

LS系列催化剂在茂名石化硫磺回收装置的应用

许楚荣

(中国石化茂名分公司, 广东茂名, 525011)

摘要 针对中国石化茂名分公司 60 kt/a 硫磺装置的工艺设计特点, 中国石化齐鲁分公司研究院根据自主开发的 LS 系列催化剂的性能, 制定了相应的催化剂装填方案。工业应用结果表明, LS 系列硫磺回收及尾气加氢催化剂两级 Claus 总硫转化率 96% 以上, 总硫回收率达 99.9% 左右, 净化烟气 SO_2 排放浓度均小于 800 mg/m^3 , 硫磺质量都达到国家优质标准。

关键词 LS 系列催化剂 硫磺回收 克劳斯 应用

中图分类号: TQ426.95 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2010)02-0096-04

中国石化茂名分公司是目前国内以加工进口高硫原油为主的大型炼化一体化企业, 其含硫酸性气处理采用克劳斯硫回收工艺, 目前有 2 套 60 kt/a 和 1 套 100 kt/a 年硫磺回收装置。其中, 60 kt/a 硫磺回收装置采用意大利 KTI 公司开发的两级 Claus+RAR 工艺, 一、二级转化器入口气体再热采用装置自产中压蒸汽加热, 尾气加氢反应器采用气气换热及电加热器辅助加热, 酸性气有胺再生酸性气和汽提酸性气两种, 胺酸性气来自溶剂再生和尾气处理装置, 汽提酸性气来自汽提装置和催化裂化装置。2009 年 3 月 I 套 60 kt/a 硫磺回收装置进行大修, 利用大修的机会对已经到了使用末期的一级转化器及尾气加氢反应器的催化剂进行了更换, 首次采用中国石化齐鲁分公司研究院开发的 LS 系列硫磺回收及尾气加氢催化剂, 二级转化器仍使用原催化剂。装置运行 1a 来, 单程总硫回收率高, 尾气总硫排放低, 取得了良好的工业应用效果。

1 装置简介

1.1 工艺原理

制硫装置的生产是根据克劳斯工艺原理, 即来自上游装置的酸性气进入制硫装置的酸气燃烧炉, 在一定配风量的情况下, 酸性气中的 H_2S 燃烧生成 SO_2 和单质硫, 其中酸气燃烧炉的配风量按 1/3 的 H_2S 完全燃烧生成 SO_2 和其中的烃完全燃烧生成 CO_2 。其工艺流程如图 1 所示。

1.2 主要工艺设计特点

装置采用意大利 KTI 公司的专利技术, 通过 Claus 和 RAR(还原、吸收、循环)工艺, 回收酸性气中的硫生产硫磺。采用 DCS 系统进行控制, 配备自动保护作用的紧急停车系统(ESD)。两套装置分别于 1999 年 12 月和 2000 年 1 月一次投料生产正常。特点如下:

(1) 装置总收率达到 99.8% 以上, 实际排放指标优于国家标准 (SO_2 浓度小于 960 mg/m^3);

(2) 燃烧炉采用双区燃烧的烧氨工艺;

(3) 燃烧炉点火系统配备独立的辅燃烧器点火控制及监测系统和现场操作站。强调现场操作站操作为主, 远程中控室监测为主的操作方法;

(4) Claus 部分采用两级 Claus 反应、三级硫冷凝和一个捕集器的常规 Claus 工艺, 一、二级硫冷凝器带捕集功能, 各级硫凝器分体设置, 装置全流程压降低;

(5) 一、二级 Claus 反应器入口采用自产中压蒸汽加热, 加氢反应器入口用气气换热器和电加热器加热, 充分利用装置自身的热能;

(6) 硫坑采用气抽、鼓泡器和液硫循环的脱气系统;

(7) 装置排烟前增设 1 台热管省煤器, 通过

收稿日期: 2010-05-20

作者简介: 许楚荣(1969-), 男, 2005 年 7 月中国石油大学函授本科毕业。现任中国石化茂名石化分公司炼油分部生产管理处副处长。电话: 0668-2243221。

