.976 \times 10000) / 71 - 4500 / (2 \times 1.10) \} \times 1000 \times 22.4 \div 8000 = 573.6 \text{m}^3$

/h。把其他生产中所需要的氯气除去约30m³/h,则可以获得 H_2 理论用量: $(572.6 - 30) \times 1.10 = 597 \text{m}^3/\text{h}$ 。

为了确保企业在生产过程中的天然气制氢气量能满足实际生产需求,保证系统实现稳定、安全的运行,该企业选择的天然气制氢装置规模为600m³/h。

1.4.2 天然气制氢工艺流程分析

天然气制氢工艺流程主要包括净化、转化和提纯3个系统,净化系统是对原料气的烃和硫进行净化,转化系统主要是以净化气、蒸汽在转化催化剂的作用下转化成氢气、CO/CO₂最后经过净化系统得到较高纯度的氢气。

在实际生产中,净化系统的变压吸附工艺需要保证其本身具有一定的压力值,例如,转化气进入变压吸附装置时,需要控制压力在1.4MPa左右。而本文所涉及的企业实现了在常温常压下完成吸附作业,可以有效地实现原本的吸附解析。

该企业共设置了

5个吸附塔装置,生产中形成了5个闭路循环,可以实现转化气的连续输入以及 H_2 的不间断输出和应用。把变压吸附装置中存在的天然气尾气(主要包括CO、 H_2 、 CH_4 等)输送到转化炉的分离烧嘴中进行燃烧,其中燃烧所产生的热量可为转化炉提供能源。

2 天然气制氢技术常见影响因素分析

为了更好地分析天然气制氢技术在氯碱生产中的应用效果,以本文上述所涉及的企业为例,发现其天然气制氢技术应用过程中其仍存在一些的问题,设备在运行的过程中存在着一定的异常状态,直接影响到企业生产效益,需要针对其异常状况进行分析并解决。

2.1 压力变动影响生产稳定性

天然气制氢技术在应用过程中要求对所有进入到系统中的天然气压力进行控制,确保其压力控制在一定范围内。在多数情况下,其压力应控制在1.8~2.2MPa。然而在冬季时,由于用户对温度的要求较高,导致天然气使用量的增加

，导致的后果就是进入系统的天然气气压出现明显地下降，甚至会出现气压波动的状况。多数情况下，天然气压力波动在1.2~2.4MPa之间。但由于气压存在着不稳定现象，对企业的制氢系统的运行带来极为明显的负面影响，甚至会导致制氢系统运行不稳定，早成制氢装置在实际生产时生产能力不断下降。为此，企业需要在当前系统天然气管线设置中增加加速加压压缩装置，目的是确保天然气进口压力稳定。当进口压力低于最低标准值时，加速加压压缩装置可以直接启用自动加压方式，而当进口压力大于最高标准时，则需要实现自动停止^[3]。

2.2 气相色谱仪质量问题影响精准控制

在启动初期气相色谱运行也会出现一定的不稳定现象，其中故障较多，难以实现对生产的有效控制。而通过调查发现，气相色谱仪存在着极为明显的质量问题，需要更换。更换后则确保了气相色谱仪分析数时的准确性，有效地减少由于该色谱仪出现问题而造成的一系列操作失误现象。

以该企业为例，在使用制氢装置之后，当运行状态处于良好的条件下，其生产的产品质量相对较好，并且十分稳定。当天然

气制氢装置在运行

涉及的基本数据包括：出转化炉的转

化气温度为750~830；天然气流量<230m³

/h；辐射段下部烟气温度为1100；生产1m³H₂天然气消耗量为0.5m³

；入口处的天然气压力为1.8~2.4MPa；H₂

纯度（体积分数）≥99.9%；下部炉膛负压为-58.9~-49

.1Pa；H₂输出压力≥0.6MPa；水汽比3.5 1.0；H₂输出温度≤40。

2.3 操作不规范导致脱硫催化剂寿命缩短

脱硫催化剂寿命对天然气制氢的经济效益有直接影响，这就需要一线操作人员一定要严格按照操作规程进行操作，尽量延长脱硫催化剂的寿命，提升制氢装置的使用效率。

在整个操作的过程中，对现场操作工的要求较高，首先，要熟悉脱硫催化剂在制氢装置使用中的各项流程，防止出现由于对流程的不熟悉，导致人为操作失误；其次，应做到细致操作，确保各项操作数据的准确性。

