

影响克劳斯转化率的 因素分析

刘剑利 马鹏程 刘爱华 陶卫东

(中国石化齐鲁分公司研究院, 山东淄博, 255400)

摘要 介绍影响硫磺回收催化剂克劳斯转化率的因素, 催化剂的热老化、水热老化、硫沉积、硫酸盐化和碳氮化物的沉积等都是造成催化活性降低的原因, 提出相应的解决方法。同时结合装置生产实际, 讨论影响硫磺回收装置稳定运行的因素。

关键词 硫磺回收 催化剂 克劳斯转化率 因素

中图分类号: TE624.4 文献标识码: A 文章编号: 1009-9859(2010)02-0155-04

1 前言

我国国民经济的快速发展, 对轻质油品和优质中间馏分油的需求量将持续增长。而世界范围内可供原油正在逐渐重质化、劣质化, 高含硫、高含金属原油的份额越来越大。伴随着原油深加工和低硫油品的生产, 必然副产大量的含 H₂S 酸性气体, 而酸性天然气、含硫石油的大量开采和加工业的迅速发展, 带来了一个日益严重的社会公害——硫化物对环境的污染治理问题。

对含硫化氢酸性气的治理, 国内外普遍采用克劳斯工艺使其转化为硫磺加以回收利用。由于受克劳斯反应热力学平衡及可逆反应的限制, 即使在设备及操作条件良好的情况下, 常规硫磺回收装置总硫转化率最高也只能达到 96%~97%, 仍有少量的硫化物不能转化。

表 1 我国 SO₂ 排放标准

烟筒高度 /m	最高允许排放速率 /kg·h ⁻¹		最高允许排放浓度 /mg·m ⁻³			
	二级		三级		已建	新建
	已建	新建	已建	新建		
60	64	55	98	83		
70	91	77	140	120		
80	120	110	190	160	1 200	960
90	160	130	240	200		
100	200	170	310	270		

我国新的大气污染物综合排放标准“GB16297-1996”规定, SO₂ 的最高允许排放浓度: 新污染源不大于 960 mg/m³、现有污染源不大于 1 200 mg/m³, 并对硫化物排放量也作了规定,

具体见表 1。因此, 这就要求装置硫回收率高于 99.6%。

影响硫回收装置总硫回收率的因素主要有硫回收催化剂本身的性能及装置操作运转情况等。

2 影响克劳斯催化剂活性的因素

2.1 克劳斯催化剂的性能

2.1.1 比表面积、孔体积、孔结构

目前使用最广的硫磺回收催化剂是无助剂的球形氧化铝催化剂(由水合氧化铝通过脱水制备的过度态氧化铝)。与优良的无助剂型氧化铝有关的特性包括高比表面积、合理的孔分布及较好的物理特性等。性能优良的克劳斯催化剂应具备较大的表面积、较大的孔体积、合理的孔分布和较高的压碎强度、较低的磨耗。

Custom-tailored 孔结构理论指出合理的孔结构即最小量的微孔(正常的硫磺回收装置的操作条件下元素硫在小于 3 nm 的孔内发生凝聚), 最大量的中间孔(3~10 nm, 这些孔提供了 95% 的比表面积及相应的高转化率)和大孔(大于 75 nm 的孔增加了扩散速度及上述反应物和产物的进出速度)。大孔对催化剂的孔体积贡献比较大, 但是大孔过多催化剂的强度会有所下降。催化剂的比表面积大, 可以提供较多的活性中心, 从

收稿日期: 2010-03-10 修回日期: 2010-04-28。

作者简介: 刘剑利(1976-), 工程师, 1999年毕业于抚顺石油学院石油化工系, 学士学位。主要从事硫磺回收催化剂开发及研究工作。电话: 0533-7512155。

而催化剂的活性高^[1]。

20 世纪 80 年代, R·A·Burns, R·Blipper 和 R·K·Kerr 等对几种典型 Claus 催化剂的孔半径系统考察后, 发现其小于 10nm 的孔对表面积贡献达到 95% 以上, 而只占总孔的大约一半, 在此基础上提出了所谓 B·L·K 方程^[2]。

$$\lg\left(\frac{M}{100}\right) = \frac{4}{S_v} \sqrt{6V_0K} \left(\frac{V}{R}\right)$$