中压锅炉水与烟气换热,提高中压锅炉水进汽包的温度,提高中压蒸汽产汽量,同时使排烟温度从原来的 300℃降低至 200℃,烟气的热量得到了有效的回收。

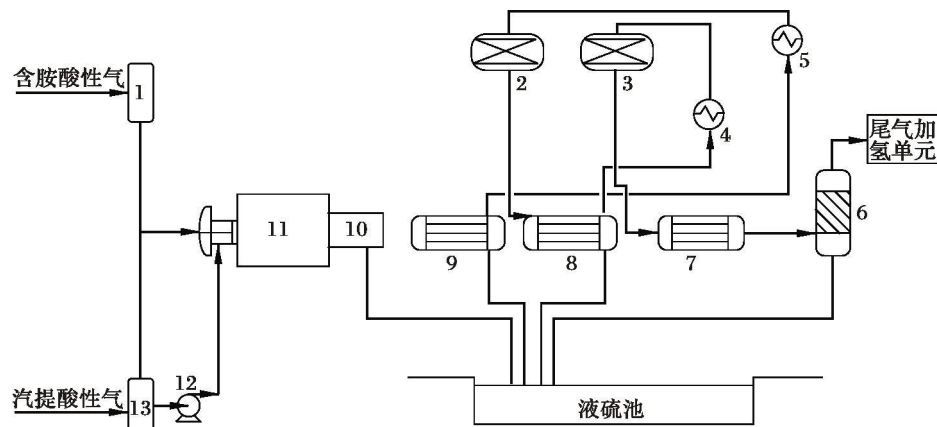


图 1 茂名分公司 60 kt/a 硫磺回收装置制硫单元工艺流程示意

1, 13—脱水罐; 2—一级转化器; 3—二级转化器; 4 5—蒸汽加热器; 7, 8, 9—三级冷凝冷却器; 10—余热锅炉; 11—酸性气燃烧炉; 12—风机

2 催化剂装填情况

2009年 3月在装置大修时进行了一级转化器催化剂更换,催化剂为中国石化齐鲁分公司研究院开发的 LS- 981多功能硫磺回收催化剂、LS- 971硫回收催化剂和 LS- 951T 尾气加氢催化剂。根据中国石化茂名分公司 60 kt/a 硫磺装置工艺设计特点,对催化剂进行装填:在一级转化器(简称一转)上部装填 200 mm LS- 981 催化剂,共计 8 t;下部装填 600mm LS- 971催化剂,共计 21 t;二级转化器(简称二转)没有更换催化剂,仍使用 2005 年 9 月份更换的 CT6- 4B 催化剂;尾气加氢反应器使用 LS- 951T 催化剂,催化剂物化性质见表 1。

表 1 催化剂的物化指标

项目	LS- 981	LS- 971	LS- 951T
外观	土黄色条形	白色球状	蓝色三叶草条
比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	≥ 200	≥ 260	≥ 300
堆密度 / $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.9~1.0	0.65~0.72	0.60~0.65
平均压碎强度 / $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$	≥ 200	$\geq 140\text{N} / \text{颗}$	≥ 200
磨损率, %	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
组成	氧化钛 + 氧化铝 + 助剂	氧化铝 + 助剂	氧化铝 + 助剂 + CqMo 活性组分

3 催化剂应用效果考察

3.1 硫磺回收单元运行情况

2009年 1套硫磺回收装置 (60 kt/a) 平均的

酸气处理量为 $6\,542\text{ m}^3/\text{h}$ 基本接近装置的满负荷(设计的满负荷酸气量为 $6\,800\text{ m}^3/\text{h}$),其中胺酸性气 $5\,667\text{ m}^3/\text{h}$ (含尾气酸性气),汽提酸性气流量(2009年平均值)为 $875\text{ m}^3/\text{h}$ 两种酸性气组成见表 2。

表 2 2009年 8月酸性气组成 %

酸性气	组成(%)			
	H_2S	CO_2	空气(氮气)	烃
胺酸性气	90.38	2.87	6.74	0.00
汽提酸性气	74.00	18.10	7.90	0.00

