

LSH-02低温克劳斯尾气加氢催化剂工业侧线试验

张绍光

(中国石化齐鲁分公司, 山东淄博, 255400)

摘要 通过新型载体制备工艺及活性组分的优化, 开发了一种在较低温度下加氢和水解活性良好的 LSH-02 克劳斯尾气加氢催化剂。中试放大和工业侧线试验结果表明: LSH-02 催化剂在入口温度为 220℃ 的条件下, 在加氢尾气中检测不到非硫化氢的含硫化合物, 其活性和稳定性良好。与常规尾气加氢催化剂相比, 其操作温度可以降低 60℃ 以上。

关键词 低温 硫磺尾气加氢 催化剂 开发

中图分类号: TQ426.96 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2010)01-0001-05

1 前言

原油劣质化、油品质量升级和环保排放标准的日益严格, 促使石化企业对硫回收装置越来越重视。不仅要关注硫磺回收率和尾气污染物排放浓度, 还要关注装置投资和运行成本。新建或改扩建硫回收装置, 普遍采用克劳斯 + 斯科特 (Claus+ SCOT) 工艺, SCOT 单元使用的加氢催化剂通常以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 以 CoMo 为活性组分, 催化剂使用温度较高, 加氢反应器的入口温度一般控制在 280℃ 以上。

目前, 较大规模的工业装置为保证加氢反应器入口温度, 均需设置在线加热炉或气-气换热器; 而加氢后的气体温度又较高, 反应器后还要设置废热锅炉, 经换热冷却后方可进入急冷塔。为简化加氢段再热操作, 减小下游冷却器热负荷, 节能降耗, 国内外正在致力于开发低温加氢催化剂, 并由此推动工艺设计创新。

中国石化齐鲁分公司在开发成功 LS 系列硫磺回收催化剂的基础上, 又开发了低温型 LSH-02 克劳斯尾气加氢催化剂。2008 年 3 月在中国石化齐鲁分公司胜利炼油厂 (简称胜炼) 第一硫磺回收装置 (10 kt/a) 尾气加氢单元建成了工业侧线试验装置, 在不同温度、不同空速的工况下考察了 LSH-02 催化剂对 Claus 反应尾气中含硫化物的加氢和水解活性, 并进行了 1200 h 的活性稳定性试验。工业侧线试验结果表明: LSH-02 催化剂具有良好的低温活性, 在入口温度 220℃

的条件下, 加氢后尾气中使用常规色谱仪检测不到非硫化氢的含硫化合物, 可满足工业装置的使用要求。

该催化剂的开发成功, 可使新建硫磺回收装置简化工艺流程, 加氢反应器前不需设置在线加热炉或气-气换热器, 可直接采用装置自产的中压蒸汽加热或采用电加热; 加氢反应器之后也不需设置废热锅炉, 加氢尾气可直接进入急冷塔。现有装置使用该剂, 则可减少焚烧炉燃料气的用量, 节能降耗。

据文献^[1]报道, Claus 尾气加氢反应温度每下降 40℃, 1 m³ 催化剂能耗费用降低 3500 欧元/a, 新建装置节省投资 18%, 还可延长催化剂的使用寿命。

本文重点介绍低温型 LSH-02 克劳斯尾气加氢催化剂工业侧线试验情况。

2 LSH-02 催化剂的中试放大与性能评价

根据 Claus 尾气加氢反应原理, 开发低温尾气加氢催化剂的关键, 是开发低温水解性能良好的催化剂载体, 优选在低温条件下易于还原的活性组分、匹配方式、负载方式及制备工艺^[2]。

在实验室系统考察研究的基础上, 通过新型

收稿日期: 2009-11-25

作者简介: 张绍光 (1961-), 男, 高级工程师。1987 年毕业于青岛化工学院, 现任中国石化齐鲁分公司副总经理。

载体的开发、制备工艺及活性组分的优化,确定了 LSH-02 催化剂的配方与制备工艺条件。即采用共沉淀法制备 $Al_2O_3-TiO_2$ 复合载体,以 $MnCo$ 作为活性组分,并添加适量助剂,浸渍法制备而成^[3-5]。其中试放大催化剂的物化性质指标列于表 1。

