

克劳斯硫回收装置催化剂的最新发展

张剑锋* 张华鄂

(化学工业部化肥工业研究所)

内容提要 本文在概述国内外克劳斯硫磺回收催化剂研制和使用情况的基础上,着重介绍了此类催化剂的选择原则、失活机理及氧化铝基、氧化钛基催化剂及尾气处理、直接氧化、降低硫损失的新型催化剂。

主题词 硫磺回收 克劳斯 催化剂

石油、煤炭及天然气中硫化物的存在限制了他们的应用。现已开发了多种有效脱硫工艺,但最终离不开 H_2S 处置。目前,少量 H_2S 脱除依赖于干、湿法直接转化工艺,而大量 H_2S 脱除需要硫回收工艺。克劳斯硫回收工艺是常用方法,国外已有克劳斯装置 400 余套,国内 20 多套。⁽¹⁾

自卡尔·克劳斯发明该工艺以来,历经改进,催化剂已发展到第二代。本文介绍各公司催化剂性能,简述新一代克劳斯 SRU 催化剂最新发展。

克劳斯催化剂的发展

70 年代前,天然氧化铝(铝矾土矿)广泛用于克劳斯装置;60 年代法国开发了高纯活性氧化铝,美国作了深入研究;70 年代,石油危机促使人们研究使用高硫原油,克劳斯装置增多,随着硫排放立法生效,迫使催化剂向具有高 COS/CS_2 转化率及低磨损方向改进,新型合成高活性球状 Al_2O_3 很快得到工业承认,但不久又发现催化剂易硫酸盐化, COS 水解活性不高,偶然氧化气氛不易失活,逐渐开始增加 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等助剂。其实早已有过这些研究,均因经济性 & 环境要求不高而

放弃。新型合成促进 Al_2O_3 催化剂的最佳配方是 Al_2O_3 92%~99%,添加剂 1%~8%,而铝矾土矿却含有 TiO_2 3%, Fe_2O_3 2%, SiO_2 6%。为提高抗硫酸盐化能力,可添加 Na_2O ;为提高有机硫转化能力,可添加 Co 和 Mo ;为延长寿命可制成纤维状、槽形、多孔砖及蜂窝状。⁽²⁾鉴此,近十年来开发的合成促进 Al_2O_3 可称为第二代克劳斯 SRU 催化剂。

克劳斯催化剂失活机理及选择

表 1 给出了克劳斯催化剂失活机理。⁽³⁾某些因素是暂时性的,再生可部分或全部恢复,某些是永久性的。通常热及湿老化,硫化及碳沉积是主要原因。

在选择克劳斯催化剂时,有多种理论依据:比表面、耐硫化能力、大孔隙度、微孔隙度、硬度、耐磨性、化学组成、外形尺寸和热冲击抵抗能力。往往是太强调其中之一而以其它为代价,表面积与化学组成对活性贡献大,一般认为 $300m^2/g$ 是有效活性所需,尤其在考虑 COS 水解反应时。但目前已发现 $130m^2/g$ 对促进克劳斯反应, COS/CS_2 转化仍有效。从工艺角度看,活性稳定性、抗硫化能力和热稳定性最为重要。另外,床层压降亦

* 710600,陕西省临潼火车站。

表1 克劳斯催化剂失活原因、机理及防止措施

原因	机 理	防止措施
热 老 化	多孔 Al_2O_3 在 $>480^\circ\text{C}$ 时孔道开始倒塌,发生于失控的再生过程时,速度加快	精细操作,研制耐热催化剂
湿热老化	水蒸气与 Al_2O_3 发生水合,发生于温度波动及停车再生阶段	维持露点以上操作,研制耐湿热催化剂
物理磨损	发生于装炉及首次通气阶段	气力输送装炉,研制柔软结构催化剂,吹扫反应器
碳 沉 积	烃类碳化取决于分子量及饱和烃,低分子量烯烃易渗透进入小孔聚合或碳化,酸气脱除系统带入烃类分子衍生物吸附,焦化;再生还原气析碳	控制气体组成;防止夹带高分子化合物,控制还原气组成,研究催化剂结构
物理污染	管道铁锈,耐火砖碎片,气体夹带外来物	吹扫管道,维护设备
硫 沉 积	硫沉积于表面,中毒程度与硫化物浓度、催化剂漆表面结构有关	抑制冷凝,控制硫脱附速率
硫 化	过量氧改变 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 比例,使 SO_2 吸附变成硫酸盐,高温烧嘴处局部氧化生成 SO_3 与 Al_2O_3 作用生成硫酸盐;氧化铝提供表面氧使 CS_2 变成 COS ,变成硫酸盐	研制抗硫酸盐化催化剂,使用脱氧催化剂,使用保护剂

