

烯烃加氢工艺技术在制氢及合成氨装置上的应用

宋营来

克拉玛依源盛能源有限公司 新疆 克拉玛依 833000

摘要: 烯烃加氢工艺技术在制氢及合成氨装置上展现出显著的应用价值。该技术通过高效转化原料气中的烯烃, 不仅提升制氢过程的纯度和效率, 还有效保障合成氨反应的选择性和稳定性。在制氢环节, 烯烃加氢技术降低能耗和副产品生成, 提高氢气产量; 在合成氨装置中, 它优化原料气质量, 促进合成氨反应的高效进行。本文探讨了烯烃加氢工艺在制氢及合成氨中的具体应用与优化策略, 旨在为相关领域的工艺改进和能效提升提供参考。

关键词: 烯烃加氢工艺技术; 制氢; 合成氨装置

1 烯烃加氢工艺技术的基本原理

烯烃加氢工艺技术的原理是在催化剂的作用下, 将烯烃与氢气进行加成反应, 从而将其转化为相应的烷烃化合物。这种反应在化工和制药工业中具有广泛的应用价值, 可以用于合成各种有机化合物, 如饱和烃、醇、醛、酮等。在烯烃加氢反应中, 催化剂起到了至关重要的作用。常用的催化剂包括贵金属催化剂(如铂、钨、铑等)和过渡金属催化剂(如钨、钨、镍等)。这些催化剂能够提供活性位点, 促进烯烃分子与氢气的反应。反应过程中, 烯烃分子中的双键与催化剂表面上的氢原子发生反应, 生成饱和烷烃中间体, 然后中间体再经过脱氢反应, 失去一个氢原子, 最终生成烷烃产物。烯烃加氢反应的效率和选择性受到多种因素的影响, 包括催化剂的选择、反应温度、反应压力以及氢气流量等。不同的催化剂对于烯烃加氢反应具有不同的活性和选择性, 因此选择合适的催化剂至关重要。适当的反应温度和压力可以提高反应速率, 但过高的温度和压力也会增加副反应的可能性。烯烃加氢工艺技术是一种环境友好的合成方法, 相比于传统的化学合成方法, 它不需要使用有毒有害的试剂, 减少对环境的污染。该技术还可以对油品进行改质, 提高产品的安定性, 延长发动机等设备的使用寿命。

2 烯烃加氢工艺技术分类

2.1 绝热加氢工艺

绝热加氢工艺是一种常用的烯烃加氢技术, 其核心特点在于反应过程中热量的有效管理。该工艺主要使用固定床反应器, 通过选取特定的催化剂, 在特定的温度范围内进行加氢反应。绝热加氢工艺最初主要采用TD201催化剂, 但由于其反应温度范围窄、低温催化活性低, 以及加氢原料中烯烃含量要求低等弊端, 限制其应用范围。为了解决这些问题, 国内科研机构如西北化工研

究院开发新型催化剂, 如JT-1G型焦化干气加氢精制催化剂。这种催化剂具有较低的加氢反应起始温度和较宽的使用温度范围, 能够适应烯烃含量较高的制氢原料。在具体应用中, 绝热加氢工艺可以单独采用焦化干气作为原料, 或者将不含烯烃的原料(如天然气、加氢干气等)与高烯烃含量的焦化干气混合, 以满足加氢催化剂的使用温度要求^[1]。绝热加氢技术以其工艺简洁、操作便捷的优势, 加之新型低温催化剂的推动作用, 在国内制氢领域获得了广泛采纳。尤其在对老旧加氢设备进行升级时, 该技术彰显出了显著的经济优越性。不过, 受限于原料中混合气体的烯烃含量, 绝热加氢技术在原料选择上仍面临一定约束。

2.2 绝热循环加氢工艺

绝热循环加氢技术是绝热加氢技术的深化与改良版本。其核心机理在于, 将加氢反应器输出的无烯烃反应产物, 经冷却并压缩处理, 再反馈至反应器入口, 借此调整烯烃浓度, 达成对反应温升的精确把控。理论上讲, 此工艺能够接纳任意高烯烃含量的气体作为原料, 不受限制。但随着烯烃比例的提升, 循环气量相应增大, 进而促使原料预热炉的热负担加重, 投资和能耗成本亦随之攀升。应用此工艺时, 需综合考量原料烯烃浓度与设备经济性的平衡。绝热循环加氢技术的亮点在于能处理高烯烃含量的气体原料, 但增设的循环气冷却及压缩环节, 也带来了相对较高的投资及运营成本。

2.3 等温绝热加氢工艺

等温绝热加氢工艺是针对绝热加氢工艺存在的问题而开发的一种全新烯烃加氢工艺。该工艺采用等温列管式反应器, 通过直接取走反应热, 使反应器内的温度保持恒定。与此同时, 等温绝热加氢工艺配套的催化剂也经过了专门研发, 如西北院开发的JT-4等温加氢精制催化剂。在等温绝热加氢工艺中, 原料气经过预热后进入

