

丙烷脱氢装置烟气脱硝技术与设备改造

刘唯奇^{1*}, 张国甫¹, 高海见², 陈金锋²

(1. 宁波海越新材料有限公司, 浙江 宁波 315800; 2. 中石化宁波工程有限公司, 浙江 宁波 315103)

摘要:为降低烟气中的氮氧化物含量,采用丹麦托普索公司催化剂和工艺技术,在烟气余热锅炉内增加脱硝段,以满足达标排放的目的。并与工程公司合作,优化脱硝注氨系统的工艺流程,减少氨水消耗量,降低氨逃逸浓度。技术与设备改进后,烟色得到改善,烟气中的 NO_x 含量大幅降低,同时氨水消耗量低于设计值,产生了良好的环境效益和经济效益。

关键词:丙烷脱氢装置;氮氧化物;烟气余热锅炉;选择性催化还原

中图分类号:TQ211

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0166-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.07.041

Improvement of flue gas selective catalytic reduction technology and equipment for propane dehydrogenation (PDH) unit

LIU Wei-qi^{1*}, ZHANG Guo-fu¹, GAO Hai-jian², CHEN Jin-feng²

(1. Ningbo Haiyue New Material Co., Ltd., Ningbo 315803, China;

2. Sinopec Ningbo Engineering Co., Ltd., Ningbo 315103, China)

Abstract: The NO_x concentration in the flue gas is reduced for standardized emission by a selective catalytic reduction (SCR) reactor installed in the waste heat boiler. The catalyst and reactor design are provided by Denmark HALDOR TOPSOE. New ammonia injection process is studied with engineering company to reduce ammonia consumption and slip concentration. After the improvement of process and equipment, the colour of flue gas looks better than before. The flue gas NO_x concentration is significantly decreased and ammonia consumption is lower than the design value, which produce good environmental and economic benefits.

Key words: propane dehydrogenation unit; nitrogen oxide; flue gas waste heat boiler; selective catalytic reduction

浙江某新建石油化工厂丙烷脱氢装置采用美国鲁姆斯公司的丙烷脱氢工艺,由鲁姆斯公司提供工艺包,中石化宁波工程公司承担基础设计和详细设计。该装置设计年产60万t丙烯(75 t/h),年操作时间8000 h,操作弹性为60%~110%。该工艺以丙烷为原料,采用高效的铬系脱氢催化剂在8台固定床反应器中进行脱氢反应,再经低温回收及产品精制后,得到聚合级丙烯。该工艺具有丙烷转化率高、丙烯选择性好、原料适应性强及装置在线率高等优点。装置于2014年8月31日投料,9月2日产出合格丙烯,11月中旬,装置达到满负荷生产。但是随着生产负荷的提高,催化剂再生烟气温度也不断升高,装置排出的烟气逐渐变黄,虽然烟气中的氮氧化物含量最高仅有 170 mg/m^3 左右,小于《大气污染物综合排放标准》新污染源 NO_x 排放浓度限值(240 mg/m^3)^[1],但是烟气中的二氧化氮含量较高,导致烟色较深,百姓见状到处投诉,给企业带来了很大的环保压力。

1 流程简述

技改前丙烷脱氢装置的废气主要来自反应器的

再生烟气,该烟气的产生过程如图1所示。

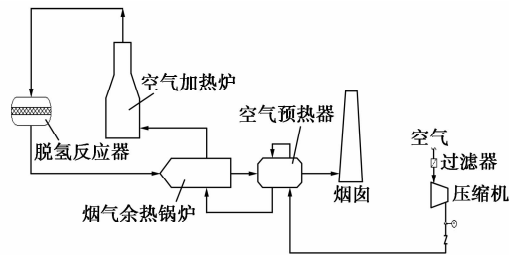


图1 反应器再生烟气工艺流程图

空气首先经过滤器除去颗粒杂质,然后被吸入压缩机,排出压力 0.105 MPa ,温度为 90°C 。压缩后的空气首先在空气预热器中被烟气预热至 270°C ,随后进入烟气余热锅炉的空气预热段加热至 390°C ,最后经过空气加热炉加热至 625°C ,进入脱氢反应器再生催化剂。从反应器流出的再生烟气经烟气余热锅炉、空气预热器回收余热后,经烟囱排放至大气。