须考虑,典型地,三级克劳斯催化剂压降约 1.97~3.95kPa,只占总压降的 5%~10%。

国内外研制和使用 氧化铝基催化剂⁽³⁾情况

恩格哈特生产牌号 SuReCat 催化剂(表 2)工业化五年,美国 80%硫磺回收生产厂使用 SuReCat,其特点是耐磨、结实及高孔性。以 907.2kg 散装、181.4kg 钢筒,45.4kg 聚合物袋及纸袋供货。公司仍产早期 SRU 催化剂 Porocel SRC24 及 SRC48 和 $\text{LPD}^{5/16}$ 及 $\text{LPD}^{5/8}$ 。

LaROche Chemicals 提供牌号 S—201 及 S—501 催化剂(表 3),其特点是高比表面、高纯度、高大孔性、高转化活性及低堆密度。以

45.4kg 多层防潮袋、136kg 纤维或钢筒、907.2kg 散装袋供货,前者可气力装卸。

巴斯夫生产牌号 R10—11 和 R8—11 催化剂(表 4)。

前者用于转化器,后者用于尾气处理,前者 H_2S , COS , CS_2 转化率分别可达 98%、90%、70%。

AlCOA 生产的 S-100 催化剂将活性与强度相结合,抗硫污染能力强,露点下操作,转化率高,强度不变,孔结构为双峰型,一面维持高活性,另一面反应物及产物扩散快,气阻小。 $1/4$ "、 $3/16$ "、 $1/8$ " 用于无尘气动装卸; $1/4$ " 或 $5/16$ " 适于积炭严重场合; $3/16$ " 活性稳定性好(表 5);本征活性最高的 $1/8$ " 适于亚露点下操作。

表 2 恩格哈特 SuReCat 催化剂

外形	2×4 及 3×6 目	球体
化学组成, %(重)		
Al ₂ O ₃		89.0
Fe ₂ O ₃ ¹⁾		2.0
TiO ₂ ¹⁾		2.8
SiO ₂ ¹⁾		6.2
挥发性物质在 983℃ 下失重 %		8
比表面 m ² /g		210~250
总氮孔容 cm ³ /g		0.4
<40 Å 孔容 cm ³ /g		0.2
堆密度 磅/英尺 ³		约 50
真密度 cm ³ /g		3.1~3.3
比热 英热单位/磅 1°F		约 0.19
磨损 30min		少
90min		少

1) 天然促进剂。

表 3 LaRoche Chemicals S-201 及 S-501 催化剂

	S-201	S-501
外形	球体	球体
等级	1/2"×1/4"	1/2"×1/4"
	3×6 目	3×6 目
	5×8 目	5×8 目
化学组成 %(干基)		
Al ₂ O ₃	93.6	93.5 ¹⁾
Fe ₂ O ₃	0.02	0.02
SiO ₂	0.02	0.02
Na ₂ O	0.35	0.45
烧失重 %(重)	6.0	6.0
比表面 m ² /g	280~360	225~275
大孔性 >700 Å cm ³ /g	0.08~0.14	0.08~0.14
堆密度 磅/英寸 ³	43~47	48~52
抗碎强度 (5 目球)		
磅	30~40	15~30
磨损 %	0.5~1.5	1.0~2.5

1) Al₂O₃ 及无机、无毒、非挥发性促进剂。表 4 巴斯夫 R₁₀₋₁₁ 和 R₈₋₁₁ 催化剂

	R ₁₀₋₁₁	R ₈₋₁₁
外形	5mm 球体	3mm 条状物
化学组成 %(重)		
Al ₂ O ₃	>95	平衡
杂质总重	约 0.2	
Fe ₂ O ₃	<0.05	
SiO ₂		约 2
Na ₂ O	<0.1	<0.1
M ₂ O ₃		约 13.5
C ₂ O		约 5
SO ₄		约 3
烧失重 %(重)	5	约 2
比表面 (BET) m ² /g	达 300	约 200
总孔容 cm ³ /g	约 0.5	约 1
堆密度 g/L	700	650
抗碎强度 kg	约 15	约 4
磨损 %	<1	<1
操作温度 °C	180~400	300~400
热稳定性 °C	达 700	达 500
压降 (0.2m/s)	MPa/m <30	<40
成本 (到欧洲) DM/kg	5	20