等温反应器的管程,在催化剂的作用下发生烯烃加氢饱和反应和有机硫化物转化反应。反应过程中释放的热量由壳程中的锅炉给水进行取热,产生的饱和蒸汽可用于发电或其他用途。等温反应器出口的反应产物与未经过等温反应器的原料气混合后,再进入绝热反应器中进一步反应。等温绝热加氢工艺的优点在于能够解决原料加氢过程中的热量问题,并将这部分热量合理利用,降低了制氢装置的能耗。该工艺对原料中烯烃含量的变化范围适应性较强,对床层温度的控制能力也较强。绝热反应器床层温度的调节比较灵活,且采用工艺气与取热水逆流换热,取热温位更合理。在实际应用中,等温绝热加氢工艺已在中石油辽河石化焦化富气制氢项目中取得成功应用,该项目通过改造原有天然气制氢装置,实现以焦化富气为原料制氢。装置自投产以来运行效果良好,解决了烯烃饱和过程中放出热量的问题,拓宽了制氢原料来源^[2]。

2.4 烯烃变温加氢新工艺

烯烃变温加氢新工艺是一种创新的烯烃加氢技术,旨在通过调整反应温度来提高加氢反应的效率和选择性。该工艺的核心在于采用微通道反应器进行加氢反应,微通道反应器的比表面积大,能够使得物料之间充分接触,反应更加完全。在烯烃变温加氢新工艺中,加氢底物混合物(包括烯烃、极性有机溶剂和催化剂)和氢气被通入微通道反应器中进行反应。通过调整加氢底物混合物的流速和氢气在微通道反应器中的压强,可以优化反应条件,促进烯烃类化合物和氢气的充分接触,从而提高转化率和选择性。烯烃变温加氢新工艺的反应温度通常在60~150℃之间,可以根据具体反应物的性质和反应条件进行调整。该工艺还可以通过调节微通道反应器的入口温度和出口温度,实现反应过程中的温度控制。这种温度调节方式不仅有助于提高反应效率,还可以减少副反应的发生。烯烃变温加氢新工艺的优点在于反应条件温和、操作简便且易于控制。由于微通道反应器的使用,使得反应物之间的接触更加充分,提高了原子的利用率和产物的转化率。该工艺还可以根据需要进行灵活调整反应条件,以适应不同原料和产品的需求。

3 烯烃加氢制氢工艺的优化与改进

3.1 提高氢气产量与降低能耗的策略

随着国内原油资源的短缺和国外高含硫原油加工量的不断增加,原油中的杂质含量(硫、氮、氧、氯、重金属等)也在上升。炼油厂的传统加工工艺,如常减压和催化裂化,已难以满足现代环保法规对汽、煤、柴等发动机燃料质量的要求。石油化工行业的迅猛扩张

加剧了对中间馏分裂解原料与芳烃原料的需求,极大地推动了各类油品加氢技术的进步,并导致氢气需求连年攀升。作为石化领域各油品加氢工艺不可或缺的配套设备,制氢装置的能耗与氢气成本直接关乎加氢装置的经济成效。在制氢过程中,原料的选择至关重要,在氢气成本的构成中,原料的费用占整个氢气成本的60%~80%。气态烃(如天然气、加氢干气、重整干气、焦化干气和催化干气)和液态烃(如直馏石脑油、加氢的轻石脑油等)均可作为制氢原料。液态烃因价格高昂且产氢效率低下,通常不被视为首选。在气态烃类别里,天然气虽为优质原料,却受地域所限,应用范畴相对狭窄。相反,石化企业产出的副产品——焦化干气和催化干气,因其价格低廉、产氢高效,成为了理想的制氢材料。不过,这两种气体均含有烯烃且含硫形态复杂,故需增设烯烃加氢饱和与脱硫设备,确保烯烃含量降至1%(V)以下,以满足制氢转化催化剂的规格要求。为了提高氢气产量和降低能耗,烯烃加氢工艺的优化是关键。烯烃加氢是一个强放热反应,选择合适的烯烃加氢工艺以及配套的低温性能良好的加氢催化剂,对于维持加氢反应的正常进行至关重要。(1)绝热加氢工艺:这是国内目前处理低烯烃制氢原料的主要工艺。它采用固定床反应器,工艺简单,但受限于原料中烯烃的含量。为了提高烯烃加氢的效率和适应性,国内开发了JT-1G型焦化干气加氢精制催化剂,该催化剂具有低温活性高、使用温度范围宽的特点,可以适应烯烃含量小于6.5%的制氢原料。(2)绝热循环加氢工艺:此工艺是对绝热加氢工艺的进一步拓展,其核心机制在于,将加氢反应器排出的无烯烃反应产物,通过冷却压缩程序后,重新导回反应器进口,以达到有效控制反应升温的效果。该工艺能接纳高烯烃含量的气体为原材料,但相应地,其投资成本及操作费用也会有所提升^[3]。(3)等温绝热加氢工艺:该工艺采用等温列管式反应器直接取走反应热,不受原料中烯烃含量的限制。配套的JT-4等温加氢精制催化剂,使得该工艺在烯烃加氢方面表现出良好的应用前景。调整反应温度、压力、催化剂种类和配比等反应条件,也是提高氢气产量和降低能耗的重要手段。选择高效的催化剂,如JT-1G和JT-4,可以进一步提高反应效率和降低能耗。

