

CT6 系列硫磺回收催化剂在辽河石化公司硫磺回收装置的应用

陈云波 (中国石油辽河石化公司, 辽宁 盘锦 124022)

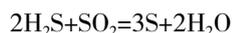
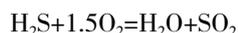
摘要: 辽河石化公司 1.5 万 t/a 硫磺回收装置, 硫磺回收方案采用克劳斯制硫工艺加斯科特尾气加氢还原工艺。改方案对催化剂的要求非常高, 是决定装置尾气能否达标的关键因素。2019 年装置停工检修期间, 对一二级制硫转化器和加氢反应器催化全部更换。本次制硫催化剂更换为 CT6-4B 催化剂和 CT6-8B 催化剂组合, 催化剂生产厂为成都能特科技发展有限公司。

关键词: CT6-4B; CT6-8B; 硫磺回收; 转化率

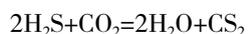
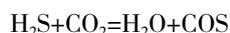
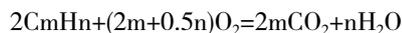
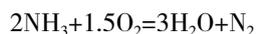
1 辽河石化公司硫磺回收装置 Claus 转化工艺简介

辽河石化公司 1.5 万 t/a 硫磺回收装置加工方案采用两级催化转化克劳斯制硫工艺和斯科特尾气加氢还原吸收工艺路线, 总硫收率达到 99.8% 以上, 烟气 SO₂ 浓度 ≤ 400mg/Nm³, 符合 GB 31570-2015 排放标准。制硫部分采用直流式部分燃烧法加两级催化转化的克劳斯工艺, 经过两级转化器后, 总硫转化率达到 95% 以上。

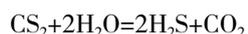
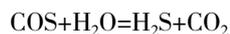
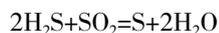
其中燃烧炉内发生如下反应:



同时存在如下副反应:



转化器内发生如下反应:



由以上公式可以看出, 燃烧炉内存在很多的副反应, 对后路尾气吸收系统负荷, 尾气达标有很大的影响。这就对硫磺回收催化剂提出了更高的要求。要求硫磺回收催化剂在拥有良好的克劳斯活性的同时具备较强的有机硫水解性能, 以解决有机硫造成的 SO₂ 排放问题。辽河石化公司作为特色炼厂, 对硫磺回收催化剂性能提出三点要求。① 催化剂物化指标和活性指标要达标; ② 催化剂稳定性要好, 装置运行全周期活性降低不明显; ③ 催化剂有机硫水解性能要好;

2019 年装置停工检修, 更换制硫催化剂达到以上要求, 本次制硫催化剂采用 CT6-4B 催化剂和 CT6-8B 催化剂组合, 催化剂生产厂为成都能特科技发展有限公司。

2 酸性气组成

辽河石化公司硫磺回收装置是以两套溶剂再生装置及酸性水汽提装置产生的酸性气为原料的装置, 装置的主要酸性气组成见表 1。

表 1 硫磺回收装置酸性气的组成

酸性气来源	酸性气 1	酸性气 2	酸性气 3
温度, °C	88	40	40
压力, MPa(g)	0.12	0.075	0.075

流量, Nm ³ /h	1500	1080	480
组成, V%			
H ₂ S	30	50.56	50.95
CO ₂		38.47	43.50
H ₂ O	24	9.57	4.23
NH ₃	46		
C ₁		1.40	1.32
合计	100	100	100

如表 1 可见, 可以看出该装置原料气组分复杂, H₂S 含量中等, CO₂ 氨含量较多, 还含有少量的烃, 这样品质的原料气对催化剂活性和催化剂有机硫水解能力有很高的要求。

3 催化剂装填方案

表 2 硫磺回收催化剂装填方案

反应器	装填位置	催化剂型号	装填量	
			m ³	t 折合
一级转化器	上部	CT6-4B	8.802	7.042
	下部	CT6-8B	8.802	8.362
二级转化器	全部	CT6-4B	17.604	14.0832

4 抗漏氧保护制硫催化剂 CT6-4B 和钛基制硫催化剂 CT6-8B

CT6-4B 制硫催化剂具有反应活性好, 抗“漏氧”能力强, 床层温升高等特点。

CT6-8B 钛基制硫催化剂具有有机硫水解性能好、抗硫酸盐化性能稳定等特点。

表 3 酸性气状态和操作条件

酸性气流量, m ³ /h	2800
H ₂ S 含量, φ, %	45.39
空气流量, m ³ /h	4250
炉头温度, °C	1295
一级转化器入口温度, °C	250
一级转化器出口温度, °C	315
一级转化器温升, °C	65
二级转化器入口温度, °C	210
二级转化器出口温度, °C	225
二级转化器温升, °C	15

表 4 硫磺回收催化剂工业运行数据

项目	硫磺回收装置
一级转化器入口气体体积分数组成, %	
H ₂ S	4.94
SO ₂	4.01
COS	0.77
CS ₂	0.22
一级转化器出口气体体积分数组成, %	
H ₂ S	1.49
SO ₂	0.99

