

脱硝助燃剂在浙石化 3.0 Mt/a 催化裂化装置的应用

贾伟峰¹, 康浩¹, 石梓良¹, 杨大伟^{2*}, 谭卫东³

(1. 浙江石油化工有限公司, 浙江 舟山 316200; 2. 山东骏飞环保科技有限公司, 山东 淄博 255400; 3. 中石化资产经营管理公司齐鲁分公司, 山东 淄博 255434)

摘要:在 3.0 Mt/a FCC 装置中添加脱硝助燃剂来进一步实现烟气超洁净排放目标和 SCR 模块安全运行指标, 从而降低再生烟气 NO_x 排放量和减少 SCR 模块喷氨用量。工业应用结果表明, 该装置再生系统停用 CO 助燃剂、开始加注脱硝助燃剂后, 稀相温度平稳未升高, 同时当脱硝助燃剂占系统藏量质量分数的 2.5% 后, 再生烟气中 NO_x 浓度和 SCR 脱硝单元喷氨用量大幅下降, 效果较为明显。

关键词: FCC; SCR; NO_x; 脱硝助燃

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S2-0268-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.053

Application of DeNO_x combustion promoter in Zhejiang Petrochemical's

3.0 Mt/a FCC unit

JIA Wei-feng¹, KANG Hao¹, SHI Zi-liang¹, YANG Da-wei^{2*}, TAN Wei-dong³

(1. Zhejiang Petroleum & Chemical Co., Ltd., Zhoushan 316200, China;

2. Shandong Junfei Environmental Protection Technology Co., Ltd., Zibo 255400, China;

3. Qilu Branch, Sinopec Asset Management Company, Zibo 255434, China)

Abstract: Zhejiang Petrochemical Co., Ltd. has decided to add a DeNO_x combustion promoter in its 3.0 Mt/a fluid catalytic cracking (FCC) unit to achieve the goals of ultra-clean emission of flue gas and ensure the safe operation of the selective catalytic reduction (SCR) module, thereby reducing the NO_x emissions in the regenerated flue gas and minimizing the ammonia consumption in the SCR module. Industrial application results show that after the FCC unit's regeneration system stops using CO combustion promoter and starts injecting the DeNO_x combustion promoter, the dense-phase temperature remains stable without any increase. Additionally, both the concentration of NO_x in the regenerated flue gas and the ammonia consumption in the SCR DeNO_x unit decrease significantly when the mass fraction of DeNO_x combustion promoter reaches 2.5% of the system's inventory, demonstrating noticeable effectiveness.

Key words: FCC; SCR; NO_x; DeNO_x combustion promoter

近年来随着人们对环境保护意识的提升, 氮氧化物(NO_x)导致的中毒、酸雨、光学烟雾等一系列环境和人类健康问题日益受到人们的重视^[1-2], 因此 NO_x 减量化排放受到国内外广泛关注, 许多减量化技术得到了开发。石油炼制行业是 NO_x 排放量较高的行业之一, 其中石油炼制企业中的催化裂化装置再生过程产生的 NO_x 占整个炼油过程 NO_x 排放量的 50%^[3], 按照《石油炼制工业污染物排放标准(GB 31570—2015)》要求, 新建催化裂化装置(以下简称 FCC 装置)自 2015 年 7 月 1 日起执行烟气 NO_x 排放低于 200 mg/m³(特别地区低于 100 mg/m³)的标准^[4], 因此 FCC 装置外排烟气中 NO_x 质量浓度实

现经济、安全及超洁净排放具有非常重要的环境、社会和经济意义^[5]。目前炼化企业 FCC 烟气脱硝技术主要以选择性催化氧化(SCR)、选择性非催化还原法(SNCR)及低温臭氧氧化(LoTO_x)末端治理工艺技术为主, 但在实际运行中仍存在着各种不足和弊端^[6]。SNCR 工艺在实际运行中因反应温度和停留时间波动大, 导致脱硝率不稳定、脱硝率低的问题, 平均脱硝率在 30%~50%。低温 O₃ 氧化工艺在运行中存在 O₃ 逃逸、运行能耗成本极高的缺点, 且 O₃ 的危害程度不亚于 NO_x 对人体健康的危害^[7], 同时该工艺最大的缺点是没有从根本上解决 NO_x 污染环境, 只是将 NO_x 从大气污染转到水污染