2 改造前存在的问题

再生烟气中的主要污染物为氮氧化物(以下简称 NO_x),装置改造前, NO_x 的排放浓度超标严重,当

再生空气温度达到 600℃ 以上时,烟气中污染物的典型组成如表 1 所示。

表 1 技改前再生烟气污染物含量

项目	CO/ (mg·m ⁻³)	CO ₂ 体积 分数/%	NO _x / (mg·m ⁻³)	SO ₂ / (mg·m ⁻³)
排放值	183.5	1.6	134.58	<2.9

表 1 中,NO_x 由 NO 和 NO₂ 组成,其中 NO 浓度为 36.18 mg/m³,NO₂ 浓度为 98.4 mg/m³,由于 NO₂ 浓度明显偏高,导致烟色呈明显的棕黄色。

造成烟气中 NO_x 含量大,并且组成中 NO₂ 浓度偏高的原因可以归结为以下 2 点。

2.1 加热炉燃烧产生的 NO_x 较多

NO_x 主要是空气在加热炉中高温燃烧时产生的,因此,空气加热炉的设计十分关键。空气加热炉选用美国 John Zink 公司专利生产的低 NO_x 燃烧器,并在空气管道中加装导流板来改善炉膛内的气体分布,从而使燃料和空气均匀混合燃烧,达到降低空气加热炉出口 NO_x 含量的目的。装置开工初期,空气加热炉出口热空气的 NO_x 含量小于 50 mg/m³,满足设计要求。但是随着装置生产负荷不断提高,脱氢反应需要的热量越来越多,空气加热炉出口温度和再生烟气温度同步升高,出口热空气的 NO_x 含量亦随之增高。监测结果表明,空气加热炉出口温度与再生烟气中 NO_x 含量的对应关系如表 2 所示。

表 2 热空气温度与烟气 NO_x 浓度对应表

序号	加热炉 出口空气 温度/℃	再生烟气 NO 质量浓度/ (mg·m ⁻³)	再生烟气 NO ₂ 质量浓度/ (mg·m ⁻³)	再生烟气 NO _x 质量浓度/ (mg·m ⁻³)
1	440	5.36	2.05	7.41
2	502	13.40	18.45	31.85
3	518	17.42	24.60	42.02
4	530	28.14	30.75	58.89
5	540	34.84	41.00	75.84
6	563	26.80	51.25	78.05
7	597	36.18	79.95	116.13
8	603	36.18	98.40	134.58
9	624	38.86	123.00	161.86
10	633	60.30	106.60	166.90

2.2 脱氢催化剂再生过程中 NO₂ 含量升高

NO_x 中 NO 为无色无味的气体,污染性相对较小,而 NO₂ 为棕红色有刺激性气味气体,污染性相对较重。对进出脱氢反应器的热空气组成进行分析,分析结果如表 3 所示。

表 3 反应器热空气进出组成对应表

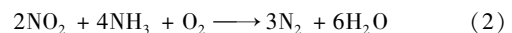
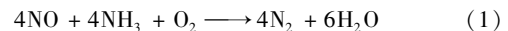
采样位置	O ₂ 体积 分数/ %	CO/ (mL· m ⁻³)	CO ₂ 体积 分数/ %	SO ₂ / (mg· m ⁻³)	NO/ (mg· m ⁻³)	NO ₂ / (mg· m ⁻³)	NO _x / (mg· m ⁻³)
反应器入口	19.6	<1	0.8	<1	83.08	12.30	95.38
反应器出口	17.3	116	1.1	<1	38.86	106.60	145.46

从表 3 中可以看出,NO_x 总浓度经过脱氢反应器后有所升高,NO₂ 的出口浓度高于入口浓度,NO 的出口浓度低于入口浓度。分析其原因为,热空气经过催化剂床层,流速降低,停留时间加长,催化剂积碳燃烧产生的热量促进了氮的氧化反应,而且更加趋向于生成 NO₂。由于 NO₂ 浓度的升高,使得烟气的烟色明显变深。

