

# 180Kt/a 合成氨变换工序的全低变改造

徐向东

(山西兰花科创化肥有限公司)

**摘要:** 山西兰花煤化工有限责任公司是一个年产 180kt 合成氨、300kt 尿素的中型化工企业。自建厂以来变换一直采用中低低变换工艺。中温变换蒸汽消耗达 900kg/tNH<sub>3</sub>, 系统阻力为 0.45MPa。该中温变换工艺的高能耗和高阻力已不能适应生产的要求, 严重制约着公司效益的发挥, 2009 年 7 月公司决定对变换工艺进行改造。

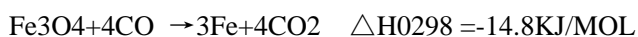
**关键词:** 工艺改造; 全低变; 合成氨; 变换

山西兰花煤化工有限责任公司, 原变换系统为中低低加压、深度变换, 操作压力为 3.6MPa, 变换出口指标 CO≤0.35% (干气百分含量)。装置运行几年后, 蒸汽耗量大, 系统阻力高, 再者因操作温度高导致设备运行条件十分苛刻, 频繁出现设备损坏现象, 严重制约了系统生产。从节能降耗、增产增效的角度考虑, 经多方考察论证, 决定将现有变换工艺改造为全低变流程, 同时为以后的双甲流程改造创造条件。

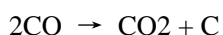
## 1 中低低流程的缺点

### 1.1 蒸汽消耗大

当汽气比低于 0.3 时, 在较高的温度下中变催化剂会被还原成 Fe, 即



而且在汽气比不足的情况下还会发生析碳和费一托反应:



以上反应带来的不利因素有降低变换率、影响下一步低变催化剂活性、降低中变催化剂强度以及增加阻力降等等。因此要确保系统长周期稳定运行就必须添加大量的蒸汽, 国内大多数厂家都控制在 0.4~0.5 之间, 即使如此, 也很难确保中变催化剂的使用寿命。

### 1.2 正常操作中容易粉化

中低低流程要求原料气中必须有一定量的 H<sub>2</sub>S, 多数厂家控制在 80~100mg/NM<sub>3</sub>, 当气体中有硫时, 过度还原生成的 Fe 就会发生以下反应



由于此反应的平衡 H<sub>2</sub>S 极低, 故发生率很高, 在 H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub>S 含量波动的情况下, 在平衡线上下波动, 催化剂反复在 FeS 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 之间进行相变, 尽管催化剂活性还可以 (介于 FeS 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 之间), 但会使催化剂的强度受到严重影响, 催化剂粉化严重、床层阻力快速增加, 甚至使破碎的粉尘带入低变炉内, 造成低变催化剂的失活。

### 1.3 运行温度高

中变催化剂的起活温度很高，大多数催化剂的起活温度都在 300℃以上，因此系统必需在高温下运行，长时间高温运行极易造成设备损坏，尤其是在停、开车过程中，很容易发生因温差过大而造成设备损坏的现象。另外由于气体温度较高，由理想气体状态方程：

$$PV=NRT$$

P——气体压力，Pa

V——气体体积，m<sup>3</sup>

N——气体的摩尔量，mol

R——常数

T——气体的温度，K

可以看出，在系统压力及气体的摩尔流量不发生变化情况下，当气体温度增大时，其体积必然增大，这也是中温变换流程阻力较大的主要原因。

#### 1.4 稳定性差

由于系统在运行中存在的太多的副反应，因此中变催化剂很难长周期稳定运行，特别是到了后期，触媒活性下降严重，消耗及阻力都非常之大，很多时候都是被迫停车更换催化剂，很难形成一个稳定的运行周期。

### 2 全低变改造的优势

#### 2.1 系统阻力小，设备能力提高

2.1.1 催化剂转化率高，用量较中变催化剂减少约 25%~35%，较大程度上降低了床层阻力。

2.1.2 全低变工艺较中低低工艺，总体反应温度下降约 150~200℃，按理想气体状态方程推算，气体体积可减小 26%左右，能够大程度的发挥设备及催化剂的能力。

2.1.3 采取全低变工艺后，能耗可大幅下降，总汽气比与中低低工艺相比较下降 0.15~0.2，从而降低了系统阻力。

#### 2.2 热量的平衡、回收以及设备能力要求下降

中低低工艺的换热设备其换热要求较高，如改造全低变能够有效扩产 40%以上，因此全低变工艺改造是生产厂家已有设备基础上扩产、增效的有效途径，而且基本上不会增加系统的阻力。

#### 2.3 有机硫转化率高

由于 Co-Mo 系催化剂有较强的有机硫水解加氢性能，全低变工艺对有机硫的转化可达到 95%以上，出口有机硫一般可控制在 4mg/NM<sup>3</sup> 以内，而中变工艺其有机硫转化率仅有 80%~90%。

