

KBR 合成氨装置延长低变催化剂寿命研究

李明 诸兵 王刚 黄国祥 杨兴珂

海洋石油富岛有限公司化肥二部 海南省东方市 572600

【摘要】：本文介绍了海南富岛 KBR45 万吨合成氨装置低温变换单元运行情况，详细分析了催化剂寿命偏低的原因，并提出下一步技术改造的方向。

【关键词】：KBR 合成氨；低温变换；催化剂；中毒；原因分析；技术改造

海洋石油富岛有限公司二期化肥项目 450kt/a 合成氨装置，由中国海洋石油集团公司投资建设，美国 KBR 公司（下称 KBR）总承包设计，中国成达工程公司详细设计建设。2003 年 9 月试车投产，2004 年 3 月合成氨装置顺利通过性能考核，当年达到设计生产能力。

该装置自 2003 年投产以来，低温变换催化剂平均使用 12 个月出口微量就开始超标，与国内低变催化剂 4~6 年的使用寿命差之甚远，成为制约合成氨装置长周期、经济运行的瓶颈，给企业造成了极大的损失。其主要问题表现在：①低温变换催化剂失活快、强度变弱、出现粉化现象，造成阻力上升；②影响装置的长周期运行；③每次卸出、装填、还原低温变换催化剂，占据了装置的有效运行时间；④多排固体废物，造成环境污染；⑤更换催化剂投资较大。

为此，我司技术人员进行了长期深入的研究和试验，采取了多种相应技术措施以期延长催化剂使用周期。经研究确

认低变催化剂寿命偏短是由于硫和氯中毒引起，上述毒物均由工艺空气带入。环境空气中的硫来自于紧邻的火电厂，氯来自于海风夹带的含盐雾滴。明确了催化剂失活原因，笔者提出了下一步的技术改造方向。

1 工艺流程介绍

KBR 合成氨工艺低温变换单元和传统的合成氨工艺相同，高变后经废锅冷却后进入低变温度控制在 218℃，催化剂初期温度控制在 195℃左右，入口 CO 设计浓度 3.64%，出口设计 CO 微量小于 0.4%。

2 低变催化剂使用情况

2003 年投产以来累计使用了 8 炉低变催化剂，具体情况如表 1 所示。第七炉催化剂更换时，在氧化锌脱硫单元增设了精脱硫剂，在低变炉上部装填了 4m³ 脱氯保护剂，但未到达预期效果，具体原因在下面进行详细分析。

表 1 低变催化剂、脱氯剂历次使用及更换情况

炉数	催化剂型号	制造厂家	装填时间	装填量 (M3)	卸出时间	累积运行时间 (h)	使用年限	末期出口微量	末期压差	使用期间开停车次数
第一炉	B206	南化	2003.7	70.6	2006.3	19872	2.5	CO: 0.55%	48KPa	18
第二炉	B206-1	南化	2006.3	70.6	2009.3	23632	3	CO: 0.54%	40KPa	15
第三炉	SG9601	南化	2009.3	72.92 (93.575T)	2012.3	25941	3.3	CO: 0.39%	58KPa	13
第四炉	B205-1	科莱恩	2012.4	69.52 (87.6T)	2015.4	24936	3.15	CO: 0.47%	63KPa	14
第五炉	B205-1	科莱恩	2015.4	70.6 (92.69T)	2017.9	17414	2.2	CO: 0.54%	74.7KPa	8
第六炉	RK-10-5	大连瑞克	2017.9	72.1 (99.8T)	2019.4	13761	1.7	CO: 0.40%	95KPa	9
第七炉	B205-1 (ShiftGuard 200)	科莱恩	2019.4	70.1+4 (85.68+4.84T)	2021.3	16880	2	CO: 0.58%	95KPa	0
第八炉	SCST-222	四川蜀泰	2021.3	72.1 (99.8T)	目前在使用	-	-	-	-	0

3 问题分析

2003年装置投产时,因高变后废热锅炉103C换热能力不足,导致新低变催化剂入口温度高,到达218℃。第一炉催化剂运行12个月后微量超标。当时我司技术人员一致认为,低变催化剂寿命低的原因是因入口温度无法降低,低变催化剂的低温活性未得到有效利用。为此,我司对103C1/C2进行了改造增加了叶式密封,改造后低变的入口温度可以控制在198℃。但低变催化剂的寿命没有明显提高。因此,可以判定温度不是导致低变催化剂活性快速衰减的原因。

我司化肥一期30万吨合成氨低变催化剂的装填量为68m³,化肥二期45万吨装置低变催化剂装填量为70.1m³。我司技术人员认为总包项目,总包方为节约投资,低变炉选型偏紧,低变炉空速过大。为此,2013年我们委托成达设计,计划更新低变炉,将新的炉子扩容到100m³。但因基础需要较长的施工周期,最终放弃了该放案。2018年我司再次委托成达公司设计了轴径向低变炉,但因其他原因未实施。

