

延长焦炉气精脱硫装置预铁钼、铁钼催化剂运行周期

黄 影

山西焦化股份有限公司 山西 临汾 041600

摘 要: 焦炉气精脱硫装置将焦炉气中所含的各种形态的硫脱除,以满足转化装置的转化触媒、甲醇合成装置的合成触媒对硫的要求。在生产过程中,受焦化、回收的影响,焦炉气的油水、焦油等杂质带入精脱硫铁钼催化剂中,会造成催化剂有机硫转化率低,阻力增大,焦炉气中氧含量高,严重时会使铁钼飞温、烧结,通过增加油分离器,解决了油水等杂质带入触媒层;氧含量异常时,提前预判,余量调节,避免催化剂超温。

关键词: 油水; 氧含量; 催化剂; 阻力; 超温

引言: 山西焦化股份有限公司甲醇厂净化车间焦炉气精脱硫装置2008年6月建成投产,本装置的任务是将焦炉气中所含的各种形态的硫脱除,以满足转化装置的转化催化剂、甲醇合成装置的合成催化剂对硫的要求。本装置设置1台铁钼、2台预铁钼,预铁钼的作用是脱除焦炉气中的氧、脱除焦炉气中携带的少量的杂质,保护后工序铁钼催化剂,同时具有一定的有机硫加氢转化作用;铁钼的作用是将焦炉气中大部分有机硫加氢转化为硫化氢、烯烃加氢变成饱和烃。本装置每小时处理气量 32650Nm^3 ,入工段气体中含硫化氢 $20\text{mg}/\text{Nm}^3$ 、有机硫 $250\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。出工段总硫含量可达 2PPm 以下。

焦炉气中含有油水、苯、萘、焦油等杂质,进入催化剂中极易造成表面结炭结块,阻力增大;而焦炉气中的氧含量高后,由于焦炉气是可燃性气体,和氧气混合达一定比例在火源和高温下会发生爆炸现象,另外氧含量高会使触媒层发生氧化反应,烧坏催化剂。

1 装置简介

1.1 工艺流程

压缩来的焦炉气→油分离器→1#或2#过滤器→焦炉气初预热器→1#或2#铁钼预加氢槽→1#或2#铁钼一级加氢槽→1#、2#、3#中温脱硫槽→铁钼二级加氢槽→氧化锌脱硫槽→转化工序

1.2 焦炉气组分

表1 焦炉气组分以及占比公示

组分	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	O ₂	CnHm	ΣV
百分比%	25	59	6.7	2.4	4.0	0.4	2.5	100

2 焦炉气中油水、焦油杂质对催化剂的影响及控制措施

2.1 运行现状

自2008年投产以来,预铁钼单槽满负荷运行周期最长为6个月,最短时为3个月,更换原因为,催化剂表面结碳、活性丧失、阻力增高;铁钼在2018年8月、2019年

8月分别出现两次因铁钼阻力大被迫停车,制约甲醇长期稳定生产(表1)。

2.1.1 原因分析

(1) 直接原因: 焦炉气中油水分离不彻底。原料焦炉气中含苯、萘、焦油等杂质多,造成表面结炭的原因较大,焦炉气中夹带的苯、萘、焦油等有机物与油水在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 反应生成黏稠的液体或析碳,高负荷下很快造成铁钼转化器催化剂结块,阻力会迅速上升^[1]。

焦炉气中油水、苯、萘、焦油等杂质的去除主要依靠流程前端的油分、过滤器。油分为机械分离,通过监控液位、定时排放达到气液分离;油水导淋排放不及时,导致焦炉气夹带油水杂质进入后工序。现场每小时手动排放一次油水导淋,无法做到将设备、管线内积存的油水及时排出系统。

过滤器依靠内部滤油剂物理吸附作用达到净化焦炉气的功效,需要定期(设计运行周期6个月)更新滤油剂及定时排放导淋来保证净化效果。我车间过滤器一开一备,若过滤器超过运行周期,对焦炉气中油水、苯、萘、焦油等杂质的去除效果无法保障。若焦炉气中油水、苯、萘、焦油等杂质进入催化剂中极易造成表面结炭结块,阻力增大。