表 1 LSH-02 催化剂的物化性质

物化性质	指标
规格/mm	$\phi 3 \times 3 \sim 10$
侧压强度/ $N \cdot cm^{-1}$	≥ 200
比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	≥ 180
活性组分含量(w),%	
MnO_3	11.5 ± 0.5
CoO	2.0 ± 0.2
助剂	1.0 ± 0.1
外观	蓝灰色/三叶草条
磨损, %	≤ 0.5
孔容/ $mL \cdot g^{-1}$	≥ 0.35
堆密度/ $kg \cdot L^{-1}$	$0.75 \sim 0.80$

在实验室评价装置上,对中试放大的催化剂进行了活性评价。催化剂硫化条件:常压、体积空速 $1250 h^{-1}$ 、温度 $240^\circ C$ 、所用硫化气为 H_2 加 2.0% 含量(φ)的 H_2S 。待反应器出入口 H_2S 平衡后,结束硫化,切换为反应气。采用日本岛津 GC-14B 气相色谱仪在线分析反应器入口及出口气体中 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 的含量。

以 $SO_2 + 3H_2 = H_2S + 2H_2O$ 为指标反应,考察催化剂的 SO_2 加氢活性。反应气组成(φ)为: SO_2 0.7%、 H_2 4.0%,其余为氮气。

在常压及反应温度 $220 \sim 240^\circ C$ 的条件下,反应空速对 LSH-02 催化剂 SO_2 加氢活性的影响结果见图 1。

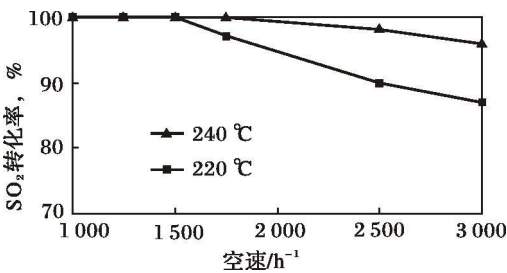


图 1 反应空速对 LSH-02 催化剂 SO_2 加氢活性的影响

率降低。在反应温度 $220^\circ C$ 、空速 $1500 h^{-1}$ 及反应温度 $240^\circ C$ 、空速 $1750 h^{-1}$ 的条件下, SO_2 加氢转化率均达 100%。说明 LSH-02 催化剂具有良好的低温 SO_2 加氢转化活性,且适宜的反应空速范围为 $1000 \sim 1750 h^{-1}$ 。

以 $CS_2 + 2H_2O = 2H_2S + CO_2$ 为指标反应,考察催化剂的有机硫水解活性。反应气组成(φ)为: CS_2 0.6%、 H_2O 30%、 H_2 4.0%,其余为氮气。

在常压及反应温度 $220 \sim 240^\circ C$ 的条件下,反应空速对 LSH-02 催化剂 CS_2 水解活性的影响结果见图 2。

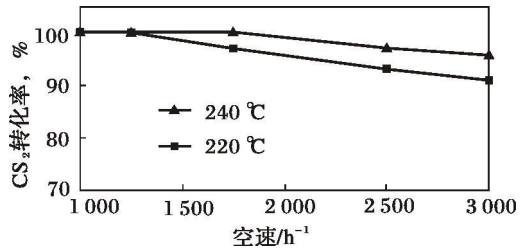


图 2 反应空速对 LSH-02 催化剂 CS_2 水解活性的影响

由图 2 可见,在常压及反应温度 $220 \sim 240^\circ C$ 条件下,随反应空速的加大, CS_2 水解率均降低。反应温度 $220^\circ C$ 、空速 $1250 h^{-1}$ 及反应温度 $240^\circ C$ 、空速 $1750 h^{-1}$ 条件下, CS_2 水解率可达 100%。说明 LSH-02 催化剂具有良好的低温 CS_2 水解活性,且适宜的空速范围为 $1000 \sim 1750 h^{-1}$ 。

