

硫磺回收催化剂 CT6-8 的研究与应用

温崇荣 廖小东 黄 灵 朱荣海

中国石油西南油气田公司天然气研究院,四川 成都 610213

摘要:

就目前钛基硫磺回收催化剂的概况进行介绍,对中国石油西南油气田公司天然气研究院开发的 CT6-8 的评价条件以及制备流程进行简要说明,重点就比表面积、孔结构、强度对钛基催化剂的影响,以及氧浓度、老化处理对催化剂的影响进行详细说明。采用独特配方,按照条形催化剂的成型方法成型,制备出物理性能良好的催化剂样品,并在实验室条件下进行评价。结果表明,该催化剂在强度远高于国外同类催化剂的条件下,各种活性也与之相当。钛基催化剂 CT6-8 在工厂的应用效果较好,催化剂的活性,尤其是有机硫水解活性与实验室的结果相符,达到 90% 以上的水解率。

关键词:

钛基;硫磺回收;催化剂;工业应用

文献标识码:A

文章编号:1006-5539(2012)01-0026-04

0 前言

克劳斯法制硫是目前从含硫天然气及其它含硫气体中回收硫的主要方法^[1-2]。对于国内的克劳斯硫回收装置而言,普遍存在长周期、高效运转的要求,尤其是硫回收规模较大的装置。钛基催化剂与氧化铝催化剂相比,具有更好的稳定性和有机硫水解率,氧化钛形成的硫酸盐不稳定而不易硫酸盐化。加拿大 ASRL 认为氧化钛不仅能进行 CS₂ 的水解,还对 CS₂ 与 SO₂ 的反应具有良好的催化功能^[3-4]。因此钛基催化剂能充分保证克劳斯硫回收装置的高效运转,但氧化钛催化剂研制的难点与重点是在保证催化剂活性或保证催化剂中较高氧化钛含量的同时提高催化剂的抗压碎强度。国内外典型的钛基硫磺回收催化剂的强度通常在 100 N/cm 左右。

随着国家对尾气排放的严格要求,针对硫磺回收开发了包括亚露点、直接氧化、加氢还原等多种尾气处理

工艺^[5],国内近年来大量引进 Superclaus、Clinsulf-SDP、SCOT 等工艺装置,配套进口了 CRS-31 和 S-7001 等钛基硫磺回收催化剂^[6-7],成本较高。国产钛基硫磺回收催化剂工业化以后将可以替代进口催化剂,在保证装置较高硫收率的同时,节约操作和投资成本。中国石油西南油气田公司天然气研究院成功研制了 CT6-8 钛基催化剂,在保证钛基催化剂在活性与国内外同类产品相当的情况下,大幅提高了催化剂强度,其强度较同类产品高出 50% 左右,增强了催化剂在克劳斯条件下的稳定性。此外,项目组还在实验室进行了评价以及条件实验,并在两套硫回收装置成功地进行了工业应用。

1 实验方法

1.1 实验室评价装置

实验室评价装置采用固定床气固反应器模拟工业硫磺回收装置,流程见图 1。从钢瓶来的 H₂S、SO₂、

收稿日期:

2011-10-20

基金项目:

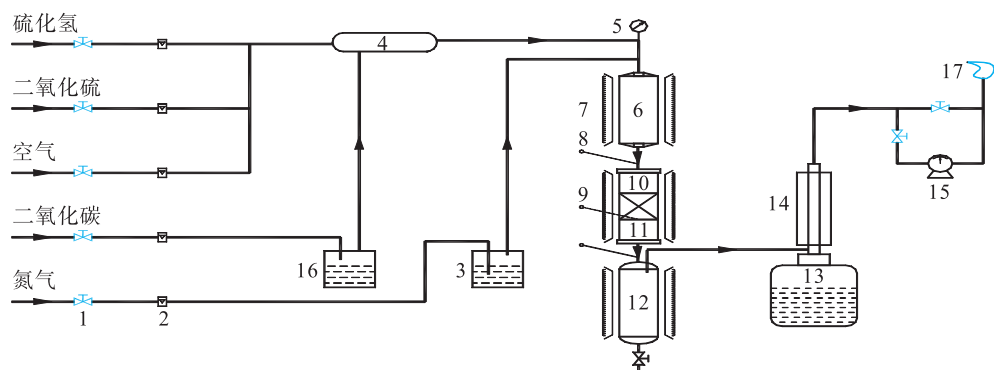
中国石油天然气股份公司项目“炼厂 H₂S 脱除及硫磺回收新技术研究”(07-03D-01-01-01)