I套硫磺装置开工正常 5 个月后,2009年 8 月装置正常运行的工况下,对制硫单元运行数据进行标定,结果见表 3。

表 3 60 kt/a 硫磺装置克劳斯单元运行数据 (2009年)

标定时间	08- 17		08- 18		08- 19	
	一转	二转	一转	二转	一转	二转
酸性气流量 / $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	6 846	7 006	6 915			
酸性气中 H_2S (%), %	89.19	88.45	91.79			
空气流量 / $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	16 640	16 485	16 326			
入口温度 / $^{\circ}\text{C}$	208	213	208	213	207	213
床层温度 / $^{\circ}\text{C}$	300	229	299	230	298	229
床层温升 / $^{\circ}\text{C}$	92	16	91	17	91	16
气体组成(%), %	入口	出口	入口	出口	入口	出口
H_2S	2.10	0.59	1.86	0.66	2.11	0.38
SO_2	0.42	0.17	0.13	0.02	0.12	0.02
COS	0.62	0	0.08	0	0.20	0
CO_2	1.01	1.48	1.66	1.78	1.52	1.87
有机硫水解率, %	100	—	—			
总硫转化率, %	96.5		96.8		96.3	

从表 3 数据可以看出, 考察期间酸性气量较大, 达到了满负荷生产, 总硫转化率达到 96% 以上, 一转有机硫水解率达到 100%。

3.2 尾气处理单元运行情况

2009 年 8 月 60 kt/a 硫磺装置尾气加氢单元的运行参数见表 4。

表 4 60 kt/a 硫磺装置尾气处理单元运行参数 (2009 年)			
时间	08- 17	08- 18	08- 19
入口压力 /kPa	15. 1	15. 3	14. 9
出口压力 /kPa	3. 2	3. 4	3. 0
反应器温度分布 /℃			
入口	278	280	281
上部	305	307	308
中部	306	308	309
下部	307	308	308
加氢反应器入 / 出口气体组成 (φ), %			
H ₂ S	0. 35/1. 26	0. 32/1. 20	0. 34/1. 13
SO ₂	0. 097/0	0. 094/0	0. 06/0
COS	0. 001/0	0/0	0/0
CS ₂	0/0	0. 001/0	0/0
总硫回收率, %	99. 89	99. 90	99. 91

从表 4 可以看出: 尾气单元压降为 12 kPa 左右, 与设计值上限 (总压降不大于 60 kPa, 尾气单元压降不大于 30 kPa) 相比还有较大余量, 说明催化剂在使用过程中没导致装置产生明显的压降。在加氢反应器入口温度为 275~ 285 ℃ 时, 反应器床层的温升为 20~ 30 ℃, 加氢反应器出口使用常规的色谱仪未检测到非 H₂S 的含硫化合物, 说明 LS- 951T 催化剂具有很好的加氢和水解性能。从加氢反应器出口 H₂S 的含量可以看出, 经 LS- 951T 催化剂加氢后反应器出口 H₂S 含量明显高于反应器入口含硫化合物加氢后的理论 H₂S 含量, 说明 LS- 951T 催化剂将单质硫加氢转化为 H₂S。

从反应器进出口的 COS 和 CS₂ 的分析结果可以看出, 进口的有机硫的含量较少甚至没有, 出口为零, 说明使用的 Claus 催化剂和尾气加氢催化剂都具有良好的水解效果, 能有效地把过程气

中的有机硫水解或加氢为 H₂S。

标定期间, 装置总硫回收率在 99. 9% 左右, 说明 LS 系列硫磺回收及尾气加氢催化剂总硫回收率高, 完全满足引进装置催化剂国产化的要求。

3.3 烟气排放检测结果

表 5 为 2009 年 4 至 12 月 60 kt/a 硫磺回收装置烟气每月检测结果的平均值。

表 5 净化烟气检测结果		
时间	SO ₂ 排放量 /kg· h ⁻¹	SO ₂ 排放浓度 /mg· m ⁻³
2009- 04	14. 77	586
2009- 05	22. 21	749
2009- 06	20. 94	738
2009- 07	12. 02	521
2009- 08	24. 37	768
2009- 09	20. 16	799
2009- 10	16. 25	615
2009- 11	19. 58	751
2009- 12	8. 57	351

