

硫磺回收催化剂及工艺技术

孙力伟 (神华包头煤化工有限责任公司, 内蒙古 包头 014000)

摘要: 本篇论文主要概述了 20 世纪 70 年代以来我国硫酸回收催化剂以及工艺技术方面的成就, 主要回顾了硫磺回收和尾气加氢催化发展这两大领域, 同时也详细地介绍了催化剂的主要功能以及在工业领域的应用情况。当然也针对一些大型的硫回收装置进行了具体的阐述解释说明, 同时还详细的介绍了我国近年来在该领域中硫磺回收装置的发展, 以及借鉴了哪些国外先进技术和成熟经验, 而且现如今我国在这方面的研究和开发已经具备整套的自主知识产权。

关键词: 硫磺回收; 催化剂; 工艺

0 引言

关于通过克劳斯方法对硫磺进行回收的生产方式, 早在 20 世纪 60 年代就已经出现, 并且低碳硫磺回收工业装置在 1965 年就开始投入生产, 同时这也是首次在含硫天然气的产品内收集硫磺。到了 1971 年, 中国石化分公司就已经成功的实现了以炼油厂酸性气为主要原材料, 对硫磺进行再次回收的工艺流程, 这也意味着我国硫磺回收技术发展有了新的突破。随着近几年来我国高硫高酸原油的生产规模的逐步扩大, 再加上硫磺的回收装置不断的改进和提升, 以及国内的仪表控制不断先进化和设备成熟化, 都为硫磺回收提供了最为有力的条件。涌现出一批批在硫磺回收催化剂的开发领域有着独特的创新优势和重要的地位的企业, 这些企业在传统的基础上又开发出来了同时具备回收和处理的加工装置, 因此本篇论文主要阐述的是 20 世纪 70 年代以来, 中国石化硫磺在回收以及催化剂等相关工艺发展层面的进步历程。

1 硫磺回收以及尾气加氢催化剂的发展

在早期的发展历程当中, 硫磺的回收装置主要是依靠天然铝钒土催化剂, 该种方法的转化率能够达到 80%~85% 左右。自 20 世纪 70 年代中期起, 齐鲁石化研究院就开始从事 LS 系列硫磺回收催化剂领域的研究, 并成功于 20 世纪 80 年代研制出一系列应用于工业领域的硫磺回收装置, 而且在原有的克劳斯提取方法上将转化率也进一步得到了巨大的提升。尤其是到了 20 世纪 90 年代初期, 齐鲁石化研究院又推出了一系列新型的催化剂, 使硫磺的转化率又实现了进一步的飞跃, 近年来, 随着齐鲁石化研究院在催化剂和相关领域的研究不断的深入, 也相继与许多厂家合作, 联合开发出许多新型且高效的催化剂, 最终形成了具有自主知识产权并且能够完美的适应炼气场天然气等含硫酸的气体回收, 这一重大项目具有较为广阔的世界市场和发展前景。

2 催化剂的主要性能和工业应用

2.1 制硫催化剂

制硫催化剂种类可以分为以下几种, 分别是活性氧化铝型, 助剂型, 二氧化钛基抗硫酸盐化性, 脱“漏氧”保护型, 多功能型, 硫化氢选择氧化型。

2.2 克劳斯尾气加氢催化剂

当前在工业生产过程中常用的克劳斯尾气加氢催化剂的种类主要有三种, 分别是: 第一种是在 280~320℃ 左右的常规克劳斯尾气加氢催化剂; 第二种, 温度在 220~240℃ 的一种低温类型的克劳斯尾气加氢催化剂; 第三种是, 虽然低温, 但是耐氧高活性克劳斯尾气加氢催化剂。

2.3 硫磺回收工艺技术

到 2012 年, 我国已经有了将近 100 多家硫磺回收工艺技术企业, 并拥有近 300 套的硫磺回收装置。其中, 中国石化企业约有 59 近 60 套, 中国石油企业拥有 64 套, 其余的像煤化工, 化肥厂, 发电厂等等也各自拥有一定数量的硫磺回收装置。并且在这个过程中, 很多研究团队也在不断的借鉴国外先进的技术和较为可靠的经验, 对国内的催化剂装置进行不断的改进和创新, 最终形成了一套属于我国自主知识产权的完整的硫磺回收工艺技术, 该项技术能够实现了在多种不同条件下的硫磺回收。

2.4 大型硫磺回收装置技术特点分析

对我国石化青岛炼油化工有限责任公司在针对硫磺回收的过程进行分析, 该公司采用的装置和技术均来源于意大利相关企业, 并且整个流程是由中国石油工程建设公司提供基本的设计方案。全程由中国石化洛阳石油化工有工程公司全程设计, 当然装置是由克劳斯滞留单元以及尾气处理单元和液流托起单元等部分构成, 其次这其中包含的尾气处理装置是来由美国相关公司提供。该工程由我国为主导其他国际企业配合完成。

2.5 国产化配套硫磺回收技术

2.5.1 SSR 硫磺回收工艺

所谓的 SSR 硫磺回收工艺, 其实早在 1998 年, 该项技术就已经得到了较为广泛的应用, 并且这一项工艺是由山东三维石化工程有限公司与其他相关领域的公司联合开发。该项工艺的主要特点表现在三个方面, 第一个方面: 它对原料的酸性气的适应性非常强, 因此可广泛应用于一些石油化工企业和煤化工企业; 第二个方面: 不会涉及到加热炉, 所以, 在一定程度上避免了惰性气体混入系统, 因此能够使得整个过程包含的总气量

要比相同的工艺少 5%~15% 左右,同时尾气的净化度也较高,尾气污染物排放相对较少;第三个方面,使用外界共用的氢气作为原材料,但是对于氢气的纯度要求并不是很高,因此在生产过程中具有广泛的适应性。