2.4 改造时间短，技改投资少，对于现有的中低低及中申低等流程来说，改造非常简单，而其效果明显。

2.5 开、停车时间短，操作简单，员工短期培训即可上岗操作。

### 3 改造中的重点问题

3.1 因本次改造分为两步走，故前期的改造一定要充分考虑后续双甲流程的改造，避免出现重复修改的状况

- 3.2 因变换气脱硫工段能力有限，故变换出口 H<sub>2</sub>S 含量尽可能不高于 150mg/Nm<sup>3</sup>。
- 3.3 第一步改造完成后，变换系统蒸汽加入量不能过大，要对变换系统内的热平衡重新计算，并制定出相应的工艺操作条件，确保系统的热平衡。
- 3.4 现有设备要充分利用，尽可能降低改造费用；现场布置要充分考虑安装和日后的检修，降低安装和检修难度。
- 3.5 改造中要考虑系统对材质的要求，尽可能减小系统腐蚀；变换系统阻力最高不能大于 0.25MPa。
- 3.6 在达到要求的条件下，尽可能降低第一变换炉（原中变炉）的热点温度。
- 3.7 根据设备的原设计温度，改造后原第一低变炉上段热点温度不高于 280℃，下段热点温度不高于 240℃，原第二低变炉热点不高于 215℃。
- 3.8 因全低变与中低低变换工艺的开、停车理念完全不同，且操作程序也有着很大的变化，故在改造过程中要充分考虑装置在急停、急开、原始开车的升温、硫化以及正常开车过程中的热源问题，增设必要设备的同时要对本系统内的一些管道、放空以及阀门进行必要的改造，以确保达到预期的改造目标。

## 4 具体改造方案

### 4.1 中温变换炉

原中变炉设置两段催化剂床层，段间设有蒸发填料段，对一段反应后的变换气增湿降温。现将原中温变换催化剂一段更换为 LYB-AG 保护剂 18m<sup>3</sup>、LYB-A (QCS-04) 低变催化剂 4m<sup>3</sup>。二段更换为 LYB-A (QCS-04) 低变催化剂 34m<sup>3</sup>。原 φ 50 不锈钢鲍尔环如果腐蚀严重，可更换为 25×25×1.0 的不锈钢鲍尔环。

段间喷水流程热回收效率高，简单易行，将段间高位热能直接转化为蒸汽用于本系统，增加了汽气比。并可通过调节喷水量，控制中变炉二段催化剂床层的反应温度。

生产实践证明中低低工艺的节能设计以中变段间喷水最为节能，段间煤气冷激的工艺最次。本次改造增加一条 DN100 的过热蒸汽添加管线，与变换炉段间喷水增湿相结合，调节二段床层温度更加灵活。

### 4.2 干式除油器

采用全低温工艺后，必须加强半水煤气的气质净化。入系统的气体经机械除油再经干式过滤器吸附把关后方能进入下一设备。针对现有流程和场地情况决定，新增一台吸附式干式除油器串联在焦炭过滤器后，以便于更好的保护低变催化剂。

### 4.3 蒸汽分两路添加于蒸汽混合器和中变炉段间喷水增湿段

将原中变炉段间 DN80 的过热蒸汽管线改为 DN100 (4.1 中已有描述)，原蒸汽管线保持不变，只将其自调阀门的口径进行缩小。

中变炉段间增加一条 DN100 的过热蒸汽添加管线(在此基础上做动力学与热力学核算)，有效地降低了煤气换热器及前段管道、变换炉一段的系统阻力(较蒸汽单路添加于蒸汽混合器降低阻力 10kPa 以上)。

由于变换气脱硫工段能力的限制，设计蒸汽分路添加中变炉段间还有一个重要的考虑：

较大幅度降低变换入口 H<sub>2</sub>S 的要求，通过在原中变炉上段的低汽气比条件下有机硫加氢转化来满足下段湿气状态下的 H<sub>2</sub>S 指标要求。变换入口的 H<sub>2</sub>S 指标要求可降至 100mg/Nm<sup>3</sup> 以下。

#### 4.4 增加中变炉内催化剂两条硫化升温管线

一条为跨甲烷化加热器的 DN350 硫化副线，一条为跨煤气换热器的 DN350 硫化副线。该两条副线串联在一起并各自有阀门控制，即在系统开车时保护甲烷化加热器避免干烧，又可以起到甩开两个换热器的效果。

#### 4.5 增加一条到淬冷过滤器 I 的蒸汽添加管线

从装置内的过热蒸汽总管上接出一根 DN50 到淬冷过滤器 I 的蒸汽添加管线，作为以后满足第二步改造要求，提高系统出口 CO 指标时负荷后移的调节手段。考虑到不再增加淬冷过滤器 I 的设备管口改造，此蒸汽管线接至淬冷过滤器 I 的顶部气体管道侧面即可。

