SNAR新型除酸脱硝技术在催化裂化装置上的工业试验探究

王振南*,刘甜甜,王国刚,张海超,张 欣,王海青,李世鹏
(青岛惠城环保科技集团股份有限公司,山东 青岛 266000)

摘要:某公司催化裂化装置因生产加工的减压渣油中硫含量较高,造成烟尘中SO_3含量比较高,所形成的H_2SO_4气溶胶导致烟气出现蓝烟拖尾状况。采用SNAR清洁型选择性非氨基还原除酸脱硝技术进行试验,结果表明,SNAR生产工艺在高温段下NO_x的脱除率达80%~95%,而且无氨逃逸存在,SO_3的总体脱除率达60%~80%,蓝烟拖尾状况有明显改善,同时未对生产线设备产生腐蚀等不良影响,为催化裂化设备安全运行增加了经济收益和环境效益。

关键词:催化裂化;烟气;SO_3;SNAR技术
中图分类号:TK124 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2024)10-0216-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.040

Industrial application of SNAR novel deacidification-denitrification technology in catalytic cracking unit

WANG Zhen-nan, LIU Tian-tian, WANG Guo-gang, ZHANG Hai-chao, ZHANG Xin, WANG Hai-qing, LI Shi-peng*
(Qingdao Huicheng Environmental Technology Group Co., Ltd., Qingdao 266000, China)

Abstract: The content of sulfur in vacuum residue produced and processed by the catalytic cracking unit of a certain petrochemical company is high, causing high SO_3 content in the soot, which forms H_2SO_4 aerosol leading to blue smoke tailing in flue gas. SNAR clean selective non-amino reduction deacidification-denitrification technology independently developed by Qingdao Huicheng Environmental Protection Technology Group Co., Ltd. is tested. Results show that the removal rate of NO_x by SNAR production process reaches 80%-95% in the high-temperature section, and there is no ammonia escape. The overall removal rate of SO_3 is 60%-80%, and the blue smoke tailing situation is greatly improved. Meanwhile, there are no adverse effects such as corrosion on the production line equipment, which increases the economic benefit and environmental benefit for safe operation of the catalytic cracking unit.

Key words: catalytic cracking; flue gas; SO_3; SNAR technology

近些年,伴随着环境保护排放指标愈来愈严格,国内各地开始关注有色烟羽的排放问题,而目前适用于催化裂化装置的国家标准、行业标准中涉及空气污染物的排放标准中都还没有对烟气中SO_3和硫酸雾的排放限制值做出确切的要求,导致许多企业尚未意识到其造成的影响和危害。催化裂化装置的烟气在湿法脱硫过程中,烟气中的SO_3在激冷段会产生难以收集的硫酸气溶胶[1],导致湿法脱硫后催化裂化烟囱排放的烟气比较普遍地出现蓝烟及拖尾难题,深蓝色烟羽不但会导致视觉影响亦危害大气,而且污染物沉降于工厂设备和附近居住区,会对机器设备和周边的自然环境造成严重危害[2]。

目前,SCR脱硝工艺已成为石油化工行业、能源电力、钢铁冶炼等领域脱硝的主要技术,具有较高的脱硝效率,可达到90%以上。其工作原理是在催化剂作用下,运用尿素溶液或液氨选择性地将NO_x转变成无污染的N_2和H_2O。可是在运用过程中,为了实现更高的脱硝效率并达到超低排放的目的,极易过量加注还原剂,造成氨逃逸。研究表明,烟气中的SO_3和NH_3会形成$(NH_4)_2SO_4$和NH_4HSO_4,是造成SCR催化剂床层及后路锅炉节能器被腐蚀的重要原因[3-5],抑制此问题必须从源头降低SO_3和NH_3的排放。

1 FCC再生烟气中SO_3的形成

FCC再生烟气中的SO_3主要来自金属催化剂再生流程和SCR烟气脱硝化学反应过程[6]。SO_3对FCC再生器、三旋等再生系统设备和烟气脱硫

收稿日期:2023-12-29;**修回日期**:2024-08-06
作者简介:王振南(1989-),男,硕士,工程师,研究方向为化学工程,通讯联系人,840191441@qq.com。