2.5.2 ZHSR 硫磺回收工艺

该项工艺是由中国石化镇海炼化分公司开发而成的,并且该项技术依然采用线炉加热流程,在尾气净化的过程中采用还原加热的方法,并不依靠外界的氢源,在进行尾气净化的过程中采用两段吸收的方式和两段再生的技术,使得尾气净化得到了质的提升。当然还能够一定程度上促进燃料器和空气的混合比例,使其既能够产生热量,同时也能够最大程度的还原气体。

2.5.3 LQSR 节能型硫磺回收尾气处理技术

近几年来,国外的一些研究人员将研究的方向着眼于降低加氢转化器的入口温度,利用炼油厂的便利得到硫磺以及其相关装置。齐鲁石化研究院和其他的一些研究院联合开发了 LQSR 节能型硫磺回收尾气处理装置,该项处理方法的原理是采用再热方式将仪器内的气体加热到 220~240℃,这样不仅能够省去加热炉和换热器的复杂流程,同时还能够将后续的锅炉加热流程直接去掉。因此,它实现了在原理不变的条件下,增加了装置运行的可靠性,同时也降低了装置和技术的耗能量的目的。

3 新建大型硫磺回收装置设计原则及建议

当前如果有关于大型的硫磺回收装置,工艺,技术,设备的想法,可以选择国内的一些企业。但是,如果想要引进一些能够影响装置长期运行和硫磺整体的回收率的相关设备和仪器,我们可以优先考虑国外。

3.1 工艺和技术

需要科学合理的安排硫磺回收装置各个细小流程以及操作过程,当硫磺回收装置成为生产厂家唯一的酸性气体处理装置的情况下,就应该有明确的意思如果该项生产流程的停止,将会对整个炼油厂的生产带来不可忽视的影响,所以在硫磺回收装置和单元设计的过程中一定要采用最可靠安全的设计思路。

当然也要优先从满足国家法律环境保护法和相关法律法规的角度出发,确保硫资源能够获得最大程度的回收,以及需要选择回收率最高且技术最为先进的方案,这样能够在一定程度上保证硫元素的回收,并且防止尾气中含有过多的酸性气体,对空气造成不同程度的污染。

3.2 装置设计

在对硫磺回收装置设备选择的过程中,一定要充分的考虑回收工艺的特点,主要涉及以下五个方面,第一个方面是应该选择安全可靠的设备和工艺,只有这样才能保证整个流程的稳定和长周期运行;第二个方面就是一定要充分的考虑设备对压力的调节能力,尽可能不借助外界机械进行辅助操作;第三个方面要依照不同的酸性气体选取不同的控制系统;第四个方面是要选用最稳妥的一项公益流程,这样能够保证在维修的过程方便

快捷;最后一个方面就是一定要注意设备反应器的径向和轴向分布情况,确保没有偏流的现象,从而保证整个催化装置能够发挥其应尽的作用。

3.3 能耗情况

要想提升装置节能降耗就必须采用以下措施,分别是:第一种措施,就是要综合考虑不同温度情况下选用不同等级的蒸汽设备,这样才能够一定程度上降低能耗;第二项措施就要根据不同的供风压力选取不同的风机设置,从而降低总体的功率,这样对节能有一定的帮助;第三项措施则是要合理的安排动力设备的数量以及功率大小,并且选取较高频率的电机,这样既能够降低投资同时也能够一定程度上节约资源;最后一项措施则是从水资源节约的角度上出发,尽可能的采用空气制冷。

4 结语

随着近几年来我国高硫高酸原油的生产规模的逐步扩大,再加上硫磺的回收装置不断的改进和提升,以及国内的仪表控制不断先进化和设备成熟化,都为硫磺回收提供了最为有力的条件。涌现出一批批在硫磺回收催化剂的开发领域有着独特的创新优势和重要的地位的企业,这些企业在传统的基础上又开发出来了同时具备回收和处理的加工装置。需要着重注意的一点就是,对于国内的许多炼油企业来讲,在生产的过程中一定要注重减少损失。一方面能够体现该企业的技术水平,同时也能够体现该企业的生产管理水,当然也要在一定程度上显现其设备在减排和保护环境方面所能够达到的水平。

参考文献:

- [1] 商剑峰,刘爱华,罗保军,等.新型氧化铝基制硫催化剂的研制[J].齐鲁石油化工,2012,40(4):276-281.
- [2] 殷树青,徐兴忠.硫磺回收及尾气加氢催化剂研究进展[J].石油炼制与化工,2012,43(8):98-102.
- [3] 王志远,张东强,黎明.催化剂的应用与煤化工技术的发展[J].石油与化工,2017,23(4):22-28.
- [4] 李木择,李强.煤化工尾气处理技术的研究进展[J].装备与化工维修,2019(8):9-15.
- [5] 张丽丽等.氧化铝基制硫催化剂的研制与应用[J].齐鲁石油化工,2019,4(8):26-28.
- [6] 王在成.硫磺回收及尾气加氢催化剂研究进展[J].有机化学,2018,4(8):98-100.
- [7] 明仔成,李冬梅,等.新型氧化铝基制硫催化剂的研制与应用[J].化学与化工技术,2016,43(4):216-222.
- [8] 张奎奎,徐兴忠.硫磺回收及尾气中的关键问题研究[J].石油炼制与化工,2017,44(3):92-103.
- [9] 张明南,李强等.过程与控制技术中的尾气处理问题[J].中国石油化工,2015(4):26-29.
- [10] 殷树青,李冬梅.硫磺回收及尾气加氢催化剂研究进展[J].石油化工,2010,43(8):9-18.