3 LSH-02 催化剂的工业侧线试验

为了考察 LSH-02 催化剂应用性能,在胜炼第一硫磺回收装置尾气加氢单元建了工业侧线试验装置,其工艺流程如图 3 所示。

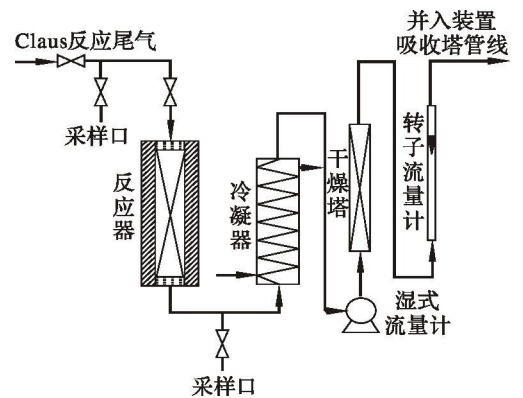


图 3 硫磺尾气加氢侧线试验工艺流程

由图 1 可见,随反应空速加大, SO_2 加氢转化

该反应器采用 SS316Ti 不锈钢, 总长为 1.0 m, 内径为 $\phi 76$ mm, 壁厚为 4 mm, 采用电加热炉加热, 等温段长度 0.45 m, 催化剂装量 800 mL ($\phi 3$ mm \times 3~8 mm 条)。反应器内部装有 1 支可上下移动的热电偶管, 用于测量床层不同位置温度。侧线试验装置与工业加氢反应器入口采样口相连接, 经工业装置正常配氢后的 Claus 尾气, 进入侧线试验加氢反应器; 催化剂采用原料气预硫化, 加氢后的尾气经冷凝塔冷凝, 由湿式流量计计量; 经干燥塔干燥后的尾气, 再由转子流量计计量, 最后与工业装置加氢后尾气合并, 一起进入工业吸收塔。

以实际的 Claus 尾气为原料气, 在工业侧线

试验装置上, 分别考察了反应温度、反应空速对 LSH - 02 催化剂加氢活性及水解活性的影响, 并进行了 1 200 h 的活性稳定性考察。

由于在所考察的条件范围内, 并且在加氢反应器出口使用常规的色谱仪未检测到非硫化氢的含硫化合物, 因此, 采用微量形态硫分析仪分析了加氢反应器出口残余的非硫化氢含硫化合物的总量。

3.1 反应温度对 LSH - 02 催化剂活性的影响

在反应空速 $1\ 200\ h^{-1}$ 、系统压力 0.011 MPa 的条件下, 考察了反应温度对 LSH - 02 催化剂加氢及水解活性的影响 (微量形态硫分析结果), 结果见表 2。

表 2 反应温度对 LSH - 02 催化剂活性的影响

反应温度 / $^{\circ}C$	220	230	250	260	280	300
反应器出口非硫化氢含硫化合物总量 / $mg \cdot m^{-3}$	126	90	61	49	38	≤ 1

由表 2 数据可以看出, 在反应温度为 220~300 $^{\circ}C$ 时, LSH - 02 催化剂表现出良好的低温活性, 加氢反应器出口非硫化氢的含硫化合物较低, 反应温度 230 $^{\circ}C$ 以上加氢反应器出口非硫化氢的总量小于 $100\ mg/m^3$ 。

因此, 可以看出 LSH - 02 催化剂的适宜反应温度为 230~300 $^{\circ}C$, 工业装置上 Claus 尾气加氢

反应器的床层温升一般为 20~40 $^{\circ}C$, 推荐工业加氢反应器的较佳入口温度控制在 220~280 $^{\circ}C$ 。

3.2 反应空速对催化剂活性的影响

在反应温度 250 $^{\circ}C$ 、系统压力 0.011 MPa 的条件下, 考察了反应空速对 LSH - 02 催化剂加氢和水解活性的影响 (微量形态硫分析结果), 结果见表 3。

表 3 反应空速对 LSH - 02 催化剂活性的影响

反应空速 / h^{-1}	800	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000
反应器出口非硫化氢含硫化合物总量 / $mg \cdot m^{-3}$	28	40	58	82	101	138

由表 3 可见, 在 250 $^{\circ}C$ 的反应温度下, 随反应空速的增加残余非硫化氢的含硫化合物总量增加。在空速 2 000 h^{-1} 以内, 非硫化氢含硫化合物总量小于 $100\ mg/m^3$; 反应空速 3 000 h^{-1} 时, 总量为 $138\ mg/m^3$ 。

说明 LSH - 02 催化剂具有良好的适应大空速反应的能力, 在酸性气气量大幅波动时, 催化剂的活性满足装置要求。

3.3 LSH - 02 催化剂活性稳定性考察

在反应温度为 230 $^{\circ}C$ 、空速为 $1\ 200\ h^{-1}$ 、系统压力为 0.011 MPa 的反应条件下, 进行了 LSH - 02 催化剂活性稳定性的考察。其中前 400 h 进行了工艺条件试验, 在 400~1 200 h 运转期间, 使用微量形态硫分析仪分析加氢后残余非硫化氢含硫化合物总量 (微量形态硫分析结果), 分析结果列于表 4。