作者简介:

温崇荣(1966-),男,四川内江人,高级工程师,硕士,从事天然气净化及硫磺回收研究工作。

CO₂、N₂ 和空气经流量计计量后进入混合器。其中 N₂ 在进入混合器前经过了增水器,将加热蒸发出的水蒸气带入混合器。而 CO₂ 则通过 CS₂ 瓶将 CS₂ 带入混合

器。气体经预热后进入反应器进行反应,尾气经分离和冷却后灼烧排空。预热器、反应器和分离器用电加热炉进行加热和控温。



1.阀门; 2.流量计; 3.增水器; 4.混合器; 5.压力计; 6.预热器; 7.加热炉; 8.取样点; 9.测温点; 10.反应器; 11.催化剂; 12.分离器; 13.容器; 14.冷凝器; 15.尾气计量; 16.CS₂ 瓶; 17.尾气灼烧

图 1 试验装置流程图

1.2 实验操作条件

催化剂常规活性评价的原料气组成按照表 1 执行。

表 1 原料气组成

组份	H ₂ S	CS ₂	SO ₂	O ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ O	Σ
湿基/(%)	4.0	1.0	2.5	0.2	20.0	47.3	25.0	100.0
流量/ (mL·min ⁻¹)	66.7	16.6	41.7	3.3	333.0	788.4	416.8	1 666.5

1.3 钛基催化剂的制备

CT6-8 的制备从含钛原料出发,经过捏合、成型等过程得到条状催化剂。与其它钛基催化剂的制备方法不同,该催化剂的粘结剂采用了三元复合粘结剂。具体流程见图 2。

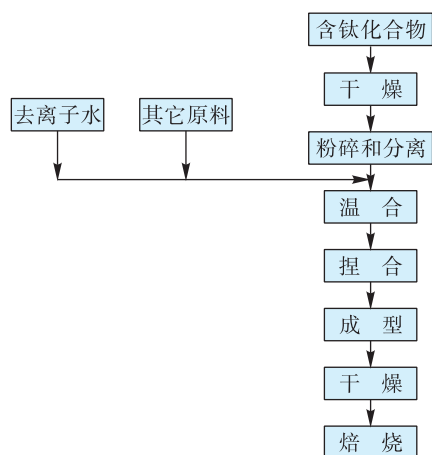


图 2 催化剂制备流程图

2 催化剂实验室研究

2.1 催化剂的物化性质

2.1.1 比表面积对催化剂的影响

对于氧化铝硫磺回收催化剂而言,比表面积愈大,活性中心越多,克劳斯活性愈高。钛基催化剂的比表面通常在 100 m²/g 以上,仅为氧化铝催化剂的 1/3 左右,运转一段时间后,比表面还会降低,如某厂运转 5 年后的钛基催化剂比表面积为 70 m²/g。但在表 1 的评价条件下,活性基本没有发生变化,与新鲜钛基催化剂的克劳斯转化率以及有机硫水解率相当,说明比表面的大小对钛基催化剂的活性影响并不十分明显。