2021和2015年先后两炉科莱恩的催化剂均未达到预期寿命,科莱恩对卸出的废催化剂进行了失活原因分析,发现废剂中的硫含量高,并且同时有氯中毒的表现。

柯莱恩提出了在氧化锌脱硫单元装填精脱硫剂,脱硫精度可到和10PPb以下;同时在低变炉上部装填4m³铜基脱氯保护剂。因受设备限制,在不进行流程改造的情况下,唯一可行方案是在氧化锌脱硫槽中置换部分精脱硫剂、在低变炉中催化剂上方装填脱氯保护剂。2019年4月份装置检修时,在氧化锌脱硫槽中置换了20m³科莱恩化工的Actisorb S6 RS型预还原精脱硫剂,在低变炉中催化剂上方装填了4m³科莱恩化工的ShiftGuard 200型脱氯保护剂。

2019年4月更换后,2020年3月催化剂出口微量再次超标,运行时间不足11个月,实践证明该方案不能解决问题。

笔者认为在低变炉上部装填脱氯保护剂的思路是正确的,但是4m³的保护剂高度仅5cm,空速太高,停留时间不足,氯离子来不及被保护剂固定就下移到催化剂床层,起不到保护作用。精脱硫剂出口硫分析虽然未到达10PPb以下,但都在20PPb以内,应该足以满足低变催化剂的脱毒要求。2021年2月更换催化剂后,对废剂再次进行了分析结果见表2,废剂中仍有非常高的硫。

表2 废旧催化剂中毒物分析数据

序号	检测项目	单位	检测结果		
			上部	中部	下部

1	氯	Mg/kg	189	384	191
2	钠	Mg/kg	613	116	138
3	硫	%		0.081	0.018
4	碳	%	3.96	2.56	2.51
5	抗压碎力(径向)	N/cm	59.2	68.8	68.6

笔者一直怀疑,硫和氯不是来自于工艺蒸汽。同时笔者对工艺蒸汽进行了分析,未发现氯离子。通过上述排查,笔者怀疑毒物来自工艺空气。如果毒物来自工艺空气,那么即便在一段炉前的脱硫单元达到足够的脱除精度,仍然不能避免低变催化剂中毒。

我司装置距离大海不足300米,是全国距离海边最近的合成氨厂,海雾中会夹杂一定的氯化物。笔者查阅相关资料,目前,有关单位和环境监测部门对沿海大气中Cl-和TSP浓度进行了长期监测结果,由于沿海地区空气中湿度大,含盐分高,包括尘沙的含量会随海陆风、大小海浪、海洋性季风而变化。

2012年后低变催化剂的使用情况开始变得更差,分析可能的原因是周边新建了两座火电厂,燃煤锅炉排放的烟气中含有微量的硫化物,污染了环境空气。

为了验证上述推测,笔者和分析化验中心开展了联合攻关,通过反复多次试验,截止发稿时检测数据如下表3所示。

表3 装置区环境大气中Cl-、S浓度检测结果

项目	Cl- (mg/m ³)	S (mg/m ³)
单次结果	2.2~294.7	0.2~0.035
日均最高值	140.1	0.32
月均最高值	37.2	0.29

4 下一步的技改方向

我装置设计原料天然气中硫含量30PPM,设计脱硫槽每12个月更换一次脱硫剂,投产以来原料天气实际硫含量远低于设计值,约为设计中的百分之一。运行18年以来仅对其一中炉脱硫剂进行过更换,一炉脱硫剂常年闲置。

笔者建议将通过改造将其中一炉脱硫剂调整到低变炉前,并且在脱硫槽中装填一定量的脱氯剂,实现在低变炉前对工艺气进行二次净化,从而达到避免低变催化剂中毒,延长使用寿命的目的。类似的改造在锦西化肥厂中已有成功经验。该方案充分利用现有设备,投资少,改造所需时间短,是目前条件下的最佳方案。改造后的流程见图1所示。

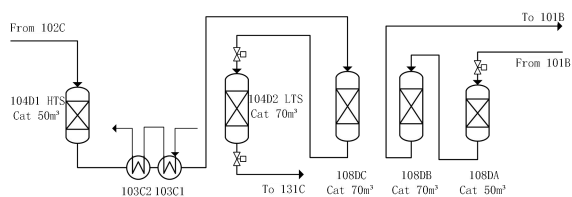


图 1 改造流程示意图

参考文献:

- [1] 张晓晖.低变催化剂中毒原因分析与对策[J].化肥设计,2014(52):50-54.
- [2] 张永义等.某核电厂附近大气中氯离子、总悬浮物的监测[J].辐射防护通讯 1999(111)25-28.