

# 100 万 t/a RFCC 装置再生烟气脱硝改造及应用

刘春贵\*

(中国石油大庆石化公司炼油厂,黑龙江 大庆 163711)

**摘要:**介绍了大庆石化公司炼油厂 100 万 t/a 重油催化裂化装置应用 SCR 脱硝技术及余热锅炉配套改造情况,通过标定找出脱硝瓶颈,并采取了优化措施,为装置的长周期运行提供了有力保证。

**关键词:**催化裂化;SCR;脱硝;改造;优化;长周期

**中图分类号:**TE992.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)10-0161-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.040

## Transformation and application of regenerative fume gas denitrification in a RFCC unit

LIU Chun-gui\*

(The Refinery of PetroChina Daqing Petroleum Company, Daqing 163711, China)

**Abstract:** The application of SCR denitrification technology in a 1 000 000 t/a catalytic cracking unit for the heavy oil in Daqing Petrochemical Company is introduced. The transformation of waste heat boiler is also described. The bottlenecks of denitrification are found out by calibration method. The optimal measures are adopted as well. It provides a strong guarantee for long term operation of the device.

**Key words:** catalytic cracking; SCR; denitrification; transformation; optimization; long-term

大庆石化公司 100 万 t/a 重油催化裂化装置由洛阳石化工程公司承担设计,建成并投产于 1992 年 10 月。装置加工的原料以大庆减压渣油、减压蜡油、酮苯蜡膏、糠醛抽出油的调合油为主。装置设计规模为 100 万 t/a,掺渣比为 40%,2009 年 6—7 月对该装置进行了多产异构烷烃(MIP)的技术改造。反应-再生系统设计采用并列式三器型式。反应部分采用外置提升管反应器,出口设置旋流快分 VQS 分离装置;再生器采用前置烧焦罐+低压降大孔分布板密相两段完全再生工艺,能量回收系统由主风机-烟气轮机组、备用主风机及余热锅炉等部分组成。为完成国家和地方政府对污染物减排责任目标,并从公司可持续发展的角度考虑,2015 年 6—7 月在该装置的余热锅炉上进行了再生烟气脱硝的技术改造:采用 SCR 烟气脱硝技术和丹麦托普索脱硝催化剂,2015 年 8 月 1 日投用,脱后 NO<sub>x</sub> 全部合格,目前运行良好。

## 1 余热改造前的状况

### 1.1 改造前工艺流程

100 万 t/a 重油催化裂化装置的余热锅炉为“Π”型布置,由过热器和省煤器 2 部分组成。过热

器采用模块式,由高温过热器和一级低温过热器组成,设有固定旋转式蒸汽吹灰器;省煤器是光管式结构,采用脉冲式吹灰器。自烟机来的再生烟气先依次进入余锅高温过热器、一级低温过热器过热装置所产饱和蒸汽后,再进入省煤器预热装置产汽所需给水,换热后温度降为 180℃ 左右经烟囱排至大气,改造前流程见图 1。

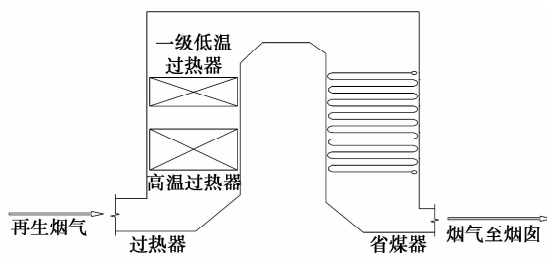


图 1 改造前工艺流程

### 1.2 改造前余热存在的问题

#### (1) 余热排烟温度高

改造前余热锅炉排烟温度为 175 ~ 195℃,余热锅炉省煤器受热面为散件蛇形管束、光管结构,热量回收能力受限。另外,省煤器吹灰器为脉冲式吹灰器已使用多年,故障率较高,严重影响到吹灰效果。