2.1.2 孔结构对催化剂的影响

通常情况下,较大的孔有利于克劳斯反应。小于 2 nm 的孔会发生毛细凝聚现象,较大的孔径有利于气体扩散,能改善反应物的吸附和硫的脱附,尤其是超大孔(>100 nm)能有效减小克劳斯反应过程气在催化剂中的扩散阻力,对增加克劳斯反应的转化率作用最为明显。但对于氧化钛催化剂而言,最为重要的是有机硫水解性能,孔的大小对其影响相对于氧化铝而言较小。钛基硫磺回收催化剂的孔容一般在 0.2 mL/g 左右,以微孔和中孔为主,大孔和超大孔极少。

2.1.3 强度、磨耗对催化剂的影响

强度、磨耗对催化剂活性影响较小,主要对催化剂使用性能有影响。例如,强度较低、磨耗较高的催化剂会增加催化剂床层压差,甚至堵塞反应器,此时应提前更换催化剂。如果强度不好,在克劳斯的条件下,催化剂使用一段时间后,磨耗也会有明显的增

加。对于钛基硫磺回收催化剂而言,在保证活性的前提下,提高催化剂的强度是最为关键的技术。CT6-8 钛基催化剂在制备过程中采用三元复合粘结剂较好地解决了这一问题,催化剂强度达到了 170 N/cm 以上,完全能适用于克劳斯反应过程。

2.2 催化剂实验室活性评价

2.2.1 氧含量对催化剂性能的影响

过程气中的氧是引起和加速催化剂硫酸盐化的原因之一,当其达到一定浓度时还将大大降低催化剂的初活性。本课题开发的钛基硫磺回收催化剂抗氧性能见表 2,评价条件空速为 13 000 h⁻¹,温度 330 ℃,其它条件按照表 2 执行。从表 3 可以看出,在远大于工厂过程气氧浓度(通常小于 3 000×10⁻⁶)的条件下,随着氧浓度的增加,两种催化剂克劳斯转化率降幅较小,CS₂ 水解率降幅较大,且下降的幅度基本相当。而活性氧化铝在氧含量为 0.5 %左右时,克劳斯转化率已降至 57 %左右。因此,在实际使用过程中,尽管钛基催化剂有较好的抗氧性能,但为保证有机硫水解性能,最好避免含氧气体的引入。如果不能避免含氧气体的引入,则最好增加钛基催化剂的装填量,以避免克劳斯转化率降幅过大。

表2 氧浓度对催化剂活性的影响

氧浓度/ (%)	国外同类催 化剂克劳斯 转化率/(%)	CT6-8 克 劳斯转化 率/(%)	国外同类催 化剂 CS ₂ 水 解率/(%)	CT6-8CS ₂ 水解率/ (%)
0.5	66.7	65.2	65.0	66.3
0.8	65.4	64.1	60.2	61.0
1.0	64.4	64.3	50.2	48.5
1.2	62.3	65.0	46.0	48.1

2.2.2 轻度老化实验

轻度老化方法如下:在温度为 320 ℃的条件下,通入空气和二氧化硫(空气:SO₂=7:3),气体空速为 300 h⁻¹,将处于工作状态的催化剂老化 2 h,再按表 1 气质进气运转(轻度老化相当于催化剂运转 3 个月以上)。由于老化处理后的两种催化剂在 1 500 h⁻¹ 的空速条件下,克劳斯活性与有机硫水解性能与新催化剂基本相同,为确定老化对催化剂的影响,人为地将运转空速提高至 10 000 h⁻¹(下同),结果见表 3。从表 3 的运转数据可以看出,经轻度老化处理后,国外同类催化剂和 CT6-8 催化剂克劳斯转化率和 CS₂ 水解率较未处理时略有降低,降幅约为 4 %。