收稿日期: 2023-03-14; 修回日期: 2023-06-30

作者简介: 贾伟峰(1988-), 男, 学士, 工程师, 主要从事催化裂化技术管理和生产工艺管理; 杨大伟(1980-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事炼油助剂和水处理药剂研究及工业应用, 通讯联系人, yangdawei13@126.com。

中。随着国家对含盐污水排放的限制,自2018年开始,石化企业及地方政府开始限制该工艺的推广和新建。选择性催化还原(SCR)工艺技术脱硝率较高,平均在80%以上,但投资建设费用较高,运行中消耗还原剂(液氨)较多,普遍存在NH₃逃逸、烟道设备结盐和腐蚀严重及外排污水氨氮指标超标的问题。浙江石油化工有限公司(以下简称浙石化)3.0 Mt/a FCC装置采用高低并列两段富氧再生结构,烟气采用SCR脱硝+EDV湿法脱硫组合工艺实现环保排放达标。但在实际生产运行过程中,再生烟气中NO_x和SO_x质量浓度较高,分别为400~500 mg/m³和500~1 500 mg/m³,致使SCR喷氨量大,小时氨气用量95 m³,余锅出口结盐和烟脱出口蓝色烟羽严重。为了从源头降低再生烟气中的NO_x浓度、减少喷氨用量、延长SCR运行周期及实现超洁净排放,浙石化于2022年4月8日在3.0 Mt/a FCC装置进行LZ-5G脱硝助燃剂(以下简称LZ-5G剂)的工业试用,并取得了良好效果。

1 LZ-5G 脱硝助燃剂简介

1.1 物化性质

LZ-5G剂是山东骏飞环保科技有限公司生产的一种完全再生工艺专用脱硝助燃剂,主要物化性质见表1。

表1 LZ-5G剂主要物化性质

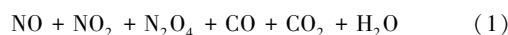
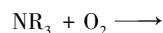
项目	指标
Al ₂ O ₃ 质量分数/%	≥80
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	≥110
孔体积/(mL·g ⁻¹)	≥0.13
堆密度/(g·mL ⁻¹)	0.90~1.20
磨损指数/(%·h ⁻¹)	≤3.0
脱硝率/%	≥60
粒度分布(体积分数)/%	
0~40 μm	≤17
40~149 μm	≥90

1.2 作用机理

目前,炼化企业FCC装置分为完全再生和贫氧再生2种再生工艺,普遍采用加注脱硝剂+SCR的方式降低和控制烟气中的NO_x浓度来实现超洁净排放,此方式是一种源头治理的环保绿色工艺技术。通过加入脱硝剂,可以将烟气中的NO_x浓度大幅降低,并在此基础上通过SCR工艺少量喷氨脱硝实现

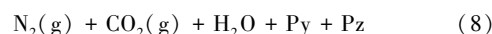
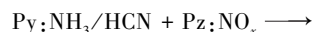
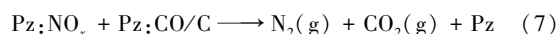
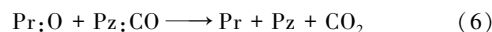
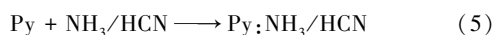
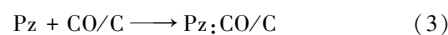
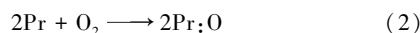
超洁净排放。脱硝助燃剂可将再生器中的NO_x直接转化为N₂排放,无二次污染,使用方便、环保及经济效益显著^[8]。FCC完全再生工艺中再生烟气中的氮主要以NO_x形式存在。

完全再生工艺再生器中NO_x的来源^[9]:



式中,NR₃为待生剂含氮焦炭;R为有机物。

LZ-5G剂的作用机理^[10],即在催化裂化装置再生器密相床层中利用各种活性组分对再生烟气中CO、O₂、NO_x、NH₃及HCN具有不同的吸附催化能力促进CO氧化生成CO₂和促进NO_x与NH₃、HCN、CO及C反应,将NO_x还原成N₂。具体反应机理如下:



式(2)~(8)中,Pz、Pr和Py表示催化剂中不同的活性组分元素。LZ-5G剂能够高效选择性吸附再生床层中NO_x、CO、O₂、NH₃及HCN组分,并发挥催化氧化还原功效,使NO_x转化为N₂,使CO转化为CO₂,从而达到脱硝助燃功效。

2 工业应用

2.1 实施方案

LZ-5G剂建立藏量周期为57 d,共计16.12 t, FCC装置利用原CO助燃剂加注系统每天间断加入到再生器中,同时加注LZ-5G剂后停加CO助燃剂(Pt型),并按照LZ-5G剂藏量占比达到系统总藏量(质量分数)的2.5%为目标,日常加注量为125 kg/d,维持反再系统LZ-5G剂占比。具体方案见表2。

表2 LZ-5G剂加注方案

日期	操作内容
4月8日~6月3日	快速加注建藏量期:每天分3次加入,加注量为150~600 kg/d,6月3日LZ-5G剂藏量占比达到2.5%
6月3日以后	日常加注期:每天分3次加入,加注量为125 kg/d

2.2 原料性质和操作条件

装置加工原料为二次加氢,即经浆态床加氢裂

化反应的蜡油经加氢精制后进催化裂化装置,加注 LZ-5G 剂前、后原料性质和操作条件分别见表 3、表 4。

表 3 加注 LZ-5G 剂前后原料性质对比

项目	空白期	试用期
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	908	913
粘度(100℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	4.86	4.80
凝点/℃	35	34
初馏点/℃	197	208
10%馏出温度/℃	356	355
50%馏出温度/℃	470	463
90%馏出温度/℃	550	546
95%馏出温度/℃	567	564
干点/℃	579	581
残炭质量分数/%	0.26	0.21
总硫质量分数/%	0.33	0.36
总氮质量分数/%	0.58	0.53
Fe 含量/(μg·g ⁻¹)	0.6	0.6
Ni 含量/(μg·g ⁻¹)	0.1	0.1
V 含量/(μg·g ⁻¹)	0.1	0.1
Na 含量/(μg·g ⁻¹)	0.5	0.4

表 4 加注 LZ-5G 剂前后主要操作参数对比

项目	空白期	试用期
处理量/(t·h ⁻¹)	350	220~350
提升管出口温度/℃	513	513
一烧焦罐密相床层温度/℃	685	667~685
二再稀相温度/℃	686~688	678~688
二再密相床层温度/℃	694	680~694
再生器定压力/MPa	0.26	0.25~0.27
烧焦罐藏量/t	80	80
再生器藏量/t	120	130
再生器外取热量/(t·h ⁻¹)	90	70~90
主风量/(m ³ ·h ⁻¹)	288000	220000~288000
再生器出口烟气/%		
O ₂	2.0	2.0~4.6
CO	0	0
CO ₂	13.6	13.58

从表 3 可以看出,加剂前后原料相同,馏程、残碳、S、N 及金属含量比较稳定,性质没有明显变化。

从表 4 可以看出,加剂前后处理量、床温、主风量等参数变化幅度较大,主要因为原料供给量受限,调整加工负荷所致。从表 4 同时可以看出,当加工量下降 37.1%时,主风量下调幅度只有 23.6%,加工量和主风量调整幅度不匹配,导致低加工量时过剩氧含量过大和主风量相对过大,严重抑制了脱硝助燃剂的脱硝功效^[11]。

2.3 平衡剂性质

空白期与试用阶段平衡剂性质见表 5。

表 5 加注 LZ-5G 剂前后平衡剂性质对比

项目	空白期	试用期
微反应活性/%	63.2	62.4
定炭质量分数/%	0.02	0.01
筛分组成/%		
0~40 μm	8.71	7.11
40~80 μm	56.1	53.73
80~150 μm	30.87	34.12
>150 μm	4.32	5.04
APS/μm	76.5	79.7
Fe 含量/(μg·g ⁻¹)	3183	2947
Ni 含量/(μg·g ⁻¹)	971	778
V 含量/(μg·g ⁻¹)	1769	1686