式中: M —克劳斯转化率, %;

S_v —气体空速, $L/kg \cdot h$;

V_0 —分子平均自由程, cm/s ;

K —催化剂反应速率常数;

R —催化剂颗粒直径, cm ;

V —代表孔半径 4 nm 以下的孔体积, mL/g ;

可以看出硫转化率与催化剂孔半径小于 4 nm 以下孔体积成正比, 与催化剂的粒度成反比。

2.1.2 压碎强度

催化剂的压碎强度是保证催化剂长周期运转的必要条件。催化剂强度高, 在运转的过程中不会破碎, 运转周期长。因此在制备过程中加入一些粘结剂, 可以增加催化剂的强度。

2.1.3 水热稳定性

克劳斯反应过程中产生的大量水蒸气, 对催化剂的结构稳定性和活性稳定性都有一定的影响。水蒸气与氧化铝可发生化学反应, 形成水合物, 从而使小孔破坏, 催化剂的比表面积下降, 导致催化剂强度降低和活性下降, 因此在制备催化剂的过程中有针对性地加入各种助剂, 以保持催化剂骨架的稳定性。

2.1.4 磨耗

克劳斯催化剂重要的物理性质还包括抗磨耗性能, 因为过多的催化剂粉末会导致压降增加、发生沟流及硫磺块的形成, 并在冷凝器中产生硫雾及硫阻塞。

2.1.5 堆密度

催化剂的堆密度也是催化剂的重要指标。堆密度与催化剂的孔体积与孔径分布有关。一般催化剂的堆密度大, 相对孔体积就较小。近几年国内外最新推出的催化剂堆密度都向轻质化发展, 以使催化剂有更大的孔体积。

2.1.6 活性组分

为了提高催化剂的活性, 在原单一组分催化剂的基础上, 除了添加助剂外, 还添加各种活性组

分。如为了脱除漏“氧”, 催化剂中添加铁; 为了提高催化剂有机硫水解活性, 催化剂中添加钛等等。活性组分在催化剂表面的分布与催化剂的活性有直接的关系, 分布均匀, 催化剂活性高; 活性组分的分布还与催化剂的制备工艺及载体的比表面积有关, 一般催化剂的比表面积越大, 活性组分的分布越均匀。

2.2 热老化

在硫磺回收装置的正常操作条件下, 热老化会使催化剂的比表面积逐渐降低。这实际上是由于热崩塌使较小的孔变为大孔而发生的不可逆现象, 由此引起的比表面积的损失是时间与温度的函数。由热老化引起的失活速率可因上游燃烧炉火嘴的故障而加速, 其中包括开工/停工期间或在氧化催化剂再生期间(由烧掉催化剂上沉积的烃类引起的温度超过 650 °C, 由此引起了催化剂比表面积的永久性损失)。大多数催化剂在 480 °C 左右是稳定的, 可以使用相当长的时间。

催化剂的热老化在正常的克劳斯操作条件下是不可避免的, 可通过以下措施延长催化剂的寿命: ①开工前正确进行硫蒸汽吹扫; ②尽量不要烧炭。

2.3 水热老化

当活性氧化率催化剂处在高水蒸气分压的条件下, 能够发生再水合作用。在正常的克劳斯特化器操作条件下, 催化剂会缓慢地转变为一水软铝石或一水合氧化铝物相。然而, 如果在 175 °C 以下注入水蒸气或蒸汽换热器发生泄漏, 克劳斯催化剂的比表面积就会发生快速下降。为了获得最高的克劳斯转化率, 应尽量避免上述情况发生。然而催化剂的水热老化是不可避免的(原因是在正常的克劳斯操作条件下水热老化同样会发生), 选择合适的催化剂可以提高抗水热老化的能力。

2.4 硫沉积(硫磺冷凝)

具有大量小孔的克劳斯催化剂, 由于硫的冷凝而使孔阻塞, 结果导致转化率的降低。相反, 具有优良孔径的克劳斯催化剂则不会发生阻塞, 能够保持其比表面积, 因此在较低操作温度下仍能保持较好的活性, 对于 H_2S 与 SO_2 的转化具有更好的热力学优势。