4.6 考虑到如变换工段的半水煤气温度较高，又在变换前增设了两台循环水冷却器（采用原系统内部的旧设备），以确保气体中油水更好的分离。

#### 4.7 改造后工艺流程简述

由压缩机四段来的半水煤气压力约为 3.6MPa、温度约为 40℃，经焦炭过滤器和干式除油器（新增设备）滤掉气体中夹带的油份、水、粉尘等物质，H<sub>2</sub>S 浓度控制在不低于 80mg/Nm<sup>3</sup>，O<sub>2</sub> 含量≤0.3%。进入煤气预热器与第二低变炉出口变换气换热后约为 176℃，经过蒸汽混合器添加少量蒸汽约 9.4t/h，混合气约温度 200℃，进入煤气换热器与来自中变炉出口的变换气换热至 230℃，进入中变炉一段。该段进行加氢脱氧、脱有机硫和部分变换反应。半水煤气经过一段催化剂床层，热点温度 320℃，出口 CO 为 19.1%（湿基），CO 转化率约 25%，进入段间蒸发填料段与管网来的 4.6MPa、420℃过热蒸汽混合并喷水增湿降温，温度控制在 240℃，进入中变炉二段。二段出口变换气中 CO 为 5.6%（湿基）左右，CO 总转化率约 73%，热点温度 355℃。蒸汽添加量 11.6 t/h，喷水量 6.73t/h（水温按照 143℃预设），汽气比 0.293。

气体出中变炉二段后经甲烷化换热器降温至 343℃，进入煤气换热器换热至 323℃，经过淬冷过滤器 a 喷水增湿降温至 230℃，喷水量 7.47t/h，汽气比 0.231。进入第一低变炉一段（旧催化剂），热点温度 266℃。出口 CO 2.1%（湿基），总转化率到 89.2%。淬冷过滤器 a 的顶部入口气体管道上要求配置 DN50 蒸汽接管。

气体出第一低变炉一段后进入淬冷过滤器 b（增湿降温至 220℃进入第一低变炉二段，喷水量 4.06t/h，汽气比 0.207，热点 233℃，出口 CO 0.86%（湿基），总转化率 95.5%。

出第一低变炉二段气体经过锅炉给水换热器降温至 195℃，进入第二低变炉，汽气比 0.19。热点温度 203℃，出口 CO ≤0.22%（湿基），总转化率 98.9%。出第二低变炉气体去煤气预热器换热至 148℃，此时析出冷凝水约 3.55t/h。然后去锅炉给水换热器预热锅炉给水，变换气降温至 125℃，锅炉给水由 100℃升温至 125℃，再经变换分离器 a 分离掉气相夹带冷凝液约 6.85t/h。变换气进入脱盐水预热器降温至 80℃，脱盐水由 30℃升高至 77℃，进入变换分离器 b 分离出冷凝液 5.16t/h；然后进行变换气水冷器降温到 35℃，需要循环冷却水

约 320m<sup>3</sup>/h、进变换分离器 c 分离出冷凝液 1.09/h，最终冷却至常温的变换气送至下一系统。

## 5 改造后的效果

2009 年 8 月改造完成后，系统开车一次性成功，降温、降耗、降阻效果明显，具体运行数据如下：

蒸汽消耗：较中低低流程，改造后每小时可减少蒸汽 10t 左右，每吨过热蒸汽按 60 元计，则每年就蒸汽来讲即可节省资金 432 万元（按 300 天/年计）。

系统阻力：改造前变换系统阻力为 0.45MPa，改造后系统阻力降至 0.21MPa 左右，而且系统负荷较改造前增加了 10%，极大地降低了系统的动力消耗。

停、开车：在停、开车过程中感觉到，与中低低流程相比较，全低变流程开车非常简单，而且不容易发生超温和垮温现象。

炉温控制：全低变流程的需控制好蒸汽加入量即可，热点温度较原中变降低了 100℃，这给系统内设备的长周期稳定运行创造了条件。

指标控制：总汽气比在 0.6 左右时，变换系统出口 CO 指标在 0.27~0.31%之间，由平衡数据表（表一）中可以看出系统变换活性非常好。

表一 未脱碳时不同温度和汽/气比条件下 CO 平衡含量

R \ T °C	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
180	0.20	0.15	0.12	0.10	0.09
190	0.25	0.19	0.15	0.13	0.11
200	0.31	0.23	0.19	0.16	0.13
210	0.38	0.29	0.23	0.19	0.16
220	0.46	0.35	0.28	0.23	0.20

## 6 改造后出现的问题

6.1 因变换前有常压脱硫系统，虽专门针对全低变改造增设了提硫副线，但是在系统大幅度加减量的情况下，变换入口 H<sub>2</sub>S 的含量还是很难控制，为防止低变催化剂反硫化，在加减量过程中一定要严格控制蒸汽的加入量以及入炉气体中的 H<sub>2</sub>S 浓度。

6.2 改造完成系统达到满量生产时，因一味想降低第一低变炉下段的温度，从而在段间加入了大量的喷水，最高时达到 11t/h，超出了设计值，导致床层阻力上升，最高达 70KPa，究其原因应该是大量喷水造成床层局部温度偏低，低于露点温度后引起触媒轻微结块，自减下喷水量后运行已接近两个月，阻力稳定在 60KPa 左右，因此在以后的改造中还要对段间的喷水进行改造，以更好的确保催化剂长周期稳定运行。

总之，本次改造是较为成功的改造，完全符合了改造前所提出的要求，这也充分体现出了全低变变换工艺的优势所在。