3 工艺技术原理与设备改造方案

3.1 工艺技术原理

在选择性催化还原脱硝(SCR)工艺中,氨与氮氧化物经过催化剂活性表面发生还原反应生成无害的氮气和氨。关于 NH₃ 和 NO_x 发生的反应,描述如下^[2]:



上述反应若无催化剂的作用,需要在 900 ~ 1100℃ 方能发生;在催化剂作用下,在 250 ~ 450℃ 即可发生^[3]。

NO_x 去除效率取决于加入的氨的量(表示为氨氮摩尔比)。在高氨氮摩尔比下,可以达到很高的 NO_x 去除效率,但同时烟气中未反应的氨(氨逃逸)将会增加。

本装置脱硝改造采用的是托普索 DNX-LD 催化剂,DNX 系列催化剂的活性物质为金属氧化物,以模块或单元形式供货。该催化剂专门开发应用于余热蒸汽发生器,具有很高的脱硝活性。装置改造过程中,烟气余热锅炉安装 30 个催化剂模块,每层 2 个模块,共 15 层,设计使用寿命 3 年,床层计算压降为 4.3 kPa。

装置按照设计的烟气 NO_x 浓度值 316 mg/m³,需注入氨气 114 kg/h,经过 SCR 单元处理后,烟囱出口 NO_x 脱除效率不低于 93.87%,NO_x 残留浓度低于 20 mg/m³(湿基),氨逃逸浓度不超过 5 mg/m³(湿基)。

3.2 设备改造方案

烟气余热锅炉是回收再生烟气热量的设备,由

进口烟道、蒸汽过热段、空气预热段、蒸汽发生段、脱硝段(预留)、出口烟道6部分构成。从反应器来的555℃烟气经过进口烟道的均流管束重新分配后,进入蒸汽过热段,将4.0 MPa蒸汽由254℃过热至465℃;蒸汽过热段出口517℃的烟气进入空气预热段,将新鲜空气由273℃加热至390℃;空气预热段出口409℃的烟气进入蒸汽发生段,产生4.0 MPa、254℃的饱和蒸汽,烟气则降温至303℃,经过脱硝段、出口烟道、空气预热器排放至大气。

该设备由杭州锅炉集团股份有限公司设计制造,由于该套丙烷脱氢装置开车时,国内尚无成熟的工业运行经验可以借鉴,再生烟气中 NO_x 含量超标的问题没有成功解决的先例,因此,烟气余热锅炉在设计时,仅预留了脱硝催化剂的安装空间,而没有安装催化剂模块。本次改造的重点内容包括以下几个方面。

3.2.1 增加喷氨系统

烟气余热锅炉内部为了增加喷氨系统做了以下3个方面的改造。

(1) 喷氨系统侧护板改造

该步工作是先拆除原有侧护板,采用新做护板替换原有侧护板。新做的侧护板有45个 $\phi 89$ 圆孔,从上到下依次排列,为内插式喷氨格栅的安装创造条件。

(2) 喷氨系统底护板改造

喷氨系统底护板改造是小范围替换,即先拆除指定部位的内衬和保温,然后安装预埋件,最后进行内衬和保温恢复。新增的预埋件上安装用于固定喷氨格栅的梳形板和夹板。

(3) 增加催化剂喷氨系统

喷氨系统是烟气余热锅炉外1根 $\phi 508$ 的不锈钢母管,分成9根 $\phi 168$ 的不锈钢支管,每根支管与侧护板上5根 $\phi 89$ 的引出管连接,引出管与喷氨格栅焊接在一起。每根喷氨格栅上有15个喷嘴,在废锅的烟气流横截面上共计有675个喷嘴,充分保证了氨气的均匀分布。 $\phi 168$ 的支管上有金属膨胀节、蝶阀及流量孔板。喷氨格栅用梳形板和夹板固定,梳形板与废锅顶部和底部预埋件进行牢固连接,避免喷氨格栅晃动。