从表 5 可以看出,平衡剂上的金属含量相对较低,且试用阶段相对空白期数值变化较小,对脱硝效果无影响,平衡剂上的金属含量较低主要因为原料经过二次加氢所致。微反活性下降了 0.8%,分析原因可能因为 0~80 μm 平衡剂细粉颗粒相对含量降低进一步导致平衡剂微反活性下降^[12-13]。

3 效果讨论

3.1 烟气中 NO_x 质量浓度和 SCR 喷 NH₃ 量变化

SCR 入口再生烟气中 NO_x 质量浓度变化和 SCR 喷氨量变化见图 1。

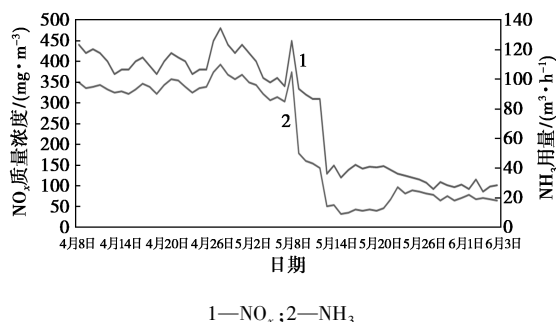


图 1 烟气中 NO_x 质量浓度和 SCR 喷氨量变化

4月8日加注 LZ-5G 剂前,SCR 入口再生烟气中 NO_x 浓度空白均值为 450 mg/m^3 ,SCR 喷 NH_3 量为 $95 \text{ m}^3/\text{h}$ 。由图 1 可以看出,从 4 月 8 日开始加注 LZ-5G 剂,至 5 月 13 日,LZ-5G 剂在反再系统质量占比 1.3%,再生烟气中 NO_x 浓度降低至 130 mg/m^3 ,脱除率达到 71.1%。由图 1 可以看出,5 月 8 日 SCR 喷 NH_3 量先于 NO_x 数值突然下降,主要因为从 5 月 8 日开始,向催化装置提供原料的蜡油加氢装置停工检修,原料量供应受限及催化余热锅炉维修,装置加工量由 350 t/h 降低至 220 t/h ,同时 SCR 模块停运 1 台,SCR 喷 NH_3 量由 $95 \text{ m}^3/\text{h}$ 降低至 $50 \text{ m}^3/\text{h}$ 。但随着 NO_x 浓度的降低,5 月 13 日 SCR 喷 NH_3 量由 $50 \text{ m}^3/\text{h}$ 降低至 $14 \text{ m}^3/\text{h}$,喷 NH_3 量相比空白单台节约 72%。随着 LZ-5G 剂在系统中的质量占比增大,至 6 月 3 日 LZ-5G 剂在系统中的质量占比为 2.5%,再生烟气中 NO_x 浓度小时均值降低并稳定至 100 mg/m^3 ,脱硝率达 77.8%。同时 5 月 22 日检修完后提高装置加工量投用 2 台余锅,2 个 SCR 模块喷 NH_3 总量均值降低并稳定在 $18 \text{ m}^3/\text{h}$ 。由图 1 可以看出,LZ-5G 剂在反再系统质量占比由 0 增加到 1.3%时,再生烟气中 NO_x 浓度降幅明显。一方面可能因为脱硝剂需要在系统积累到一定的量时才能发挥较好的效果,当烟气 NO_x 浓度再由较低浓度 130 mg/m^3 继续降低到极限 100 mg/m^3 时,反而需要更多的 LZ-5G 剂,即烟气 NO_x 浓度越低时再降低其浓度越困难,这一点与其他使用 LZ-5G 剂的装置相同;另一方面与装置大幅调整加工量有关,该套 3.0 Mt/a 催化裂化装置反再系统设计操作总藏量为 360 t,其中烧焦罐藏量 80 t,二再藏量 120 t,100%加工负荷时最大主风量 $288\ 000 \text{ m}^3/\text{h}$,过剩氧 2%,而 62.8%的加工负荷最小主风量 $220\ 000 \text{ m}^3/\text{h}$,过剩氧 4.9%,主风量最低只能降低至 78.4%,过高的氧分压和过剩氧含量都会抑制 LZ-5G 剂的脱硝功效最大化发挥。