塔、湿式静电除尘器等湿法除尘设备造成腐蚀[3-4],因此设备及管道材料级别较高,锅炉排烟温度较高,导致设备投资及维修成本上升;SO_3 与逃逸的氨形成 NH_4HSO_4,导致金属催化剂阻塞及锅炉节能器结垢;SO_3 排入空气中,就会形成可凝固细颗粒物及雾霾,污染环境,经脱硫塔后 SO_3 以 H_2SO_4 气溶胶的方式排入大气时会产生深蓝色或淡黄色烟羽[7];SO_3 所形成的 H_2SO_4 气溶胶的粒度属 PM2.5 的范围,可堆积于支气管等呼吸道及下呼吸道,也会增加肺癌、慢性阻塞性肺病等危险呼吸道疾病的患病率和致死率,伤害人体健康[8]。

2　新型三氧化硫脱除技术

2.1　SNAR 还原剂性质

还原剂为固体粉末,具体性质如表 1,表中数据属于自测,休止角为 43°,流化性能一般。

表 1　SNAR 还原剂指标(理化数据及性能)

项目	指标	方法
外观	白色粉末	目测
堆积密度(20℃)/($kg\cdot m^{-3}$)	800	Q/0211 HCH 011—2016
分解温度/℃	400	Q/0211 HCH 011—2016
平均粒径/μm	20	Q/0211 HCH 011—2016
分解残留物(质量分数)/%	≤0.1	Q/0211 HCH 011—2016
安全指标	不易燃易爆、无毒无害	

2.2　技术机理

热重-质谱联用(thermogravimetric-massspectrometry,TG-MS)是一种在获得样品热失重数据的同时,还可在线检测热分解产物释放规律的技术,已被广泛应用于材料类样品的热解机理研究[9]。加入还原剂 10 mg,设置升温速率为 10℃/min,得到曲线如图 1 所示,通过曲线可以看出,还原剂在 380℃时能够完全分解,分解过程中存在 2 个失重温度,在 200℃时,结晶水被汽化,380℃时分解生成 HCNO,HCNO 作为主要的还原物质进行 NO 的还原反应[10],具体反应方程如下:

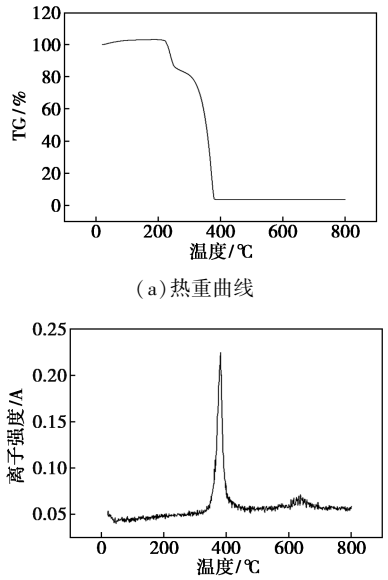
$$HCNO + OH \longrightarrow NCN + H_2O \quad (1)$$

$$NCO + NO \longrightarrow N_2O + CO \quad (2)$$

$$N_2O + OH \longrightarrow N_2 + H_2O \quad (3)$$

$$NCO + O \longrightarrow NO + CO \quad (4)$$

$$NCO + O_2 \longrightarrow NO + CO_2 \quad (5)$$



(a)热重曲线

(b)质谱分析

图 1　还原剂的 TG-MS 图

2.3　工艺流程描述

脱硝工艺如图 2 所示,还原剂保存在料仓中,根据转动给料机和输送管将还原剂传至炉外发送设备。随后利用 N_2 给还原剂运输罐充压到 0.3 MPa,利用运输风与变频式给料机将还原剂定量平稳地通过炉膛每个加剂口喷枪喷到炉膛内 800℃左右的温度区域,还原剂受热分解,根据特别制作的喷枪实现还原剂与烟尘在炉膛内全面接触以获得较大的反应总面积,最后还原剂热解气体与烟尘里的 NO_x、SO_3 发生反应,达到烟气脱硝除酸的效果。加剂系统使用 PLC 控制,能够确保平稳、高效运行并定量控制加剂量。