3.2.2 安装催化剂模块

烟气余热锅炉内部为了安装催化剂模块做了以下4个方面的改造。

(1) 催化剂底护板改造

催化剂下方的底护板采用小范围替换,即先拆除指定部位的内衬和保温,然后按图纸安装预埋件,

最后恢复内衬和保温。

(2) 催化剂顶护板改造

拆除催化剂上方的烟气余热锅炉顶护板,新做顶护板替换,新顶护板中用于日后更换催化剂的大人孔门不与外部护板焊接,大人孔门用螺栓和密封陶瓷纤维绳与外护板连接和密封。

(3) 增加催化剂支撑钢架

催化剂支撑钢架主要用于固定催化剂模块,钢架底部与底护板的预埋件焊接,钢架顶部与顶护板的预埋件焊接,支撑钢架上的固定压板与催化剂模块上的固定压板通过螺栓螺母连接,用来固定催化剂模块。

(4) 增加催化剂挡烟板

催化剂挡烟板用于封堵烟气的非催化剂流通道,挡烟板一端与相搭接的烟道内衬间断焊接,另一端靠压板固定,留足膨胀余量,使其能够随温度变化而伸缩。

3.2.3 外部设施改造

为了保证氨气能均匀地分布在催化剂截面上,提高 NO_x 转化率,降低氨逃逸率,并且减少投资,装置做了以下3个方面的改造。

(1) 氨气配稀释空气,保证均匀分布

为了使注入的氨气保持一定流速从喷嘴射出,均匀地分布在催化剂截面上,在稀释空气中按照体积比40:1加入氨气,稀释空气来自经过预热的空气,两者通过静态混合器充分接触,最后通过喷氨格栅送入烟气余热锅炉的烟气中。

(2) 控制稀释风温度,防止生成硫酸氢铵

脱硝催化剂的起始操作温度取决于烟气中的 SO_3 浓度,因为在一定 SO_3 浓度下,如果催化剂的操作温度过低会导致生成硫酸氢铵,它附着在催化剂的表面,降低催化剂活性。为了杜绝此类现象发生,催化剂床层首先预热至起始操作温度之上,才可通入氨气,同时通入的氨和热空气的混合物也要保持在起始操作温度之上。

根据装置烟气中的 SO_3 浓度,确定催化剂的起始操作温度为262℃,所以氨和热空气混合后的温度要保持在262℃以上。热空气从空气预热器出口引出,正常操作温度约为270℃。考虑到季节变化对热空气温度的影响,从空气压缩机出口、烟气余热锅炉空气预热段出口分别引90、390℃的空气注入热空气总管中,这使得热空气温度的调节手段更加灵活,保证了氨空混合物的温度稳定,最大限度地减少硫酸氢铵生成,延长了催化剂寿命。

(3) 简化氨气注入量控制回路,减少改造投资

为了保证 NO_x 的脱除效率同时降低氨逃逸率,托普索公司推荐了如图 2 所示的氨气注入量控制方案。

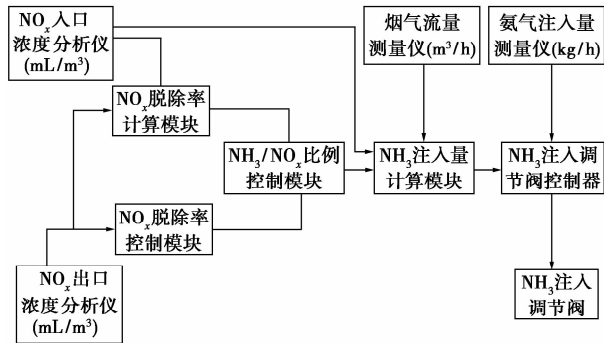


图 2 氨气注入量控制回路图

图 2 中:

$$\text{NO}_x \text{ 脱除率} =$$

$$(1 - \text{NO}_x \text{ 出口浓度} \div \text{NO}_x \text{ 入口浓度}) \times 100\%$$

$$\text{NH}_3 \text{ 注入量} = \text{NH}_3/\text{NO}_x \text{ 比例值} \times \text{NO}_x \text{ 入口浓度} \times \text{烟气流量} \times \text{转换系数(体积转换成质量的系数,取 0.76)}$$