表 5 Alcoa S-100³/16" 催化剂

外形	球体
化学组成 %	
Al ₂ O ₃	95.1
Fe ₂ O ₃	0.02
SiO ₂	0.02
Na ₂ O	0.30
烧失重 (250~1200°C) %(重)	4.5
比表面 m ² /g	340
总孔容 cm ³ /g	0.55
堆密度 g/cm ³	0.72
大孔性 (>700 Å) cm ³ /g	0.11
抗碎强度 kg	25
磨损 %(重)	0.1
Al ₂ O ₃ XRD 初态	无定形 x 和 r

罗恩—普朗克于1962年使用 Al_2O_3 ，迄今有400家公司用其催化剂；若气体中无 COS/CS_2 ，推荐CR催化剂(表6)。以140kg油漆钢筒、塑料袋或散装供货。为保护该催化剂，法国阿奎坦(Aquitaine)开发的改良活性AM氧化铝催化剂添加了过渡金属氧化物、硫化物或硫酸盐，自身先硫酸盐化脱氧起保护作用⁽¹⁾。若用第二转化器进口气(3% H_2S ，1.5% SO_2)或稀酸气(3% H_2S)再生，温度应为350℃，接触时间4秒，表面积高于120 m^2/g ⁽³⁾。

表6 罗恩 普朗克 CR 催化剂

外形	4~8mm 球体
化学组成%(重)	
Al_2O_3	>94
Na_2O	0.3
活性金属盐	>5%
比表面 m^2/g	
	>270
孔容 ml/g	0.35
堆密度 g/cm^3	0.65~0.72
磨耗%(重)	0.2~0.4
平均抗碎强度 kg	>15

鲁奇生产RP—AM2—5催化剂用于Sulfreeen工艺(表7)⁽⁴⁾。

表7 鲁奇 RP AM2 5 催化剂

外形	$\phi 2\sim 5\text{mm}$ 球体
化学组成 Al_2O_3 晶形 α 或 γ 薄水铝石	
堆密度 g/cm^3	0.89
机械强度 kg	15.3
比表面 m^2/g	192
孔容 ml/g	0.30
最小孔半径 $\text{\AA}$	24
平均孔半径 $\text{\AA}$	31

催化剂及化学品工业提供CSR系列催化剂(表8)，其特点是抗硫酸、氨和胺能力强，强度高、价格廉，小颗粒催化剂上沉积物易再生。

表8 催化剂及化学品工业 CSR-2 催化剂

尺寸 $\phi(\text{mm})$	2~5	4~7	5~10
化学组成%(重)			
Al_2O_3	93.0	92.5	92.5
Fe_2O_3	0.03	0.03	0.03
SiO_2	0.03	0.03	0.03
Na_2O	0.3	0.3	0.03
烧失重%(重)	6.5	7.0	7.0
比表面 m^2/g	310	290	290
孔容 cm^3/g	0.41	0.41	0.41
堆密度 g/cm^3	0.82	0.81	0.81
抗碎强度 kg	15	25	40
磨耗%(重)	0.1	0.1	0.1

齐鲁石化公司研究院等单位研制LS系列催化剂(表9)⁽⁵⁾，LS—821用于一级转化器下部，LS—811用于上部及二级转化器，总硫转化率可达95.8%。

表9 齐鲁石化公司研究院等 LS 系列催化剂

型号	LS-821	LS-811
化学组成%(重)		
Al_2O_3	86.50	85.80
促进剂	6.52	—
Na_2O	0.18	0.35
Fe_2O_3	0.02	0.10
SiO_2	0.26	0.29
SO_4^{2-}	—	3.87
比表面 m^2/g	232	184
孔体积 ml/g	0.40	0.38
堆密度 g/ml	0.73	0.76
平均压碎强度 N	>98.1	>78.5
磨耗%(重)	0.8	—