该装置进料为石蜡基原料,烟气中含硫量较低,

露点温度较低,104℃除氧给水直接进入省煤器换热,长期下来也未出现腐蚀情况,故认为烟气露点温度低于104℃,为了多回收余热,排烟温度需要进一步降低。本次借脱硝适应性改造时机,可通过优化布置省煤器受热面结构进一步降低排烟温度至160℃,回收烟气余热,为企业创造效益。

(2)省煤器接近使用寿命

该装置省煤器于2007年进行的整体更新,已接近使用寿命,针对今后运行长周期的特点,将不满足长周期运行要求。

## 2 系统改造后的状况

### 2.1 余热锅炉的改造

SCR脱硝工艺系统需和余热锅炉工艺相结合,必须对原余热锅炉本体结构布置进行适应性改造,才能满足脱硫脱硝系统的运行要求。

(1)为满足SCR脱硝催化剂的反应条件,对余热锅炉进行改造,增设3层脱硝反应模块,并且在每层催化剂的上方设置2台靶式蒸汽吹灰器,共6台,保证催化剂的清洁和反应活性。

(2)将原省煤段管束拆除,在原位置上采用当前最先进、最成熟可靠的催化余热锅炉模块结构、高效翅片管式受热面、适合建设脱硝及脱硫系统后的正压烟气运行要求的箱体结构,即新增高温省煤器、一级低温省煤器、二级低温省煤器,高、低温省煤器换热管均采用翅片管结构,受热面布置形式均为水平蛇形管,顺列布置,箱体采用模块化箱体结构,保

(上接第160页)

次回归方程可信度高。回归分析表明,水力空化时间与水力空化温度对茶多酚提取率都有显著影响。通过回归数学模型得到最优工艺条件:水力空化压力0.43 MPa、水力空化时间28.7 min、水力空化温度73℃、乙醇体积分数80%、液料比20、真空度0.6 MPa,提取率28.19%,与模型计算值28.21%相差很少。本研究为茶多酚提取大规模产业化提供了理论支持。

### 参考文献

[1] Kumar P Senthil, Kumar M Siva, Pandit A B. Experimental quantification of chemical effects of hydrodynamic cavitation[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(9): 1633 - 1639.  
 [2] Kalumuck K M, Chahine G L. The use of cavitation jets to oxidize organic compounds in water[J]. Journal of Fluids Engineering, 2000, 122(3): 465 - 470.

温方式为外保温。每台省煤器模块上布置3台基波吹灰器。

### 2.2 脱硝还原剂和催化剂

装置采用的脱硝还原剂为氨气,氨气来源依托硫磺装置现有的酸性水汽提装置所产生的氨气,其纯度为97.0%~99.3%,SCR脱硝催化剂型号为托普索的DNX-FCC催化剂,3年更换1次,分3层布置在高温省煤器上方,其主要规格见表1。

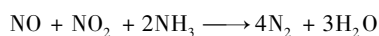
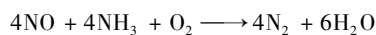
表1 脱硝催化剂的规格

技术参数	数据	备注
基材	TiO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub>	
活性化学成分	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
每层催化剂模块数	8 × 10	
模块尺寸/mm	466 × 466 × 1130	
催化剂初装量/m <sup>3</sup>	52.11	
允许使用温度范围 (min/max)/℃	295/420	最大连续运温度 450℃,连续运行时间5 h
在允许使用温度范围内时, 催化剂化学使用寿命/h	24000	初装催化剂

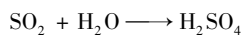
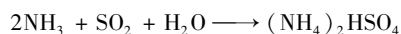
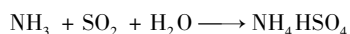
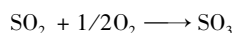
### 2.3 SCR脱硝原理

SCR(selective catalytic reduction)即选择性催化还原技术,是目前世界上最先进、有效的脱硝工艺。从烟机出来的烟气进入余热锅炉,在余热锅炉温度295~420℃处把烟气引到SCR反应器里面,进行脱硝,脱硝后的烟气再回到余热锅炉进行热量回收。其原理<sup>[1]</sup>是NH<sub>3</sub>与NO<sub>x</sub>在SCR反应器内,在催化剂的作用下反应生成N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,发生的主要反应为:

[3] Vogel A, Lanterbom W, Timm R. Optical and acoustic investigation of the dynamics of laser produce cavitation bubbles near a solid boundary[J]. J Fluid Mech, 1998, 208(3): 209 - 308.  
 [4] 李志义, 张晓东, 刘学武, 等. 水力空化及其对化工过程的强化作用[J]. 化学工程, 2004, 32(4): 27 - 29.  
 [5] 刘运荣, 胡健华. 植物多酚的研究进展[J]. 武汉工业学院学报, 2005, 12(4): 63 - 65.  
 [6] 刘佳, 焦士蓉, 唐远谋, 等. 苦荞茶多酚的提取及抗氧化活性[J]. 食品科学, 2011, 32(14): 134 - 138.  
 [7] 李崑. 表没食子儿茶素没食子酸酯的多靶点抗癌机理[J]. 生命科学, 2009, 29(6): 784 - 788.  
 [8] 范红艳, 王艳春. 茶多酚抗衰老的研究进展[J]. 中国老年学杂志, 2011, 31(5): 893 - 895.  
 [9] 朱德文, 岳鹏翔. 超声波辅助浸提茶叶中茶多酚的工艺研究[J]. 中国农机化, 2011, 55(1): 112 - 116.  
 [10] 罗登林, 丘泰球, 卢群. 超声波技术应用(IV)[J]. 日用化学工业, 2006, 36(2): 120 - 123.  
 [11] 王丽珠, 吴棣. 酒石酸亚铁分光光度法测定茶多酚[J]. 光谱实验, 1999, 14(3): 52 - 54. ■



但是在某些条件下,SCR 还会发生如下不利反应:



## 2.4 改造后工艺流程

来自硫磺装置的氨气进入氨气缓冲罐经稳压至 0.15 MPa,氨气自罐顶流出与稀释空气在混合器内均匀混合。稀释空气经鼓风机增压至 10 kPa。均匀混合的氨气与空气送至锅炉内 SCR 脱硝反应模块,根据脱后  $\text{NO}_x$  含量及氨逃逸量调节喷氨量进行脱硝。

氨气缓冲罐顶设置氨喷淋设施和氨浓度报警仪,当事故状态下发生氨泄漏时,启动氨喷淋设施,用新鲜水吸收泄漏的氨,氨水用风泵抽走装车。当发生事故或脱硝设施停车时,氨气缓冲罐中的氨气排至氨稀释罐,稀释罐中的氨水用风泵抽走装车。

在高温省煤器上方设置脱硝反应模块,喷氨模块位于一级低温过热器上方,烟气自余热锅炉过热段下方进入,在喷氨模块处与氨气充分混合后,经导流格栅、整流格栅垂直进入反应器内,烟气中的  $\text{NO}_x$  与氨在催化剂的作用下生成氮气和氨,净化后的烟气经高温省煤器、一级低温省煤器、二级低温省煤器取热后经烟道送至烟气脱硫设施。改造后流程见图 2。

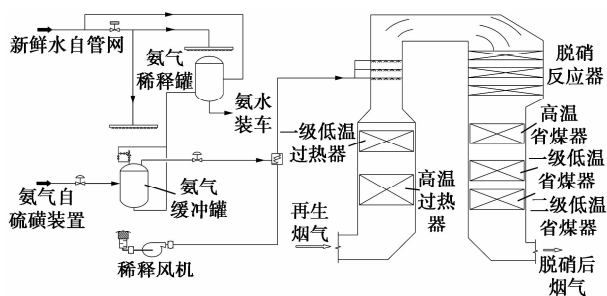


图2 改造后工艺流程

## 3 应用情况

### 3.1 标定情况

2015年8月1日烟气脱硝装置正式投用,2015年9月23日、24日进行了标定。标定期间主要操作条件数据见表2,脱硝前后烟气分析数据见表3。

表2 主要操作条件

项目	设计值	标定值		
		23日8:00	23日16:00	24日8:00
烟气量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	125000	125215	124992	125201
SCR 入口温度/ $^{\circ}\text{C}$	295 ~ 420	316	315	314
SCR 出口温度/ $^{\circ}\text{C}$	—	317	316	315
第一层催化剂压降/kPa	0.3	0.18	0.18	0.18
第二层催化剂压降/kPa	0.3	0.13	0.13	0.14
第三层催化剂压降/kPa	0.3	0.18	0.17	0.17
喷氨量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	53	58	57	57
氨气压力/MPa	0.15	0.15	0.15	0.15
氨逃逸量/( $\text{mL} \cdot \text{m}^{-3}$ )	3	3.2	2.5	2.6