2.2.3 苛刻老化实验

苛刻老化是先将催化剂 700 ℃焙烧 2 h 后,在温

表3 催化剂轻度老化对比

运转时 间/h	国外同类催 化剂克劳斯 转化率/(%)	CT6-8 克 劳斯转化 率/(%)	国外同类催 化剂 CS ₂ 水 解率/(%)	CT6-8 CS ₂ 水解率/ (%)
0	66.8	67.3	68.8	71.3
2	64.1	63.0	64.9	67.0
4	63.2	62.3	66.2	66.0
6	63.4	62.2	65.9	67.1
8	62.8	63.2	67.6	68.5
10	63.0	64.0	65.9	66.0

度为 320 ℃、空速为 300 h⁻¹ 的操作条件下,通入体积比为 7:3 的空气与 SO₂,再处理 2 h,然后切换到表 1 的气质条件下继续评价。此种方法为考察催化剂稳定性的常用方法。空速为 10 000 h⁻¹,试验结果见表 4。从表 5 可以看出,两种催化剂经苛刻老化处理后,克劳斯转化率降幅较小,约 4 %~5 %;CS₂ 水解率降幅较大,约 10 %~15 %。从不同条件下的评价结果来看,配方优化后催化剂样品的克劳斯转化率及 CS₂ 水解率均能达到国外同类催化剂的水平。

表4 催化剂苛刻老化对比

运转时 间/h	国外同类催 化剂克劳斯 转化率/(%)	CT6-8 克 劳斯转化 率/(%)	国外同类催 化剂 CS ₂ 水 解率/(%)	CT6-8 CS ₂ 水解率/ (%)
0	66.8	67.3	68.8	71.3
2	63.1	62.2	59.9	57.8
4	62.2	61.3	61.2	57.3
6	61.3	61.2	58.0	60.1
8	61.8	60.2	57.6	61.5
10	62.3	62.2	58.9	59.0

3 催化剂工业应用结果

3.1 催化剂的工业生产

根据实验室优化的放大制备工艺生产工业用催化剂,在实验室对产品进行了各项指标的检测,具体评价结果见表 5。从表 5 可以发现,放大制备的样品在强度、磨损率、堆密度、比表面及活性等方面均达到了标准规定的指标,充分验证了催化剂的实验室研究路线的可行性。

3.2 兰州石化公司应用情况

兰州石化公司 1.5×10⁴ t/a 硫磺回收装置于 2004 年 7 月建成投产,该硫磺回收装置是以汽提酸性气和干气脱硫与液态烃脱硫再生酸性气为原料生产固体硫磺。采用部分燃烧法、外掺合两级转化制硫的克劳斯工艺,尾气处理采用 SSR 还原吸收工艺。于 2009 年

表5 工业生产的样品性能评价结果

项目	指标	检测结果
堆密度/(g·mL ⁻¹)	0.70~0.80	0.75
磨耗率 w	< 2.0	1.90
压碎强度/(N·h ⁻¹)	≥ 150	173.3
比表面/(m ² ·g ⁻¹)	≥ 110	143.2
克劳斯转化率/(%)	≥ 70	73.4
CS ₂ 水解率/(%)	≥ 85	91.1

注：活性评价条件为：空速3 000 h⁻¹，反应温度330 ℃，H₂S、SO₂、CS₂、H₂O蒸汽浓度分别为4.0 %、2.5 %、1 %和25 %。物性评价按照相关标准执行。

在该装置下部装填 CT6-8 钛基催化剂 2.5 t,其余的克劳斯催化剂均新装 CT6-4B。

根据兰州石化公司装置工艺参数和过程气组成的分析结果见表 6。该数据结合其它数据的计算结果表明，二级克劳斯装置平均总硫转化率为 96.0 %；一级反应器平均克劳斯转化率 70.9 %，平均 COS 水解率 96.4 %，平均 CS₂ 水解率 93.5 %；二级反应器平均克劳

斯转化率 69.7 %。一级反应器温升 70~80 ℃，二级反应器温升 15~25 ℃。催化剂在一级反应器和二级反应器中基本达到了平衡转化率。另外,尽管一级反应器操作温度（298~318 ℃）比设计温度略低，但催化剂 COS 水解率大于 95 %；CS₂ 水解率大于 90 %的水平，超过了厂家 COS 水解率为 85 %的要求^[8]。