3.2 新工艺技术的应用与效果评估

随着能源危机的加剧和环保要求的提高,利用可再生能源进行制氢成为研究热点。太阳能、风能等可再生能源的利用,可以显著降低能源消耗和碳排放。同时,采用先进的制氢技术,如高温固体氧化物电解池、高温

蒸汽重整等,也可以降低能源消耗和碳排放。将制氢与氢气的利用相结合,建立氢气生产系统,利用废气或废热进行制氢,也是降低能源消耗和碳排放的有效途径。这种系统不仅可以提高氢气的利用率,还可以减少废气的排放,实现资源的循环利用。烯烃加氢工艺技术在制氢及合成氨装置上的应用已经取得了显著的效果。通过数据分析,该技术在提升制氢和合成氨装置效率方面具有巨大的潜力。在实际应用中,通过优化反应条件和选择合适的催化剂,可以进一步提高氢气的产量和降低能耗。

4 烯烃加氢工艺技术在合成氨装置中的具体应用

4.1 烯烃加氢在合成氨原料气制备中的应用

在合成氨装置中,原料气的制备是至关重要的一环。传统的合成氨原料气主要来源于天然气、石脑油等化石燃料,这些原料中往往含有一定量的烯烃。烯烃的存在不仅会降低合成氨反应的选择性,还会增加后续净化处理的难度和成本。因此在原料气进入合成氨反应系统之前,必须对其进行烯烃加氢处理,以消除烯烃对合成氨反应的不利影响。烯烃加氢工艺技术在合成氨原料气制备中的应用,主要是通过选择合适的加氢催化剂和反应条件,将原料气中的烯烃转化为饱和烃。这一过程通常在固定床或流化床反应器中进行,反应温度一般在200~400℃之间,反应压力则根据具体工艺要求而定。通过烯烃加氢处理,原料气中的烯烃含量可以显著降低,从而提高合成氨反应的选择性和产率。在烯烃加氢过程中,催化剂的选择至关重要。优质的加氢催化剂应具有高活性、高选择性和良好的稳定性,能够在较低的温度和压力下实现烯烃的完全转化。催化剂的再生和回收也是烯烃加氢工艺中需要关注的重要问题。通过合理的催化剂管理和再生技术,可以延长催化剂的使用寿命,降低生产成本。

4.2 烯烃加氢对合成氨反应的影响与优化

烯烃加氢处理对合成氨反应具有显著的影响。首先,通过消除原料气中的烯烃,可以提高合成氨反应的选择性,减少副产品的生成。其次,烯烃加氢处理还可

以改善原料气的质量,使其更符合合成氨反应的要求,从而提高反应速率和产率。在优化烯烃加氢工艺以改善合成氨反应方面,可以从几个方面入手:(1)催化剂的优化:通过改进催化剂的制备方法和配方,提高其活性、选择性和稳定性,从而降低烯烃加氢的反应温度和压力,提高处理效率^[4]。(2)反应条件的优化:通过调整反应温度、压力和空速等参数,使烯烃加氢反应在最佳条件下进行,以实现烯烃的完全转化和合成氨反应的高效进行。(3)原料气的预处理:在烯烃加氢处理之前,对原料气进行适当的预处理,如脱硫、脱氮等,以进一步改善其质量,减少后续处理难度和成本。(4)系统集成与优化:将烯烃加氢工艺与合成氨反应系统紧密结合,通过系统集成和优化,实现原料气的有效利用和能量的高效回收,从而降低生产成本,提高经济效益。

结束语

烯烃加氢工艺技术在制氢及合成氨装置中的应用,对于提高生产效率、降低能耗和成本具有重要意义。通过不断优化工艺条件和催化剂性能,该技术有望进一步拓展应用范围,提升整体工艺的经济性和环保性。未来,随着能源结构的调整和环保要求的提高,烯烃加氢技术将在制氢及合成氨领域发挥更加重要的作用,为实现绿色、高效的化工生产贡献力量。

参考文献

- [1]陈娟.烯烃加氢工艺技术在制氢及合成氨装置上的应用[J].化工设计通讯,2023,49(01):4-6.
- [2]任晓玲,严孝清,龚湘姣,等.光(电)催化氮气还原合成氨研究进展[J].化工进展,2020,39(12):4856-4876.
- [3]陈娟.烯烃加氢工艺技术在制氢及合成氨装置上的应用[J].化工设计通讯,2023,49(1):4-6.DOI:10.3969/j.issn.1003-6490.2023.01.002.
- [4]陈达立.烯烃加氢工艺技术在制氢及合成氨装置上的应用及效果评估[J].石油石化物资采购,2023(17):113-115.DOI:10.12316/j.issn.1674-0831.2023.17.038.