COS	0.03
CS ₂	0.02
二级转化器入口气体体积分数组成, %	
H ₂ S	1.49
SO ₂	0.99
COS	0.03
CS ₂	0.02
二级转化器出口气体体积分数组成, %	
H ₂ S	0.17
SO ₂	0.09
COS	0.02
CS ₂	0.01
总转化率, %	97.08

由表3、表4可以看出,一级转化器床层催化反应较好,温升较高,达到65℃,大部分催化转化都在一级转化器发生。二转转化器床层温升一般,为15℃,温升不高主要原因是进入二级转化器的硫化氢和二氧化硫总量不高。两级催化转换总硫转化率达到97.08%,制硫催化剂达到了预期的效果。

5 抗漏氧保护制硫催化剂 CT6-4B 和钛基制硫催化剂 CT6-8B 对比

表5 CT6-4B 与 CT6-8B 对比

名称	主要成分	适用的硫回收工艺	使用寿命	硫转化率	性能特点	价格
CT6-4B	Al ₂ O ₃	常规 Claus	标准	高	抗“漏氧”保护,装填在转化器上部进气部位	中等

(上接第112页)化溶剂成分。常见的丙酮溶剂对于建筑装饰材料中的苯等有害物质的溶解性较差,而甲醇溶剂虽然能够提供良好的溶解性,但色谱分离环节信号偏离度较高,无法得出准确实验结果。因此在气相色谱实验中,使用能够有效溶解样本,并且对实验结果无较大干扰情况的二甲基甲酰胺作为样本溶剂。此外,根据苯等有害物质的化合物特性,利用硝基进行被测样本的检测研究,能够保证样本中的苯、甲苯、二甲苯完全分离,过程中要控制柱温为50℃,6min后以10℃/min的速度上涨,直到180℃后停留5min,从而保证苯系化合物的完全分离。

3.3 实验结论分析

通过气相色谱法进行建筑装饰材料异丙基苯原料检测,得出以下结论:首先,异丙基苯原料在满瓶、25℃状态时,其CHP含量变化速度较慢,并且在95%的初始状态下,其CHP含量水平能够达到0.04%,并且在三个月的时间内,其CHP含量都不会超出有害物质的警戒线0.18%,由此可见,建筑装饰材料施工完成后,若处于25℃、不通风环境下,能保证三个月环境内的苯等有害物质不会消散;其次,初始CHP含量为0.1%的异丙基苯原料在满瓶、35℃条件下能够储存20天,由此可见,建筑装饰材料施工完成后,若处在35℃或通风状态下的环境中,环境中的有害物质将在20天内消散;最后,由于异丙基苯原料的

CT6-8B	TiO ₂	常规 Claus	很长	很高	耐硫酸盐化、有机硫水解率很高	较高
--------	------------------	----------	----	----	----------------	----

根据表4的数据,分析两种催化剂的优缺点对比,如表5。

可见,本次辽河石化公司催化剂装填,即达到了硫转化率预期效果,又节省了催化剂成本,确保辽河石化公司硫磺回收装置尾气数据持续达标。

6 结论

①抗漏氧保护制硫催化剂 CT6-4B,用作抗‘漏氧’保护剂时,应装填在转化器上部进气部位,其用量为催化剂总量的1/3~1/2,价格相对便宜;②钛基制硫催化剂 CT6-8B 有更好的硫磺转化率和水解能力;③采用抗漏氧保护制硫催化剂 CT6-4B 和钛基制硫催化剂 CT6-8B 并调整适宜操作条件,过程气经两级 Claus 转化器后,其总硫转化率到达97%以上。

参考文献:

- [1] 马孟平,吕岳琴.高含硫天然气净化厂硫磺成型技术方案选择探讨[J].石油与天然气化工,2008,37(3):202-204.
- [2] 叶茂昌.CT6-8 钛基硫磺回收催化剂即将投入工业性试验[J].石油天然气与化工,2009,38(6):523.
- [3] 倪睿.CT6-8 钛基硫磺回收催化剂在硫磺回收装置上的应用[J].石油与天然气化工,2010(07).
- [4] 谭鹏.CT6-4B 和 CT6-8B 催化剂在硫磺回收装置的应用[J].石油与天然气化工,2019(11).

CHP 含量水平及标准不统一,因此其受到温度、空气质量等影响效果不一致,实际分析环节要针对不同建筑装饰材料确定不同的测定条件^[3]。

4 结论

借助气相色谱法测定建筑装饰材料中的苯等有害物质,以异丙基苯为研究对象探讨其存储条件,想其应用于建筑行业,选择相应的施工技术手段,降低有害物质造成的影响。为改善建筑装饰材料使用性能,可以选择不含有甲醛等物质的助剂,降低有害物质在材料中的含量,或在建筑材料施工完成后及时进行通风,降低其对人体的影响。

参考文献:

- [1] 刘亚攀,王敏,杨莉等.气相色谱法测定工作场所空气中芳香族硝基化合物的方法改进[J].现代预防医学,2020,47(23):4260-4263+4330.
- [2] 曹臻臻.顶空进样-气相色谱法同时测定建筑用胶粘剂中的苯系物和卤代烃[J].胶体与聚合物,2019,37(04):180-182.
- [3] 黄祝华,黄舒雯,戴敏辉等.气相色谱法测定建筑防水涂料中有害物质苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯酚、萘、蒽的检验方法的优化和改进[J].现代盐化工,2019,46(02):18-20+24.