克劳斯催化剂的硫冷凝是一可逆过程。冷凝的硫可通过“热浸泡”来脱除, 对催化剂没有不利

影响。“热浸泡”在硫回收装置克劳斯反应器内进行,通常包括以下步骤:①据不同的床层操作温度,将转化器温度提高 15~35℃。对于第一转化器,此温度应高于 340℃。下游床层的操作温度也应相应提高 15~30℃;② H_2S 与 SO_2 之比应保持正常操作水平。用于硫燃烧的游离氧不能进入床层;③热浸泡需持续 12~36 h,时间长短依据催化剂孔中硫磺冷凝的严重程度而定,之后装置可慢慢调整至正常的操作温度。

2.5 SO_2 的化学吸附 硫酸盐化

20 世纪 70 年代初, A·V·Deo 和 I·G·Dalla Lana 通过对反应物分子在 Al_2O_3 表面吸附状况的红外光谱研究,率先揭示了克劳斯反应机理,系 H_2S 和 SO_2 反应物分子以强的氢键与 Al_2O_3 表面的 OH 基缔合,循适当方向聚集于表面进行反应;指出了 SO_2 在 Al_2O_3 表面碱性部位的不可逆化学吸附,可形成类似硫酸盐的结构,导致活性部位被覆盖而降低催化剂活性;认为 Claus 催化剂的活性与表面酸的类型和强弱关系不大^[3]。

已知 Al_2O_3 催化剂的硫酸盐化成因来自于 3 条途径:① Al_2O_3 与 SO_2 直接反应成为硫酸铝;② SO_2 和 O_2 在 Al_2O_3 上催化反应生成硫酸铝;③ SO_2 在表面不可逆化学吸附成为类似硫酸盐的构造。经过深入研究还进一步发现,在克劳斯反应气氛条件下,原料气中存在的微量 O_2 能破坏 Al_2O_3 表面的活性中心——具有电子授体特征的还原中心,即某种暴露的未完全配位的 O^{2-} 离子“缺陷”部位,从而导致催化剂活性下降^[4,5]。

克劳斯催化剂的制备工艺不同,其耐硫酸盐化的能力也不同。硫酸盐的形成是由于开工过程中原料气中过剩的氧造成的,因此在克劳斯反应器操作过程中控制氧是一关键步骤。硫酸盐化是一部分可逆过程,采用以下“再生”程序可以消除(“与热浸泡”同时进行):①调节燃烧炉酸性气与空气比例保证反应器中 H_2S 与 SO_2 的比值最小为 2,以脱除硫酸盐,在硫酸盐的还原过程中维持较高的“热浸泡”温度;②整个还原过程可持续 12~16 h,温度越高,需要的还原时间越短;③慢慢重新建立 2:1 的化学计量比,之后降低每一床层的操作温度至硫露点以上的正常温度,将流速调整至正常水平,记录每一床层的温度差别以检验再生的效果。如果没有明显的温升,失活可

能是由其他原因造成的,需要进行催化剂的更换。

2.6 碳 氮化合物的沉积

酸性气中的杂质如芳烃、高分子量烃、氮化物(来自铵盐)能够阻塞克劳斯催化剂的孔道而使催化剂失活。炭在克劳斯催化剂上的沉积有两种类型:①轻度、粉末状炭,主要在装置开工时形成,由于燃料气燃烧时配风不足造成;②重度积炭,主要由芳烃和其他高分子量烃的裂解造成。

粉末状的炭一般不会使催化剂失活,但将充满催化剂颗粒间空隙,增大压降或使气流通过转化器时分布不均匀。另一方面,燃烧炉中的芳烃裂解或分解也能导致催化剂积炭而失活。

由炭和铵盐造成的孔阻塞在本质上是不可逆的,因此采用合适的上游机械设备(清洗器、分离器、胺接触器、冷凝器、燃烧炉火嘴等)是解决此问题的根本方法。

3 影响装置操作的主要因素

在克劳斯硫磺回收装置生产中,影响长、安、稳运行的主要原因有进料酸性气的 H_2S 含量、烃类和 NH_3 等杂质组分、 H_2O 含量、风气比、 H_2S 与 SO_2 的比值、反应器操作温度等因素。