从表 5 结果可以看出, 使用 LS 系列硫磺回收及尾气加氢催化剂以来, 净化烟气 SO₂ 排放浓度均小于 800 mg/m³, 满足了 SO₂ 排放浓度小于 960 mg/m³ 的国家环保标准要求。

3.4 产品质量

硫磺质量分析结果见表 6。硫磺质量都达到国家优质标准 (GB2449—92)。

表 6 硫磺产品质量分析结果						
纯度, %	水分 (w), %	酸度 (w), %	铁 (w), %	有机物 (w), %	砷 (w), %	级别
99. 96	0. 046	0. 001	0. 000 87	0. 022	0. 000 01	优

4 结论

使用 LS 系列硫磺回收及尾气加氢催化剂两级 Claus 总硫转化率达到 96% 以上, 总硫回收率达到 99. 9% 左右, 净化烟气 SO₂ 排放浓度小于 960 mg/m³ 的国家环保标准要求, 硫磺质量都达到国家优质标准 (GB2449—92)。说明 LS 系列硫磺回收及尾气加氢催化剂完全满足引进装置催化剂国产化的要求。

APPLICATION OF LS SERIES CATALYST ON SULFUR RECOVERY

PLANT IN MAOMING PETROCHEMICAL CORPORATION

Xu Churong

(SINOPEC Maoming Branch Company, Maoming, Guangdong, 525011)

Abstract Aimed at process design characteristic of 60kt/a sulfur recovery plant in Maoming branch company, research institute of Qilu branch company established corresponding catalyst filling scheme basing on property features of self-developed LS series catalyst. Industrial application result showed two-stage Claus total sulfur conversion yield of LS series sulfur recovery & off-gas hydrogenation catalysts exceeded 96%, total sulfur recovery yield was 99.9%, SO_2 emission concentration of purified flue was below 800 mg/m^3 , and sulfur quality met national high-quality standard.

Key words LS series catalyst, sulfur recovery, Claus application

(上接第 90页)

SYNTHESIS OF SUPER HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYACRYLAMIDE

Zhang Yong Guo Weidong Yu Yongling Liang Bin Bao Chunwei

(Research Institute of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo, Shandong 255400)

Abstract Super high molecular weight polyacrylamide was prepared from acrylamide (AM) monomer by aqueous solution polymerization in presence of complex initiating system. The effects of several factors involving pH value of polymerization system, monomer concentration and temperature on molecular weight of polyacrylamide were investigated. And on basis of the discussion, optimal reaction process parameters were determined.

Key words polyacrylamide, super high molecular weight, synthesis

(上接第 95页)

Abstract Application of ultrasonic pulse electric desalt assembling technology in processing of Tahe medium crude oil in Luoyang Branch Company was described. For the high desalt difficulty of Tahe medium crude oil, ultrasonic pulse electric desalt assembling technology (energy consumption of ultrasonic device less than 1 kW/h) can replace entirely demulsifying agents, and salt content after desalting reaches the desired value of 3 mg/L , average oil content of saliferous sewage discharged by electric desalt technology reduces to 48 mg/L . Ultrasonic facility possesses advanced control system, feasible application, and stabilizing electric desalt operation.

Key words ultrasonic, electric desalt, pulse, demulsification, salt content, oil content

一种用于酸性气处理的溶剂 Sulfino-X

Sulfino-X 是一种新发明的酸性气处理溶剂,用于脱除 H_2S 、 CO_2 、硫醇、COS 及有机硫化物。该溶剂可用于新设计装置或现有改造装置,其目的是增加装置处理量,减少能耗、化学品消耗和废物处理,达到严格的 H_2S 、 CO_2 和 COS 排放要求。在溶剂循环率 100%、贫溶剂温度 45°C 条件下,脱后气体中 H_2S 含量小于 1×10^{-6} 、总硫小于 16×10^{-6} 、 CO_2 小于 250×10^{-6} 。

(殷树青 译自《Sulfur》, 2010, (326): 53~57)