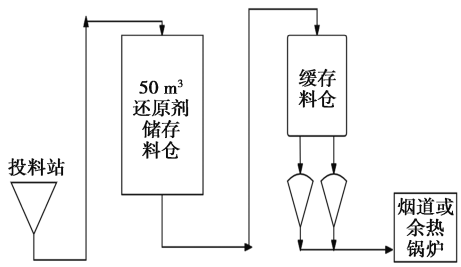


图 2　工艺流程

3　工业应用

3.1　装置概况

中国石油化工有限责任公司天津子公司(下称天津石油化工)2.8 Mt/a 催化裂化装置采用 MIP-CGP 加工工艺,反应再生系统采用两器(沉降器和再生器)并排布置的方式,以原料油为基本原料,生

产制造液化石油气、车用汽油、柴油等产品，加工量为 340 t/h，催化剂藏量为 600 t，新鲜的催化剂补剂量 10~15 t/d，原料中硫含量为 0.80%~1.00%。采用脱硫塔与选择性催化还原技术(SCR)组合工艺进行烟气脱硫脱硝，烟气脱硫塔烟气中 NO_x 的浓度为 30~40 mg/m^3，SO_2 质量浓度为 1 500~1 700 mg/m^3，外排烟气存在较严重的蓝烟拖尾现象。

3.2 试验方案

为了验证还原剂脱除 SO_3、NO_x 技术的试验效果，挑选天津石油化工炼油部催化裂化装置余热锅炉进行工业试验，在余热锅炉 SCR 床层前、SCR 床层后的检验口设置监测点，应用崂应 3012H 烟尘综合检测仪，实时监测出入口烟尘中 O_2、NO、NO_x(6% O_2)、SO_3[11-12]的含量，与此同时参照 DCS 实时监控曲线，制定以下多组工业试验方案。

(1)开展加注还原剂科学试验研究，验证该方法的 SO_3、NO_x 脱除效果，并改变还原剂加剂频率考察对除酸脱硝效果的影响。

(2)开展 SNAR 联合 SCR 技术的科学试验研究，验证 SNAR 和 SCR 联合技术的脱硝效果。

(3)开展 SCR 段停止注入氨后的科学试验研究，验证 SCR 段停止注入氨后的除酸脱硝效果。

3.3 实验结果与数据讨论

3.3.1 原料油性质

由表 2 数据可以看出，该装置加工的原料油性质较差，其中硫质量分数 0.973%，含量较高。

表 2 催化裂化装置原料油性质

项目	原料油物性数值	项目	原料油物性数值
密度/(kg·m^{-3})	932.5	沥青质质量分数/%	0.64
残炭质量分数/%	5.56	Fe/(mg·kg^{-1})	8.81
碱性氮/(μg·g^{-1})	1242.8	Ni/(mg·kg^{-1})	13.45
硫质量分数/%	0.973	V/(mg·kg^{-1})	9.48
饱和分质量分数/%	51.88	Ca/(mg·kg^{-1})	4.47
芳香分质量分数/%	28.86	Na/(mg·kg^{-1})	0.59
胶质质量分数/%	18.62		

3.3.2 还原剂在高温段 SCR 前的除酸脱硝效果

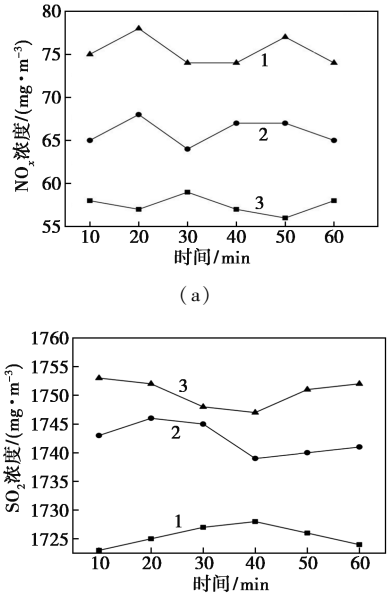
对不同加剂频率下烟气数据进行分析，选用加剂频率 10、15、20 Hz，加剂频率分别对应 20、30、40 kg/h 的加剂量，分别对 SCR 前后的烟气进行检验，未加剂时数据作为空白数据，结果见表 3(以 SO_2 的增长值来代表 SO_3 的脱除值)。