3.1 酸性气 H_2S 含量

酸性气中 H_2S 含量的高低可直接影响到装置的硫回收率和投资建设费用。因此,上游脱硫装置使用高效选择性脱硫溶剂既可有效地降低酸性气中的 CO_2 含量,又提高了 H_2S 含量,对于确保下游克劳斯装置的长、安、稳运行非常重要。表 2 给出了酸性气中 H_2S 含量与硫回收率和投资费用的关系。

表 2 酸性气中 H_2S 含量与硫回收率和投资费用的关系

$\text{H}_2\text{S}(\varphi), \%$	16	24	58	93
装置投资比	2.06	1.67	1.15	1.0
硫回收率, %	93.7	94.2	95.0	95.9

3.2 烃类和醇胺类溶剂

酸性气体中烃类的影响一是提高反应炉温度和废热锅炉热负荷,加大空气的需要量,致使设备和管道相应增大,增加了投资费用;二是过多的烃类存在会增加反应炉内 COS 和 CS_2 的生成量,影响硫的转化率,而没有完全反应的烃类还会在催化剂上形成积炭,尤其是醇胺类溶剂在反应炉高

温下和硫反应而生成的有光泽的焦油状积碳,会大大降低催化剂的活性。

3.3 氮

NH_3 的存在必须在高温反应炉内与 O_2 发生氧化反应而分解为 N_2 和 H_2O , 否则会形成 NH_4HS (NH_4) $_2\text{SO}_4$ 类结晶而堵塞下游的管线设备,使装置维修费用增加,严重时将导致停产。此外 NH_3 在高温下还可能形成各种氮的氧化物,促使 SO_2 氧化成为 SO_3 , 导致设备腐蚀和催化剂硫酸盐化中毒。为了使 NH_3 燃烧完全,反应炉配风需随着含 NH_3 气流的组成及流量而变化,因而使 H_2S 与 SO_2 的比例调节更加复杂, NH_3 氧化生成的附加水分,还会致克劳斯转化率降低。

3.4 水

进料气中水含量变化对转化率有很大的影响。以一级转化反应器为例, H_2S 含量低的贫酸性气受此影响的程度远大于 H_2S 含量高的富酸性气。一般情况下酸性气中的水含量约为 2% ~ 3%。另外,过程气中也含有水,且含量变化很大,特别是在雨雪天气时,将会有相当的水分进入过程空气中,在日常生产时则还要注意避免在风机的吸入口处排放水蒸气。

3.5 风气比

风气比是指进反应炉的气体中空气和酸性气的体积比。在原料进气中 H_2S 烃类及其他可燃组分的含量已确定时,可按化学反应的理论需 O_2 量计算出风气比。在克劳斯反应过程中,空气量的不足和过剩均使转化率降低,但空气不足比空气量过剩对硫转化率的影响更大,详细情况见表 3。

表 3 风气比对硫转化率的影响

风气比, %	空气不足			空气适当		空气过剩		
	97	98	99	100	101	102	103	
硫转化率损失, %								
二级转化	3.6	3.12	2.7	2.53	2.56	2.79	3.2	
三级转化	3.1	2.14	1.32	1.05	1.20	1.54	2.1	

3.6 H_2S 与 SO_2 的比值

理想的克劳斯反应要求过程气 H_2S 与 SO_2 的比值是 2:1(摩尔比),才能获得高的转化率,这是克劳斯装置最重要的操作参数。若反应过程气中 H_2S 与 SO_2 之比出现波动,将对装置的总硫转化率产生较大的影响,而且转化率越高影响越大。