3.3 在某石化公司应用情况

该硫磺回收装置规模为 1×10⁴ t/a，为三级常规克劳斯,其中一反下部装填 1/2 的 CT6-8,约 5 t,其余为 CT6-4B,约 23.4 t。

催化剂连续运转 5 个月,生产硫磺 3 360 t,平均硫收率大于 97.5 %。其中一反入口与出口平均温度差为 83.4 ℃。在运转期间,催化剂粉尘对换热器、液硫管线、系统压力没有任何影响。对照 GB 16296,所产硫磺全部为优质产品。

4 结论

a)针对氧化钛催化剂制备的难点,中国石油西南

表6 CT6-8在兰州石化公司1.5×10⁴ t硫回收装置的应用实验数据

日期	部位	入口 CO ₂	出口 CO ₂	入口 H ₂ S	出口 H ₂ S	入口 COS	出口 COS	入口 SO ₂	出口 SO ₂	入口 CS ₂	出口 CS ₂
2010-05-26	一级反应器	11.54	12.76	6.64	2.75	0.78	0.016	2.76	0.33	0.26	0.010
	一级反应器	11.05	12.22	4.97	1.57	0.76	0.03	4.54	1.08	0.07	0.006
2010-05-27	一级反应器	12.46	15.03	4.9	1.53	0.80	0.05	3.92	1.5	0.18	0.012
	一级反应器	12.30	14.89	4.61	1.36	0.74	0.046	4.56	1.83	0.18	0.014

油气田公司天然气研究院采用独特配方,采用挤条成型制备工艺，开发了一种全新的 CT6-8 钛基催化剂。CT6-8 催化剂产品强度达到 173 N/cm，磨耗率为 1.9 %，堆密度约 0.75 g/mL。与国外同类催化剂相比,除磨耗外的其它物理指标均高于国外同类催化剂。在拟定条件下对该产品进行活性评价,其克劳斯转化率为 73.4 %，CS₂ 的水解率为 91.0 %，与国外同类催化剂相当。

b)催化剂的工业应用结果表明,研制的钛基硫磺回收催化剂具有良好的活性,用于兰州石化装置的克劳斯段时有机硫水解率超过 90 %，总硫收率约 96 %，工业应用效果较好。用于其它石化装置的克劳斯段时总硫收率高于 97.5 %，工业应用效果较好,具有大规模推广应用的必要。

参考文献：

[1] 陈赓良,肖学兰,杨仲熙. 克劳斯法硫磺回收工艺技术[M].

北京:石油工业出版社,2007,18-24.

[2] Pieplu A,Saur O,Lavalley J,et al. Claus Catalysis and H₂S Selective Oxidation [J]. Catalysis Reviews—Science and Engineering,1998,40(4):409-450.

[3] Clark P,Dowling N,Huang M. Reversible de Activation of TiO₂ in CS₂ Conversion Associated with Claus Reaction [J]. Applied Catalysis A:General,2008,343(1-2):104-108.

[4] Laperdrix E,Justin I,Costentin G,et al. Comparative Study of CS₂ Hydrolysis Catalyzed by Alumina and Titania [J]Applied Catalysis B:Environmental,1998,17(1-2):167-173.

[5] 蒲远洋,诸 林,杜通林. 亚露点硫磺回收及尾气处理新进展[J]. 天然气与石油,2006,24(1):42-46.

[6] 谭志强,陈小波,奚宁凯. Clinsulf-SDP 工艺特点及装置问题分析[J]. 天然气与石油,2004,22(2):40-43.

[7] 汪家铭. 超级克劳斯硫磺回收工艺及应用 [J]. 天然气与石油,2009,27(5):28-32.

[8] 倪 睿,高云鹏,郭 健,等. 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,2010,39(6):502-504.