表 4 LSH - 02 催化剂活性稳定性试验结果

运转时间 /h	400	500	600	700	800	900	1 000	1 100	1 200
反应器出口非硫化氢含硫化合物总量 / $mg \cdot m^{-3}$	105	86	75	90	81	89	93	118	97

由表 4 可见,在 1 200 h 运转期间,经 LSH - 02 低温型尾气加氢催化剂加氢后残余非硫化氢的含硫化合物含量较低,可满足工业装置的使用要求。

3.4 LSH - 02 催化剂运转前后物化性质比较

LSH - 02 催化剂工业侧线试验 1 200 h 后,对卸出的催化剂进行了物相组成的测定。新鲜样品及试验后样品的物相比较结果见图 4。

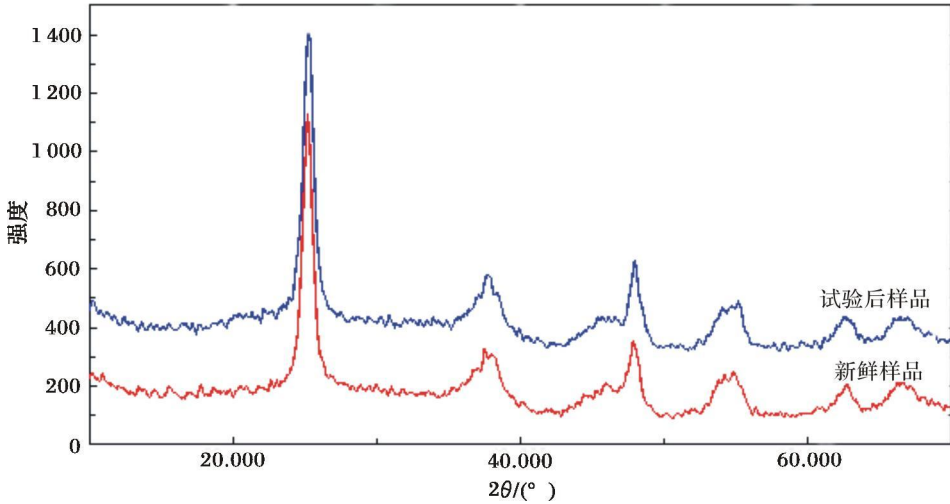


图 4 侧线试验前后 LSH - 02 催化剂的 XRD 谱图

由图 4 可见, LSH - 02 催化剂工业侧线试验运转 1 200 h 再生后,其物相组成基本没有变化。说明该催化剂具有良好的结构稳定性。

实验室评价装置上,在常压、空速 $1\ 250\ h^{-1}$ 、反应温度 $230\ ^\circ C$ 条件下,对再生后 LSH - 02 催化剂进行加氢和水解活性评价,结果见表 5。

表 5 再生后 LSH - 02 催化剂的加氢和水解活性 %

催化剂	SO ₂ 加氢转化率	CS ₂ 水解率
再生后样品	100	100
新鲜样品	100	100

由表 5 可见, LSH - 02 催化剂再生样品具有良好的加氢和水解活性,与新鲜样品相比活性相当。

4 结论

工业侧线试验结果表明:在反应温度 $220\sim 300\ ^\circ C$ 、反应空速 $800\sim 3\ 000\ h^{-1}$ 范围内, LSH - 02 催化剂具有良好的加氢活性及有机硫水解活性,特别是表现出良好的低温加氢活性,使用该催化

剂,尾气加氢反应器入口温度可降至 $220\ ^\circ C$,较常规催化剂降低 $60\ ^\circ C$ 以上,节能降耗效果显著。该催化剂还具有良好的结构和活性稳定性,抗工况波动能力强,满足工业装置使用要求,可以进行工业应用。

参考文献

- 1 Stephen N Massie CEW. Catalysts for lower temperature tail gas unit operation. Brin stone sulfur recovery symposium. 2005 13~ 16
- 2 Sang Cheol Pak, Jong Shink Chung. Selective hydrogenation of SO₂ to elemental sulfur over transition metal sulfides supported on Al₂O₃. Appl Catal B, 1996, 8: 267~ 279
- 3 雷家珩,方伟. 过渡金属硫化物对 Claus 尾气催化加氢制备硫化氢的影响. 现代化工, 2007, 27(6): 39~ 42
- 4 Jae Bin Chung, Zhi Dong Zhang, Jong Shik Chung. Renoval of sulfur fumes by metal sulfide sorbents. Environ Sci Technol 2002, 36: 3025~ 3029
- 5 Afanasiev P. On the interpretation of temperature programmed reduction patterns of transition metals sulphides. Appl catal A, 2006, 303: 110~ 115