3.7 反应器操作温度

反应器的操作温度不仅取决于热力学因素,还要考虑硫的露点温度和气体组成。从热力学角度分析,操作温度越低,平衡转化率越高,但温度过低,会引起硫蒸汽因催化剂细孔产生的毛细管作用而凝聚在催化剂的表面上,使其失活。因此过程气进入反应器床层的温度至少应比硫蒸汽露点温度高 20~30℃。由于过程气中 COS 和 CS_2 形态硫的损失,工业上一般采用提高一级反应器床层温度的办法以促使 COS 和 CS_2 的水解,并通过二级或三级反应器来弥补因前述温度提高而引起的平衡转化率的下降。第二和第三反应器应使用尽可能大的比表面积和孔体积的催化剂。例如在中海油惠州炼油厂使用的美国 DD-431 催化剂比表面积高达 350m²/g 法国 CR-3SA Al_2O_3 催化剂不仅具有 360m²/g 的比表面积,而且其孔径不小于 1μm 的超大孔体积与孔径大于 0.1μm 的孔体积之比竟高达 0.7 以上,从而减少了颗粒内部的扩散限制,增加了硫的吸附量,因此该催化剂与普通 Al_2O_3 催化剂相比,允许在更低的温度下操作,可以确保装置达到更高的转化率水平。

4 结论

(1) 硫磺回收催化剂转化率受催化剂失活影响较大,失活的原因主要有热老化、水热老化、 SO_2 的吸附及硫酸盐化、硫沉积和碳沉积等,但这些影响因素可通过优化操作来避免。

(2) 在克劳斯硫磺回收装置生产中,酸性气的 H_2S 含量、烃类和 NH_3 等杂质组分、 H_2O 含量、风气比、 H_2S 与 SO_2 比例、反应器操作温度等因素会直接影响硫磺回收催化剂的转化率。

参考文献

- 1 克劳斯催化剂失活机理. 硫磺回收技术译文集专辑, 2000
- 2 陈康良. 克劳斯反应催化剂的理论与实践. 石油与天然气化工, 2000, 29(3): 117~121
- 3 Kage H G, Dalla Lana I G, Trevizan de Suarez, Zhang Y. Proceedings of the 8th Internat Congress on Catal, Berlin 1984 451~453
- 4 Kage H G, Tower R W, Dudzik Z, George Z M, Stud. Surf Sci Catal 1981(7): 643

(下转第 162 页)

ment in trade delivery. On the basis of attending a large number of dispute treatments in static metering of vessel and gathering numerous static metering data of vessel, this paper analyzed multiple factors influencing metering accuracy from aspects of metering tool, personnel, method and environment, and some corresponding solution advices were raised.

Key words static metering of vessel, difference, depth ratio of pipeline, metering dispute

(上接第 150 页)

APPLICATION OF STORAGE & TRANSPORTATION ENERGY – SAVING TECHNOLOGY ON LIQUID CHEMICAL PRODUCT

Ba She

(Storage & Transportation Complex of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo, Shandong, 255400)

Abstract Aimed at dynamic drift and imbalance characteristics of energy consumption by storage & transportation system of liquid chemical product, discussed energy consumption current situation and energy – saving technology application on the four main energy consumption segments, and put forth work emphasis on energy – saving technology respectively.

Key words storage & transportation, energy – saving application

(上接第 158 页)

5 Kage H G, Zhang Y, Trevizan de Suarez S, Ziolek

M. Stud. Surf Sci Catal 1984(18): 49

FACTORS INFLUENCING CONVERSION OF CLAUS CATALYST

Liu Jianli, Ma Pengcheng, Liu Aihua, Tao Weidong

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

Abstract Factors influencing conversion of Claus catalyst for sulfur recovery was introduced. The reasons of reaction activity reduction of catalyst comprise heat ageing of catalyst, hydrothermal ageing of catalyst, sulfur deposition, vitrification and deposition of carbon/nitrogen compound. Corresponding solving solutions were advanced. Moreover, factors of stable operation of sulfur recovery plant were discussed combining with production practice.

Key words sulfur recovery, catalyst, conversion of Claus, factor

全球乙二醇市场将出现产能过剩

据 CMAI 的最新研究报告显示,未来几年随着中东地区一些大型石化项目的陆续投产,全球乙二醇市场将出现产能过剩。2010 年全球有约 4Mt/a 的乙二醇产能投产,当前全球乙二醇市场已经趋缓,尤其是亚洲。2009 年全球乙二醇需求为 17.8Mt/a,预计到 2014 年将达到 23.6Mt/a,而产能在 2010 年将达到 25.4Mt/a,比 2009 年增长 15%。

(殷树青 摘自《中国化工信息网》)