表 3 烟气空白数据 mg/m^3

项目	NO_x	SO_2	SCR 前 SO_3	SCR 后 SO_3
空白值	138	1680	88	93

采集的空白数据 SCR 后 SO_3 数值较 SCR 前大 5 mg/m^3，这是由于 SCR 催化剂内含有 V_2O_5，而 V_2O_5 也是 SO_2 转化为 SO_3 的催化剂，致使 SO_3 浓度有所增加。

由图 3 可知，在加入固体还原剂后，在 20 kg/h 的加剂量下对应的 NO_x、SO_2 的均值为 75、1 725 mg/m^3，NO_x 的脱除效率为 46%；30 kg/h 的加剂量下对应的 NO_x、SO_2 的均值为 65、1 742 mg/m^3，NO_x 的脱除效率为 53%；40 kg/h 的加剂量下对应的 NO_x、SO_2 的均值为 58、1 750 mg/m^3，NO_x 的脱除效率为 58%；在还原剂加入量翻倍的情形下，NO_x 的脱除率并未翻倍，说明还原剂在高温段还没有完全反应，根据 SO_2 的增加值测算 SO_3 脱除率分别是 51%、70%、80%。



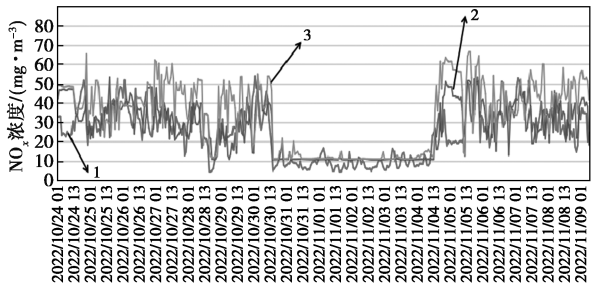
1—10 Hz；2—15 Hz；3—20 Hz

图 3 烟气 SCR 前 NO_x、SO_2 数据

依据国家标准 HJ 5444—2016《硫酸雾的测定离子色谱法》测量废气中 SO_3 含量，采用 30 mmol/L 的 NaOH 作吸收液，吸收液经稀释液 50 倍处理后用离子色谱仪进行分析，测出烟尘中 SO_3 的含量分别为 44、27、20 mg/m^3，这和 SO_2 的增加值基本上相符合。

3.3.3　还原剂在 SCR 段的脱硝效果

选取了还原剂 30 kg/h 加注量下的工况进行标定,截取了试验期间 DCS 数据库的数据,如图 4 所示



1—烟脱后国控表 NO_x 排放浓度;2—SCR 系统 A 炉注氨量;3—SCR 系统 B 炉注氨量

图 4　烟气出口 DCS 数据库中 NO_x 浓度

由图 4 可知,未加剂空白数据中 NO_x 浓度均值在 30 mg/m^3 左右,随着还原剂的加入,不断减少 SCR 脱硝剂氨的加入量,最终全部停止喷氨,NO_x 浓度仍能控制在 20 mg/m^3,甚至出现很长时间在 10 mg/m^3 以下,达到较高的脱硝率水平,实现了超低排放,并且在试用过程中经日常检测分析无氨逃逸产生。

3.3.4　SCR 床层不同温度的除酸脱硝效果

SCR 反应器的脱硝温度一般控制在 340℃左右以此来达到高脱硝率。但是,高温也是 SO_2 转化为 SO_3 所需要的反应条件,通过降低反应器的温度来验证 SNAR 技术的脱硝效果。结果见图 5,可得随着温度的降低,脱硝效果并没有受到影响,仍能使 NO_x 浓度控制在 20 mg/m^3 左右。