在天然气制氢中，对水碳比也有着一定要求，只有当比例在0.4以上才能保证传统氯碱生产存在的天然气和蒸汽之间不失衡。氯碱生产中一旦出现失衡造成的后果是设备中的软化管出现甲烷裂解，久而久之在设备内形成积碳现象，直接影响市场装置的正常运行。

目前在天然气制氢过程中，应该对设备内部的温度的升降速率以及压力差进行严格控制。设备的温差变化每小时不能超过60，压力差在进行变化的过程中，则需要保持在每小时0.3MPa以下，其目的是避免压力和温度的大幅度变化给各种催化剂的使用寿命带来明显的不利影响。

3 采用PSA装置提纯高纯氢气

3.1 PSA装置提纯高纯氢气的原理

PSA又称变压吸附，是对气体混合物进行提纯的工艺过程。该工艺是以多孔性固体物质（吸附剂）内部表面对气体分子的物理吸附为基础，在两种压力状态之间工作的可逆的物理吸附过程。吸附剂对吸附质的容量会随着压力的不断变化产生一定差异的特性，特别吸附剂会在不同的压力环境下表现出不同的吸附能力。在高压下，吸附剂对天然气转化气中杂质组分具有较大的吸附能力，

在低压下又具有较小的吸附能力，而H₂

则无论是高压或是低压都具有较小的吸附能力，利用这一原理，在高压下，增加杂质分压以便将其尽量多的吸附于吸附剂上，从而得到高纯度的氢气产品；在低压下，吸附剂还可以将吸附杂质解吸，一次达到提纯氢气的目标。

3.2 吸附步骤

吸附步骤有以下几个不同的步骤，可以依次提高吸附剂再生的整体应用效果。

第一，吸附塔压力降至低压。首先需要根据吸附的方向进行降压，也可以将这种降压方式称为顺放PP，其次是按

照与吸附方向不相同的逆向进行降压这一种方式简称为逆方D。在进行顺放PP时，有一部分的吸附剂本身仍旧处于一种吸附的状态，然而通过逆方D则可以确保吸附剂中的部分杂质在吸附剂中被吸收，并且直接排除在吸附塔。

第二，用纯氢在低压下冲洗吸附剂，其目的是为了将残留在吸附剂中的一系列杂质进行有效地清除，确保吸附剂再生的质量得到提升。

第三，吸附塔需要利用纯氢升压，只吸附压力，可以再一次分离原料气，并且将原料气中所蕴含的杂质进行吸收，提高原料在吸附过程中的整体应用效果。

4精细操作控制，延长催化剂的使用年限

在天然气制氢生产过程中，为了确保产品质量的提升，需要对整套生产装置进行分析，提升改善生产效果。一定要做到精准控制，以有效地延长催化剂在使用过程中的使用年限，确保装置整体运行质量。其中生产中常见的脱硫槽中的脱硫剂、转化管中的镍催化剂、中变炉中的氧化铁催化剂均是具有一定使用年限的材料，在操作过程中只有精细化操作，才能最大限度地提高这些催化剂使用寿命，提高使用效果，降低脱硫剂、催化剂的成本支出。

4.1精细操作控制的目的

在实际进行精细化操作过程中，应该明确其操作的目的，利用精细化操作可以有效地降低在日常生产过程中的产量降低的概率，同时也能提高对开停车过程中压力温度的有效稳定控制。

4.2提高催化剂的使用年限

在生产中除了需要控制好负荷升降的过程，以及整个过程中各项指标，还需要在整个过程中做到缓慢地升降温度、升降压力，一定要做到在不影响任何其他工序的情况下，保持天然气制氢生产过程中的匀速、缓慢地加减产量。在实际工作的过程中，增减产量要求每小时不超过100m³。

在生产中出现开停车的情况时，应该极为严格地控制转化管中存在的压差以及转化管内存在的催化剂升降速率问题，确保在整个过程中，其压差不超过3MPa/h，而在进行设备降温的过程中，其整体的速率不超过60 /h。这种方式能够有效避免温度、压力的急剧变化对催化剂造成的拉伸、脆化、破碎现象，还能够增加催化剂在整个反应过程中本身的处理能力，提高了天然气制氢生产中催化剂的使用年限。