(2) 间接原因: 杂质多,易结碳。原料焦炉气中含油水等杂质多,焦炉气中有机物高温碳化,焦炉气主要由氢气和甲烷构成,分别占59%和25%,并有少量一氧化碳、二氧化碳、氮气、氧气和其他烃类;同时,含有煤尘、焦粉、焦油、氨、萘、苯等,其中焦油、氨、萘、苯等有机类物质均含有大量的碳,经焦炉气初预热器、预铁钼内高温碳化,造成换热器、催化剂表面结碳堵塞。

焦炉气输送设备(往复式压缩机)润滑油带入焦炉气中,前工序4M50低压机采用直接注油方式润滑,当三级出口冷却器温度升高时,焦炉气中夹带的油水含量高且为气态,油分离器、过滤器还不能分离脱除,带入

焦炉气精脱硫系统催化剂床层中，润滑油在高温状态碳化，致使催化剂结块、阻力上升。

2.2 解决思路

铁钼加氢催化剂属于反应性催化剂，从理论上讲使用寿命可达2年以上，但在工业装置中往往不是因为活性组分丧失而失去活性，都是因为表面污染、结碳而无法继续使用，被迫更换。

造成预铁钼、铁钼运行周期短、短时间造成阻力升高的原因。从技术层面上讲核心是：焦炉气中油水、

萘、焦油等杂质在催化剂表面高温结碳，堵塞催化剂微孔，造成催化剂活性快速下降甚至丧失。大量结碳后造成催化剂结块，造成催化剂层阻力增大。

2.3 改造内容

2.3.1 装置新增“油分离器”

焦炉气经焦炉气压缩机加压至2.5MPa，温度 $\leq 40^{\circ}\text{C}$ 。经现有装置中油分初步气液分离后，进入新增“油分离器”进一步对焦炉气中夹带的杂质进行分离、脱除，并对油分、新增“油分离器”导淋增设液位自调（如图1）。

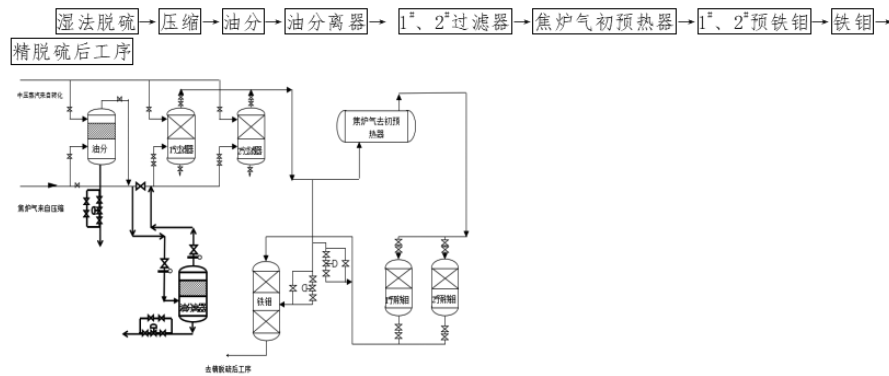


图1 改造后流程为：
（注：加粗部分为改造设备）

改造后操作指标如下：

新增油分离器操作温度： $\leq 40^{\circ}\text{C}$

操作压力： $\leq 2.5\text{MPa}$

焦炉气流量： $\leq 32650\text{Nm}^3/\text{h}$

改造后运行情况

新增油分离器后，焦炉气经两级油水分离，基本达到预期效果。预铁钼累计运行210天已超期运行30天，预铁钼催化剂最大阻力0.03MPa，现催化剂温升20-30 $^{\circ}\text{C}$ ，转化率20-30%（如表2）：