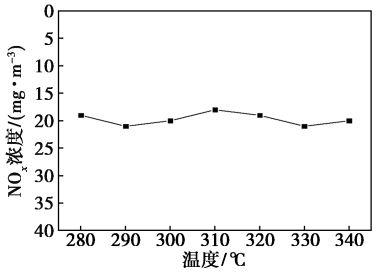


图 5　SCR 床层温度对除酸脱硝效果的影响

4　新型除酸脱硝工艺技术优点和经济效益

4.1　SNAR 工艺技术的优点

4.1.1　除酸脱硝效率高

由工业试验过程可知,新型除酸脱硝技术应用在 SCR 床层前稳定高温段具有很高的活力,NO_x 去除率达到 50%~60%,优于实际脱硝效果(30%~50%)相对较低的 SNCR 脱硝工艺。而且,一部分未能在稳定高温段反应的还原剂通过 SCR 床层后继续反应,即使停止喷氨后,依然能够获得相对较高的脱硝率,烟尘总排出口 NO_x 浓度值在 20 mg/m^3。另外,还原剂将烟尘中的 SO_3 转变成 SO_2,消除了蓝烟拖尾现象。

4.1.2　不会产生氨逃逸

新型除酸脱硝技术使用的是选择性非氨基还原剂,在过量使用过程中,不会生成 NH_3,所以没有氨逃逸产生,后面造成烟气脱硫废水中存在氨氮超标难题。传统脱硝工艺,不论是 SNCR 或是 SCR,为了实现更高的脱硝效率,都会过量应用尿素或液氨,造成氨逃逸,带来二次污染。

4.1.3　还原剂不安全隐患问题

在 SCR 生产工艺中要用到尿素或液氨,然而这 2 种化工产品在运输储存期间都会存在一定的安全风险,浓度 50%的尿素在小于 18℃时会生成结晶体堵塞输送管道,而液氨在使用过程中如果泄漏,挥发物的量非常大,刺激性强,对人体健康将产生极大的危害,具有较高的安全风险。而新型除酸脱硝技术使用的还原剂是固态粉末状,结构稳定性高,安全无毒,便于贮存和运输,该工艺具有较高的安全系数。

4.1.4　降低催化剂使用量

基本 SCR 催化剂使用期限一般为 3 a[13],更换一次催化剂所需成本较高,且废弃的催化剂因为含有 V_2O_5/TiO_2 等金属,被列入固体废物一类,需要进行无害处理,无害化处理过程成本较高,这无疑也会增加脱硝成本。而新型除酸脱硝技术不会对 SCR 催化剂造成损害,可以延长催化剂使用期限,另外新型除酸脱硝技术结合 SCR 催化剂床层,具有较高的脱硝效率,可减少新型除酸脱硝还原剂的用量,节约成本。

4.2　SNAR 工艺技术的经济效益

应用新型除酸脱硝技术后,以 3 个月(90 d)运行周期计算,具体经济效益计算过程如下。

(1)成本增加项 1:还原剂消耗量,以 30 kg/h 加剂量计,还原剂价格 1 万元/t,总计增加 64.8 万元。

(2)成本增加项 2:输送风物耗分析,输送所需还原剂需要 200 m^3/h 的压缩空气量(根据气相输送理论计算,压缩空气密度为 1.29 kg/m^3,稀相输送气固比按照 2.6 计算得出),按照 0.4 元/m^3 的价格计算这部分压缩空气的费用为 17.28 万元。

(3)成本减少项 1:液氨消耗量,采用 SNAR 技术可完全替代液氨使用,据统计液氨使用量为 0.11 m^3/h,按 3 400 元/t 价格计算,共计 80 万元。

经计算新型 SNAR 除酸脱硝工艺与目前存在的 SCR 工艺的脱硝成本核算相当,但是,应用 SNAR 技术后,能够明显消除蓝烟拖尾现象,并且不会产生氨逃逸所带来的 SCR 催化剂和省煤器腐蚀及堵塞等问题,无形的经济效益巨大,因此,新型 SNAR 除酸脱硝工艺的应用前景更加广阔。

5 结论

(1)在天津石化炼油部催化裂化装置上应用了一种新型除酸脱硝工艺,该工艺技术在高温段 NO_x 的脱除率达 50%~60%,SO_3 的整体脱除率达 60%~80%,应用后蓝烟拖尾现象明显改善。

(2)当 SNAR 工艺与 SCR 床层联合应用时,整体的脱硝效率能够达到 80%~90%,脱硝效果能够达到与 SCR 技术相当的水平,通过 DCS 氨逃逸曲线显示,不存在氨逃逸,脱硫塔外排废水样氨氮分析并未超标。因此 SNAR 工艺与 SCR 工艺技术联合应用的技术机理也是未来探究的一个方向。