上述控制方案虽然自动化程度高,调节灵敏,但

是实现起来比较复杂,同时还需设置 2 台 NO_x 在线分析仪,价格昂贵。考虑到装置正常生产时,再生空气气量恒定,再生空气温度仅根据生产负荷调整,相对稳定,所以烟气中的 NO_x 含量也比较稳定,通过手工采样分析不同烟气温度下的 NO_x 浓度,结合烟气流量及 NO_x 控制指标,就可以计算出不同温度下氨气的注入量,用于指导操作。因此,取消了 2 台 NO_x 在线分析仪,在废锅脱硝段进出口安装了手工采样器,氨气注入量控制方案由图 2 所示的复杂控制改为流量单回路控制。

4 改造效果

脱硝改造完成后,装置开工至满负荷,进行了 72 h 性能考核。考核期间,烟气余热锅炉运行正常,注氨系统、注稀释空气系统调节自由灵活,催化剂床层压降为 2 kPa 左右,低于设计值 4.3 kPa,满足要求。烟囱排出的烟气无色、无味,对周围环境无影响。

性能考核期间,通过脱硝段进出口的手工采样器对烟气进行采样分析,结果如表 4 所示。

表 4 脱硝床进出口气体组成分析表

取样时间	取样位置	注氨量/ ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	O_2 体积 分数/%	CO 体积 分数/%	CO_2 体积 分数/%	$\text{NO}/$ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{NO}_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{NO}_x/$ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{SO}_2/$ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{NH}_3/$ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
第一日	进口	50	18.1	184	3.5	36.18	98.40	134.58	0	—
	出口		18.1	111	1.0	2.68	6.05	8.73	0	<10
第二日	进口	46	18.1	210	2.8	42.88	100.45	143.33	0	—
	出口		18.1	136	1.1	4.02	4.10	8.12	0	<5
第三日	进口	40	18.0	254	3.6	37.52	118.90	156.42	0	—
	出口		18.0	238	1.1	3.90	4.15	8.05	0	<2

从表 4 中可以看出,催化剂的脱硝效果比较理想, NO_x 的出口浓度均低于设计值 $20 \text{ mg}/\text{m}^3$,脱硝效率 3 日分别为 93.51%、94.33%、94.85%,除了催化剂投用的第一日脱硝效率低于设计值 93.87%,其余 2 日均超过设计值。根据性能考核期间的 NO_x 浓度,脱硝催化剂供应商计算出的理论注氨量为 $46 \text{ kg}/\text{h}$ 。在保证排放达标的情况下,尽量减少氨气注入量,最终确定为 $40 \text{ kg}/\text{h}$ 。由此可见,同等条件下,实际注氨量比理论值低。

5 结语

采用丹麦托普索公司技术对丙烷脱氢装置烟气余热锅炉进行改造,增加脱硝段,烟气通过其中,将氮氧化物转为氨气和水。对原有技术进行了改进,

提高了稀释风温度调节的灵活性,降低了 NO_x 排放浓度控制的复杂程度。根据实际运行情况,摸索合适的氨气注入量,降低氨耗。通过上述 3 个方面的工作,使得烟气达标排放,同时减少了投资,降低了物耗,取得了良好的环境效益和经济效益。

参考文献

- [1] 国家环保局. GB 16297—1996. 大气污染物综合排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,1997.
- [2] 吴碧君,刘晓勤,王述刚,等. 烟气脱硝工艺及其化学反应机理[J]. 电力科技与环保,2006,22(2),29-31.
- [3] 崔建华,马楠,托普索. SCR 脱硝技术及其催化剂在中国燃煤电厂的应用[C]. 第二届中国北京国际脱硫环保技术与设备贸易展览会暨 2007 中国脱硫环保与循环经济国际高峰论坛,2007. ■