在试用 LZ-5G 剂过程中,一方面发现再生烟气中的 SO_x 浓度随过剩氧变化而大幅波动,当过剩氧由 2%突然上涨至 4.6%时,再生烟气中的 SO_x 浓度由均值 $1\ 000 \text{ mg/m}^3$ 降低至均值 500 mg/m^3 ,伴随着外排烟气蓝色烟羽拖尾严重,同时在检修 SCR 单时元出口发现有大量结盐现象;另一方面,该催化裂化装置原料为浆态床蜡油经加氢精制后进催化,经过二次加氢后原料中的总氮为 430×10^{-6} ,通过 N 平衡分布发现焦炭上的总氮占原料中总氮的 68%,且通

过计算只有焦炭上沉积的氮经烧焦 61.8%以 NO_x 形式释放到再生烟气中, NO_x 浓度才能到 450 mg/m^3 ,这与多数催化裂化装置再生过程中,焦炭上沉积的氮有 90%以 N_2 形式释放、仅有 10%是以 NO_x 形式释放的结论偏差较大^[2,14]。分析原因,一方面与加工的原料性质有关,二次加氢处理后原料中的有机氮大部分集中在易生焦的大分子有机物中,导致待生剂上焦炭中的含碳氮量偏高;另一方面与该装置烧焦罐和二再藏量设计较少有关,再生器内氧分布均匀,氧分压相对较高,最终结果是床层氧利用率较高,导致焦炭上沉积的氮大部分以 NO_x 形式释放,同时再生烟气中大量 SO_2 被相对较高氧分压和充足的氧进一步氧化以 SO_3 形式释放,因此在满足流化条件下,尽可能提高再生系统平衡剂藏量和控制低过剩氧含量有利于 NO_x 和 SO_3 控制及平稳操作。

3.2 稀相温度变化情况

自 4 月 8 日加注 LZ-5G 剂后同时完全停用前期日常加注的 Pt 助燃剂,再生器稀相温度较为稳定未出现上升现象,由表 4 可以看出,最高温度与空白期稀相温度控制相同,但在 LZ-5G 剂期间稀相温度最低降至 678°C ,分析原因一方面因为随着 LZ-5G 剂在系统内占比的增加助燃组分相应增加所致,另一方面加工负荷降低、再生系统热量减少也可引起稀相温度的降低。

3.3 加剂前后产品分布对比

加注 LZ-5G 剂前后,FCC 装置产品分布对比见表 6。

表 6 加 LZ-5G 剂前后的产品分布(质量分数)对比 %

项目	空白期	试用期	变化值
干气	3.91	4.44	0.53
液化气	23.84	25.30	1.46
稳定汽油	44.13	38.12	-6.01
轻柴油	19.48	22.49	3.01
油浆	2.81	4.16	1.35
焦炭	5.66	5.32	-0.34
损失	0.17	0.17	-0.01
液收	87.45	85.91	-1.54

由表 6 可以看出,与空白期相比,该装置加入 LZ-5G 剂后,汽油收率下降明显,液化气、柴油、油浆收率增加,主要是因为受市场效益变化影响,试用期操作方面调整分馏工艺参数,采取多产液化气及多产柴油方案。

3.4 加剂前后汽柴油性质对比

加注 LZ-5G 剂前后,催化裂化装置汽、柴油性质对比见表 7。

表 7 加 LZ-5G 剂前后的汽柴油性质(质量分数)对比

项目	汽油		柴油	
	空白期	试用期	空白期	试用期
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	737.5	734.1	974.1	970.0
黏度(20℃)/(mm ² ·s ⁻¹)			3.43	3.42
凝点/℃			-7	-6
闪点/℃			66	68
馏程/℃				
初馏点	33.5	34.1	166.0	163.5
10%	49.0	48.9	226.5	222.9
50%	89.5	85.1	270.0	272.8
90%	173.5	170.9	339.0	346.6
95%			354.0	361.0
终馏点	204.5	200.3		
汽油辛烷值(RON)	93.5	93.4		
柴油十六烷值			21.5	20.8