表2 改造后预铁钼运行数据表

分析时间	入口 有机硫ppm	出口 有机硫ppm	有机硫转化率%	温升 $^{\circ}\text{C}$
2023.8.24	80.54	62.58	22.30	29
2023.8.25	91.01	71.53	21.40	28
2023.8.26	97.28	77.44	20.39	25
2023.8.27	88.08	69.58	21.00	30
2023.8.28	88.87	66.78	24.86	27
2023.8.29	86.7	61.68	28.86	25
2023.8.30	89.45	61.8	30.91	32

铁钼累计运行已一年，铁钼催化剂最大阻力0.03MPa，现催化剂温升50-60 $^{\circ}\text{C}$ ，转化率90%以上，预计还可运行3个月（如表3）：

表3 改造后铁钼运行数据表

分析时间	入口 有机硫ppm	出口 有机硫ppm	有机硫转化率%	温升 $^{\circ}\text{C}$
2023.3.17	53.57	2.71	94.94	55
2023.3.18	54.82	1.88	96.57	59
2023.3.19	58.94	1.93	96.73	56
2023.3.20	62.52	1.79	97.14	61
2023.3.21	59.67	2.63	95.59	54
2023.3.22	59.97	2.39	96.01	65
2023.3.23	48.13	4.53	90.59	56
2023.3.24	58.50	2.86	95.11	63
2023.3.25	58.72	3.56	93.94	54

2.4 效果评价

精脱硫入口焦炉气通过两级分离后，油分离器相对每小时排油水总量增加5公斤，利用折流、滤网的物理方法将焦炉气中大部分的油水、杂质去除，减少带入后序油水、杂质等，避免随焦炉气带入到高温状态下的预铁钼、铁钼，造成表面结炭，降低预铁钼、铁钼阻力，使预铁钼、铁钼运行周期满足设计要求^[2]。

油分离器导淋增设液位自调后，避免导淋排放过程中焦炉气溢出，减少焦炉气损耗，避免操作人员中毒，减少可燃有毒气体超标，提高可燃有毒气体检测仪警示准确性，降低操作人员劳动强度、避免导淋手动排放

“漏排”、“忘排”现象。同时油分离器液位计由1台就地液位计增为3台就地移位计和DCS远程同时显示,确保指示真实液位,并增设液位低联锁,液位低于160mm报警、低于80mm联锁,三取二关闭油分离器液相出口紧急切断阀,避免焦炉气泄漏至环境,达到相关排放标准。

2.4.1 装置新增“焦炉气初预热器”

新增焦炉气初预热器与在用焦炉气初预热器并联,满足一开一备、等量替换,以及焦炉气初预热器的在线检修(如图2)。

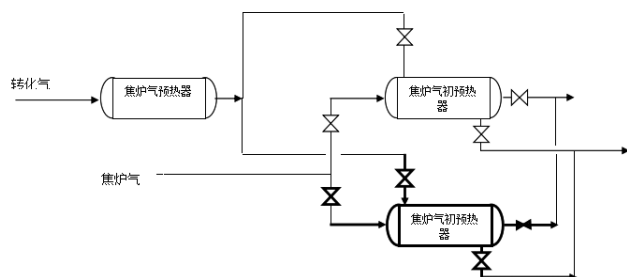


图2 改造后流程为:

2.4.2 改造后运行情况

新增焦炉气后,当在用初预热器效率下降后,可倒至备用初预热器,确保初预热器出口焦炉气温度在300℃以上、预铁钼温度在280℃以上,稳定预铁钼、铁钼运行,提高焦炉气有机硫转化率,初预热器运行情况如表4,表5:

表4 改造后焦炉气初预热器初期运行数据表

时间	转化气			焦炉气		
	入口 T/℃	出口 T/℃	ΔT ℃	入口 T/℃	出口 T/℃	ΔT ℃
2023.1.15	380	237	143	35	307	272
2023.1.16	383	242	141	33	314	281
2023.1.17	388	244	144	31	318	287