表3 脱硝前后烟气分析

项目	设计值	标定值		
		23日8:00	23日16:00	24日8:00
脱前 $\text{NO}_x$ 含量/( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	1050	1286	1184	1281
脱后 $\text{NO}_x$ 含量/( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	200	117	121	117

由标定数据可以看出,脱硝前烟气中的  $\text{NO}_x$  平均含量为  $1250 \text{ mg/m}^3$ ,超过了  $1050 \text{ mg/m}^3$  设计要求,脱硝后烟气中  $\text{NO}_x$  平均含量为  $118 \text{ mg/m}^3$ ,满足烟气中的  $\text{NO}_x$  含量  $\leq 200 \text{ mg/m}^3$  的指标要求。但喷氨量超过了设计值,增加了催化剂的脱硝负荷,长时间在此条件下运行,存在 SCR 催化剂床层和省煤器管束结盐的问题,会影响装置的长周期运行。

### 3.2 优化措施

为了降低再生烟气中  $\text{NO}_x$  含量,以减少喷氨量,同时防止催化剂床层和省煤器管束积灰,从而保证装置的长周期运行,在操作上采取了如下优化措施。

#### (1) 停加 CO 助燃剂

由于该催化裂化装置为完全再生烧焦,为了防止尾燃的发生,日常生产中 CO 助燃剂按照  $0.004 \text{ kg/t}$  原料油的单耗加入,而加入 CO 助燃剂会导致烟气中的  $\text{NO}_x$  含量升高<sup>[2]</sup>,因此停加 CO 助燃剂,车间准备少量 CO 助燃剂,只有再生器尾燃时加入。

#### (2) 降低再生烟气中的过剩氧含量

该装置的再生器为富过剩氧操作,日常操作中都将控制在  $1.5\% \sim 2.5\%$ ,由于降低过剩氧可以降低  $\text{NO}_x$  含量<sup>[3]</sup>,车间目前严格控制主风量,将过剩氧含量维持在  $0.8\% \sim 1.0\%$ 。

### (3) 提高再生器压力

装置烟机检修期间,低负荷生产需要开备机,此时的压力将由主机时的 0.25 MPa 降低为 0.15 MPa,此时再生烟气中的  $\text{NO}_x$  含量表会达到满量程,以 2015 年 10 月份开主备机时的生产数据为例核算烟气线速,操作条件见表 4。

表 4 2015 年 10 月份主备机生产期间操作条件

项目	主机		备机	
	2015 年 10 月 26 日		2015 年 10 月 29 日	
主风量/ $(\text{km}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	106		90	
再生压力/MPa	0.25		0.15	
再生器稀相温度/ $^{\circ}\text{C}$	673		676	

由公式:

$$V_i = V_0 \times 1\,000 \times [(t_i + 273)/273] \times [P_0/(P_i + P_0)] \times (3.6 \times 10^3)^{-1} \text{ m}^3/\text{s}$$

式中,  $V_i$  为再生器稀相体积流量,  $\text{m}^3/\text{h}$ ;  $t_i$  为再生器稀相温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $V_0$  为主风流量,  $\text{km}^3/\text{h}$ ;  $P_i$  为再生器压力, MPa;  $P_0$  为标准大气压力, kPa。

结合表 4 中的数据可计算出:开主机时再生器稀相的体积流量 =  $29.2 \text{ m}^3/\text{s}$ ,开备机时再生器稀相的体积流量 =  $34.8 \text{ m}^3/\text{s}$ 。