(3)由于是在烟机后余热锅炉加入还原剂,并不会对催化裂化产品分布产生影响,更不会影响液化气、汽油、柴油等产品的性质,停止喷氨后,减少了 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4HSO_4 等硫酸氨盐的生成,延长了 SCR 催化剂使用寿命,将节省巨大的成本。

(4)与传统 SCR 和 SCNR 工艺技术相比,新型除酸脱硝技术在环保、安全和经济上具有明显的优势,未来应用前景广阔。

参考文献

[1] 胡敏,郭宏昶,刘宗余.催化裂化烟气蓝色烟羽形成原因分析与对策[J].炼油技术与工程,2015,45(11):7-11.

[2] 李磊,金平,郭东明,等.FCC 再生烟气中三氧化硫的形成、危害及控制[J].当代化工,2021,50(5):1232-1240.

[3] Shi Y, Shu H, Zhang Y, *et al*. Formation and decomposition of NH_4HSO_4 during selective catalytic reduction of NO with NH_3 over V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 150:141.

[4] Li P, Liu Q, Liu Z. Behaviors of NH_4HSO_4 in SCR of NO by NH_3 over different cokes[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, (2): 169-173.

[5] Menasha J, Rankin D D, Muzio L, *et al*. Ammonium bisulfate formation temperature in a bench-scale single-channel air preheater[J]. Fuel, 2011, 90(7):2445.

[6] 胡敏.催化裂化烟气三氧化硫排放问题分析与对策[J].炼油技术与工程,2016,46(9):1-7.

[7] 齐文文.FCC 再生烟气中 SO_3 的生成及应对措施[J].炼油技术与工程,2011,41(1):6-8.

[8] 高峰,负莹,王海波,等.催化裂化再生烟气三氧化硫脱除技术对比分析[J].炼油技术与工程,2022,52(1):27-32.

[9] Yu Wang, Wenzhe Si, Yue Peng, *et al*. Investigation on removal of NO and HgO with different Cu species in CuSAPO-34 zeolites[J]. Catalysis Communications, 2019, (119):91-95.

[10] 马俊飞,王建峰,孙颖,等.尿素/氰尿酸 SNCR 脱硝特性的试验研究[C].《环境工程》2018 年全国学术年会论文集(中册),2018:52-54.

[11] 李曼,郭中宝,梅一飞,等.小体积进样-离子色谱法测定石膏中三氧化硫[J].理化检验,2014,50(9):1158-1159.

[12] 韩振国,马胜男,李振科,等.离子色谱法测定煤灰中的三氧化硫含量[J].中氮肥,2021,(1):55-58.

[13] 高海山.FCC 烟气 SCR 脱硝装置运行问题分析及解决方案[J].石油化工腐蚀与防护,2021,38(4):39-41.■

(上接第 215 页)

4.3 经济效益分析

按年产 4 000 t 粗乙醇计,原粗乙醇直接外售价格约 4 000 元/t,年销售额 1 600 万元;采用膜分离-精馏耦合装置提纯后,年产无水乙醇 3 200 t(乙醇收率 93%),按当前市场价 7 500 元/t 计销售价格 2 400 万元,年运行能耗费用约 150 万元,新增利润 650 万元/a,经济效益十分明显。

5 结论与展望

针对煤制乙二醇副产乙醇物料,采用分子筛膜分离-精馏耦合工艺进行提纯分离,建成年处理 4 000 t 粗乙醇精制装置,产品符合工业级一等品乙醇产品指标,有效提升了产品附加值与企业效益。当前我国乙二醇总产能超 2 000 万 t[2],在乙二醇市场总体较为低迷的环境下,实现乙醇副产品提纯、提升附加值将有力提升企业经济效益。该项目的成功实施为该工艺在乙二醇行业的应用推广奠定了基础。

参考文献

[1] 余从立,郭海超,纪祖焕.透水型分子筛膜在生物燃料乙醇生产中应用的经济性分析[J].现代化工,2019,39(9):192-194.

[2] 朱立强,付明霞,王勇,等.我国乙二醇生产及市场分析预测[J].化学工业,2023,41(1):52-57.■