表5 改造后焦炉气初预热器运行10个月后数据表

时间	转化气			焦炉气		
	入口 T/℃	出口 T/℃	ΔT ℃	入口 T/℃	出口 T/℃	ΔT ℃
2023.10.23	420	271	149	36	341	305
2023.10.26	420	280	140	37	340	303
2023.11.1	417	273	144	37	341	304

2.4.3 效果评价

新增一台焦炉气初预热器,解决了焦炉气中苯、萘、焦油含等有机类组份,在高温下运行过程中,设备换热管结炭造成换热效率下降,无法满足工艺要求而导致精脱硫预铁钼、铁钼入口温度不达标的问题。新增一台初预热器后,实现了在用换热器效率下降后,新增初预热器与在用换热器等量替换目的,延长精脱硫催化剂使用周期。

每年因铁钼阻力大造成的系统停车一次时间至少约108小时,折合少产甲醇约1598.4吨左右(一系统按

14.8吨/h计算),以销售价格2000计,可创造经济效益 $2000 \times 1598.4 = 319$ 万元。

3 焦炉气中氧含量对催化剂的影响及控制措施

3.1 原因分析。主要来源是在焦炉气生产过程中由于高压氨水使用不规范、上升管翻板使用不规范、装煤时间过长、集气管压力低持续时间长,会有一定的空气进入焦炉气中;设备及管道发生泄漏也会造成空气进入焦炉气中。

3.2 对催化剂的危害。若焦炉气中氧含量超标,催化剂中的 MoS_2 、 FeS 遇氧发生氧化反应生成 MoO_3 、 Fe_2O_3 并放出大量热,触媒温度急剧上升、超温,还会影响催化剂活性。若焦炉气中氧含量超标,催化剂中的 MoS_2 遇氧发生氧化反应生成硫酸盐永久失活,这样有机硫的转化能力就会变弱。

3.3 氧含量高后调控措施。当电捕焦油器氧含量自动分析氧含量出现超标,联系分析工,在30000 m^3 气柜入口及焦炉气精脱硫入工序分别取样,分析焦炉气氧含量,立即增加氧含量分析频次,要求半小时分析一次。

焦炉气氧含量 $0.6\% < \text{O}_2 < 0.7\%$ 且预铁钼温升 $> 12^\circ\text{C} \sim 24^\circ\text{C}$ 时,焦炉气系统视情况进行减负荷,转化岗位打开焦炉气初预热器旁通或铁钼冷激用冷焦炉气进行压温。

焦炉气氧含量 $0.7\% \leq \text{O}_2 \leq 0.8\%$ 且预铁钼温升 $> 24^\circ\text{C} \sim 36^\circ\text{C}$ 时,焦炉气系统减负荷三分之一。

焦炉气氧含量 $0.8\% < \text{O}_2 \leq 1.0\%$ 且预铁钼温升 $> 36^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 时,焦炉气系统减负荷二分之一。

焦炉气氧含量大于1.0%时,焦炉气系统切气。

3.4 2023年8月30日氧含量超标处理情况。8月30日15:14焦炉气氧含量0.49%开始上涨,铁钼槽最高温度 422°C ,15:44氧含量达最高0.73%,铁钼槽最高温度达 484°C (指标 450°C),开初预热器副线阀(开50%)控制温度,15:27开始双机减至双机0.13MPa,16:19氧含量恢复至0.49%,生产负荷22:21恢复正常。

结束语:由此可见,焦炉气的洁净度直接影响着铁钼、预铁钼催化剂的运行情况,因此在生产过程中,要完善装置薄弱部位,减少焦炉气中焦油、苯、萘等杂质,给催化剂创造良好的运行环境,同时稳定焦炉气中的氧,预见性调节,避免超温造成催化剂损坏。

参考文献

- [1]韩丽娟,焦炉煤气部分脱氧工艺改造总结[J].中国化工贸易,2020年9期,2(101,103)
- [2]徐贺明,屈一新,闪俊杰,王志彦,焦炉煤气精脱硫系统的研究与优化[J].天然气化工(C1化学与化工),2015年4期,5(64-68)