4.3提升天然气制氢工序员工的专业能力

在天然气制氢的生产过程中，还需要培养更多优秀的人才，加强其对天然气制氢技术的研究，了解在天然气制氢生产过程中的重点、难点，确保所有的一线工人能真正地了解到相关技术的操作方法，提高装置的利用效率。对操作更加熟练，也能减少在氯碱生产中由于人工导致的浪费问题频发。只有企业内所有的管理者 and 操作者对天然气制氢技术均十分熟悉，才能根据企业的实际生产方式、战略方式等有效运用该技术高效制取氢气。而操作人员的专业素质提高，可以确保在生产中拥有更多的经验，一旦发现生产装置在运行过程中出现问题也可以第一时间找到维修人员进行维修，避免停车等事故的发生。

5天然气制氢技术在氯碱生产中发挥的作用

5.1解决氯碱生产过程中一系列不平衡问题

传统的氯碱生产中富余氯气问题十分严重，不仅导致大量的资源浪费，而且制约了氯碱企业高效高质量发展。利用天然气制氢所获得的氢气可以有效解决在氯碱生产过程中存在的一系列不平衡问题。天然气制氢技术为解决氯碱生产中富余氯提供了重要的手段和途径，使用天然气制氢技术不仅改变了氯气浪费的情况，直接增加了PVC产量，而且还可以有效地降低液氯市场有限对我国氯碱行业企业生产所形成的限制作用，降低了氯碱企业的生产成本，最终切实帮助企业实现了良好的经济效益，提高了企业的市场竞争力，并且有助于企业实现了健康的可持续发展^[4]。

5.2提高企业经济效益

当前，随着我国社会经济及社会工业不断发展，整个行业中对氯碱产品的需求量都在不断增加，由此可见在当前的市场发展中，氯碱产品在工业中的地位十分重要。氯碱生产中的产品不仅仅可以用在化工企业，在其他领域内也有着广泛的应用，提高氯碱生产效果，能够帮助企业、社会发展。将天然气制氢技术应用到氯碱企业后，改变了传统氯碱

生产过程中存在的一系列问题，并且直接增加企业的产能和效益。

在氯碱企业采用天然气制氢技术即优化了氯碱企业的生产工艺流程，也做到了对氯碱生产的创新发展，增强了企业的经济效益和社会效益。在今后的发展中，氯碱企业应利用天然气制氢技术不断地进行工艺的精细化管理，定期对天然气制氢技术中涉及的部件进行检修。一旦出现问题需要第一时间内进行维修和处理，以确保氯碱企业生产的稳定性。所有的检修内容均需要形成报告，才能帮助企业发现天然气制氢技术中的问题^[5]。

5.3减少资源浪费

为了提高氯碱生产质量，需要利用天然气制氢装置低成本地生产氢气，来平衡富余的氯气。通过这种方式既可以做到减少资源浪费，而且可以有效地提升PVC产量，打破液氯市场容量有限对氯碱企业生产能力的制约作用，最终可以达到提升氯碱企业经济效益的目的。同时也能通过天然气制氢技术提高我国氯碱行业发展速度，提强氯碱企业自身的经营管理水平，以及企业生产管理的精细化程度和水平。

6结语

作为国民经济中一个基础和支柱性的产业，氯碱行业在我国众多行业和领域发挥着不可或缺的作用，但由于传统的氯碱生产中存在的氯、碱不平衡的问题，一直制约氯碱产业发展及产能提升。天然气制氢技术在氯碱行业的成功应用，有效破解了这一瓶颈，不仅为行业的发展和进步作出了不可磨灭的贡献，也为社会提供了更多的PVC产品，满足了下游领域的需求。与此同时，天然气制氢技术还提高了资源利用率，增强了氯碱企业的市场竞争力。天然气制氢技术的完善和推广，将进一步促进氯碱行业的可持续发展。

参考文献：

- [1]朱兴珊，樊慧，朱博骐，等.“双碳”目标下中国天然气发展的关键问题[J].油气与新能源，2022，34（01）：13-19.
- [2]田涛，曹东学，黄顺贤，等.石化行业不同制氢过程碳足迹核算[J].油气与新能源，2021，33（06）：39-45.
- [3]邱玥，周苏洋，顾伟，等.“碳达峰、碳中和”目标下混氢天然气技术应用前景分析[J].中国电机工程学报，2022，42（04）：1301-1321.
- [4]侯建国，单彤文，张超，等.小型撬装天然气制氢技术现状与发展趋势分析[J].天然气化工（C1化学与化工），2021，46（03）：1-6.
- [5]殷雨田，刘颖，章刚，等.煤制氢在氢能产业中的地位及其低碳化道路[J].煤炭加工与综合利用，2020（12）：56-58.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/188673.html>