由表 7 可以看出,与空白期相比,该装置加 LZ-5G 剂后,汽油辛烷值和柴油黏度、凝点、闪点及十六烷值指标未发生明显变化,但加剂前后汽柴油流程变化明显。主要原因为加工方案调整为多产液化气 and 柴油所引起。

3.5 烟机入口粉尘变化

在加注 LZ-5G 剂后,烟机入口粉尘浓度由控制值 102 mg/m³ 降低至 95 mg/m³,可能是由于试用期加工负荷和主风量降低导致,同时加入 LZ-5G 剂后烟机入口粉尘浓度未出现上涨现象,表明 LZ-5G 剂的磨损指数与主催化剂的匹配较好,不增加主催化剂的磨损程度。

4 结论

(1) 该催化裂化装置再生系统加注 LZ-5G 剂在系统中的质量占比到 2.5% 后,再生烟气中 NO_x 浓

度小时均值降低至 100 mg/m³,喷氨量大幅降低,脱硝率达到 77.8%,脱硝效果显著。同时在适当控制过剩氧含量和增加再生系统藏量条件下可进一步降低 NO_x 浓度。

(2) LZ-5G 脱硝助燃剂助燃功效满足工艺指标要求,可完全替代原 CO 助燃剂(Pt 型)。

(3) LZ-5G 剂试用期间,催化裂化装置操作平稳、流化正常,对主产品分布、产品质量及性质无不良影响。

参考文献

- [1] 胡和兵,王牧野,吴勇民,等.氮氧化物的污染与治理方法[J].环境保护科学,2006,(4):5-9.
- [2] 石君君.流化催化裂化(FCC)再生过程 NO_x 生成机理研究[D].广州:华南理工大学,2016.
- [3] 李倩,曹国良,董灿,等.基于情景分析的中国大陆 SO₂、NO_x 排放清单预测研究[J].环境污染与防治,2015,37(9):15-19.
- [4] 田爱珍,张艳惠,张忠东.降低催化裂化装置再生烟 NO_x 排放技术研究进展[J].应用化工,2013,42(9):1699-1702.
- [5] 高鸣.催化裂化再生器 NO 生成与控制的试验研究及数值模拟[D].南京:东南大学,2008.
- [6] 李海.控制催化裂化再生烟气中 NO_x 排放的技术[J].上海节能,2015,(11):619-623.
- [7] 高爽,李时蓓,屈加豹,等.大气臭氧污染成因分析方法及典型城市案例应用[J].环境影响评价,2022,44(2):1-8.
- [8] 陈俊武.催化裂化工艺与工程[M].2版.北京:中国石化出版社,2005:365-366.
- [9] 李德生,谢铮,杨大伟,等.LZ-5G 型脱硝剂在催化裂化装置的工业应用[J].齐鲁石油化工,2022,49(3):194-199,244.
- [10] 刘喜平,高庆军,杨大伟,等.SDJF-A1 脱硫脱硝 CO 助燃剂在催化裂化装置的应用[J].齐鲁石油化工,2021,49(3):194-199,244.
- [11] 毕文峰.浅析催化再生烟气氮氧化物排放控制措施[J].资源节约与环保,2019,216(11):5.
- [12] 张芳华,刘初春,张梓涵.催化裂化装置催化剂跑损影响分析[J].炼油技术与工程,2021,51(1):25-27.
- [13] 刘新林,许友好,崔守业.催化剂粒径分布对催化裂化产物选择性的影响[J].石油炼制与化工,2011,42(2):42-46.
- [14] 焦云,朱建华,齐文义,等.FCC 过程中 NO_x 形成机理及其脱除技术[J].石油与天然气化工,2002,(6):306-309.■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。