由计算结果可知,开备机时再生器稀相内的线速要高于开主机时的线速,即开备机时再生烟气再生器内的停留时间短,因此,减少了二次反应,也就是减少了  $\text{NO}_x$  的还原反应;另外,再生器压力降低,也会导致待生剂中的含氮挥发分在多孔骨架结构的析出增加<sup>[4]</sup>。综合以上 2 点开备机时压力降低是致使再生烟气中的  $\text{NO}_x$  猛增的主要影响因素。因此日常生产中要维护好烟机,尽量保证再生器的压力在主机的主机的上限值,目前该装置的压力就维持在主机允许的最大值。

### (4) 提高再生器密相温度

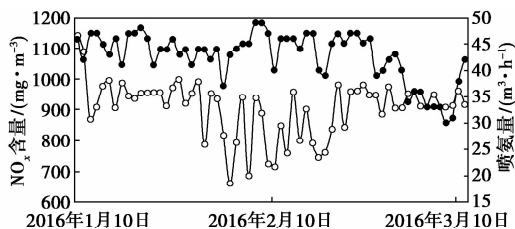
经过车间对装置的长期摸索,在保证其他操作条件不变的情况,提高再生温度,再生烟气中的  $\text{NO}_x$  含量会降低。目前将再生温度由原来的  $670^{\circ}\text{C}$  提高至  $690^{\circ}\text{C}$ 。

### (5) 加强吹灰管理

为了多回收热量和防止余锅系统管束、催化剂积灰,车间高度重视吹灰的管理,SCR 投用后就加大了吹灰频次:过热器设有固定旋转式蒸汽吹灰器每天吹灰 4 次,SCR 反应器设有耙式吹灰器每天吹

灰 5 次;省煤器设有激波吹灰器每天吹灰 5 次,目前从床层和省煤器的压降以及余锅的排烟温度的监控来看,没有上升的趋势。

自 2016 年 1 月 10 日采取以上措施后,再生烟气中的  $\text{NO}_x$  含量明显下降,平均值下降到了  $1\,000 \text{ mg}/\text{m}^3$  以下,与此同时喷氨量也降低到了设计值  $50 \text{ m}^3/\text{h}$  以下,变化趋势如图 3 所示。



1—氮氧化物含量;2—氨气量

图 3 再生烟气中  $\text{NO}_x$  和喷氨量变化趋势

## 4 社会效益

烟气排放量按  $12.5 \times 10^4 \text{ m}^3$  计算,全年按照 8 400 h 计算,则 1.0 Mt/a 重油催化裂化装置的烟气经净化后每年可以减排的  $\text{NO}_x$  含量至少为:

$$12.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{h} \times 8\,400 \text{ h} \times (1\,250 - 118) \text{ mg}/\text{m}^3 \div 10^9 = 1\,188.6 \text{ t/a}$$

## 5 结语

(1) 该工艺脱硝效果显著,净化后的烟气中氮氧化物的平均含量由脱前的  $1\,250 \text{ mg}/\text{m}^3$  降低到  $118 \text{ mg}/\text{m}^3$ ,每年至少可减少  $\text{NO}_x$  排放 1 188.6 t,大大降低对环境污染,产生较大的社会效益。

(2) 车间经过数月的摸索,对操作进行了优化,降低了再生烟气的  $\text{NO}_x$  含量和 SCR 喷氨量,大大降低了 SCR 催化剂床层和省煤器管束结盐的风险,保证了装置长周期运行。

## 参考文献

- [1] 杨冬天,徐鸿. SCR 脱硝技术及其在燃煤电厂的应用[J]. 电力环境保护,2007,(1):49-51.
- [2] 马伯文. 催化裂化装置技术问答[M]. 2 版. 北京:中国石化出版社,2003:126.
- [3] 陈俊武,许友好. 催化裂化工艺与工程[M]. 3 版. 北京:中国石化出版社,2005:1512-1513.
- [4] 郑守忠,高鸣,熊源泉,等. FCC 待生催化剂再生过程  $\text{NO}_x$  排放特性的试验研究[J]. 锅炉技术,2011,(9):7-11. ■