INDUSTRIAL SIDE LINE EXPERIMENT OF LSH - 02 LOW TEMPERATURE CLAUS CATALYST FOR OFF - GAS HYDROGENATION

Zhang Shaoguang

(SINOPEC Qilu Branch Company, Zibo, Shandong 255400)

Abstract LSH - 02 Claus catalyst with good hydrogenation and hydrolysis activity at low-temperature used for off-gas hydrogenation was developed by optimizing activity component and preparation process of novel carrier. The results of pilot-scale enlargement and industrial side line experiments indicated that off-gas via hydrogenation didn't contain non-H₂S sulfurous compounds under the condition of 220 °C inlet temperature for LSH - 02 catalyst, which had good activity and stability. The LSH - 02 Claus catalyst can decrease operation temperature by over 60 °C comparing with conventional off-gas hydrogenation catalyst.

Key words low temperature, sulfur off-gas hydrogenation, catalyst development

我国 2009 年乙烯产能和产量均突破千万吨

2009 年我国炼油工业逆势上扬, 建成广东惠州、福建、独山子、天津等多项大型炼油装置, 新增原油一次加工能力为 45M t/a, 国内炼油能力进一步增至 483M t/a 成为仅次于美国的全球第二大炼油国。中国石化和中国石油分别成为世界第 3 和第 8 大炼油公司。2009 年原油加工量约 372M t, 比 2008 年增长 9.07%; 成品油产量约 227M t, 比 2008 年增长 9.1%。在新成品油定价机制的政策推动下, 2009 年除少数月份由于成品油价格未调整到位而出现政策性亏损外, 炼油行业总体实现扭亏为盈。

2009 年我国共建成福建、独山子、天津、沈阳 4 套乙烯装置, 新增产能 2.73M t/a, 年底全国乙烯产能首次突破千万吨大关, 达到 12.699M t/a 稳居世界第 2 位。2009 年乙烯产量约 10.48M t, 比 2008 年增加 2.3%。2009 年, 外资权益乙烯产能达 2.05M t/a 占中国乙烯产能的 16.1%。乙烯产量上半年同比下降, 下半年同比上升, 走出了一条“V”字形变化曲线, 年底大致恢复到金融危机前水平。

(宋晓军摘自《世华财讯》)

高浓度有机废水处理新技术

南京赛佳环保科技有限责任公司研制生产的多维电极催化污水处理装置, 主要应用于化工、制药、农药、染料、精细化工、石化、各种化工中间体等工业高浓度有机废水处理。

浓度有机废水中污染物成分复杂, 排入水体后, 尽管已被高倍稀释, 但其微量成分仍危害极大, 对人类健康和生态环境构成严重威胁。对于这类高浓度有机废水, 常规的生化、物化处理方法难以处理, 与此相关的技术开发成为近年来研究的热点。

多维电极催化高浓度工业废水处理设备具有多项创新设计, 应用电化学技术原理, 利用电解催化反应过程中生成的强氧化粒子, 与废水中的有机污染物无选择地快速发生链式反应, 进行氧化降解。设备的结构是在传统的二维电解电极间装填粒状工作电极, 形成多维电极结构, 与传统二维电极相比面积比大大增加, 且粒子间距小, 因而液相传质效率高, 大大提高了电流效率、单位时空效率、污水处理效率和有机物降解效果, 同时对电导率低的废水也有良好的适应性。

该设备适应化学需氧量每升几万至十万毫克的高浓度有机废水的前处理, 工业应用表明, 该设备有机污染物去除率高 (化学需氧量去除率 30% ~ 90%), 可无选择地将废水中难降解的有毒有机物降解为二氧化碳、水和矿物质, 将不可生化的高分子有机物转化为可生化处理的小分子化合物; 处理过程不需要添加药液, 无二次污染; 进水污染物浓度无限制; 脱色、去毒效果显著, 脱色率 50% ~ 80%; 有机污染物降解处理的反应过程迅速, 废水停留时间短, 所需的设备体积小; 可同时高效去除废水中的氨氮、总磷及色度; 反应条件温和, 常温常压下进行, 操作简单、灵活, 可控性好; 占地面积小, 建设工期短, 运行成本低, 处理费用省; 非溶出型 DSA 阳极, 无电极腐蚀、钝化问题, 具有高效、长寿命特点。

(宋晓军摘自《化工报》)