CT 系列催化剂(表 10)⁽⁶⁾,其特点是浸渍法生产,低温克劳斯活性高,抗硫酸盐化能力强,活性稳定性好,热稳定性优于 RP—AM2—5。

表 10 四川石油管理局天然气
研究所等 CT 系列催化剂

型号	CT6—2	CT6—2 ¹⁾	CT6—4
外形	Φ4~6 球	Φ4~6 球	Φ3~6 球
化学组成%(重)			
Al ₂ O ₃	93.44	92.00	
SiO ₂	0.60	0.22	
Na ₂ O	0.19	0.51	
K ₂ O	0.10	0.10	
Fe ₂ O ₃	0.12	0.03	
堆比重 kg/l	0.69	0.68	0.89
压碎强度 kg	16	20	>10
磨耗%(重)	0.53	0.28	
比表面 m ² /g	199	260.7	188
<300Å 孔容 ml/g	0.28	0.401	0.30
平均孔径 Å	24	31	26
<100~50Å %	4.1	5.1	
50~22Å %	90.7	93.0	
<22Å %	5.2	3.0	
烧失重%(重)	5.12	6.39	
Al ₂ O ₃ 晶形	x, r α—Al ₂ O ₃	—	r

1)温州化工厂生产样。

氧化钛基催化剂^[3]的特点

TiO₂ 有利于克劳斯反应在 1906 年英国专利中早有记录,TiO₂ 催化剂对老化呈现高度稳定性,对 280~320℃ 下 COS/CS₂ 分解特别有利,处理含 SO₂/SO₃ 气时因 Ti(SO₄)₂ 和 TiSO₄ 不稳定而不易硫酸盐化,且自身具有足够的反应活性中心。失活机理是表面积丧失,但程度只有 Al₂O₃ 的 1/3。

罗恩—普朗克研制一种用于含 COS/CS₂ 气体的 CRS—31 催化剂(表 11),对 COS/CS₂ 水解活性高(最高转化率 95%),设计接触时间 3 秒,以 160kg 钢筒及塑料袋供货。公司还生产含少量 TiO₂ 的 CRS—21 催化剂。

表 11 罗恩—普朗克 CRS—31 催化剂

外形	Φ3.5 条状物
TiO ₂ %(重)	>85
堆密度 g/cm ³	0.95~1.05
比表面 m ² /g	100~140
冲击强度 kg/5mm 长	4

LaRoche Chemicals 生产牌号 S—701 催化剂,可操作在较低温度下,即使在 350℃,CS₂ 在 Al₂O₃ 上转化率也不如 300℃ TiO₂ 上的高(图 1),故操作费用低,维持良好的 H₂S/SO₂ 转化率是其特点。

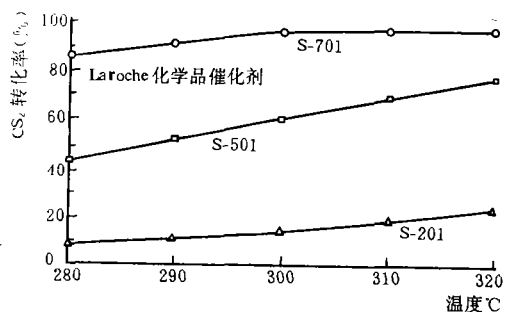


图 1 S 系列催化剂对 CS₂ 转化的研究

尾气处理、直接氧化及降低硫损失的新型催化剂

尾气处理催化剂从 Co—Mo HDS 催化剂演变而来。罗恩—普朗克提供用于焚烧炉处理 100~5000ppmH₂S 尾气的 CT739 催化剂;巴斯夫 R8—10 专为 300℃ 常压有机硫转化设计,转化率可达 80% 以上。Unocal 生产用于 BSR/Selectox 工艺的专有 Co—Mo 加氢/

水解催化剂。

在 Selectox 直接氧化工艺中使用的直径 $\frac{1}{8}$ " 条状催化剂由钒和铋组成,包括载于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的钒酸铋,以 V_2O_5 及 Bi_2O_3 计,含量分别为 7% 和 8%, Al_2O_3 至少 20%~30%^[6]。特点是稳定性好,冲击强度大,寿命长^[7]。在超级克劳斯工艺中用一种 Comprimo 催化剂^[6],是载于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 Fe_2O_3 ,比表面 $<20\text{m}^2/\text{g}$,总孔容的 10%,孔径为 5~500 Å。

另外,为降低克劳斯反应炉硫损失,科学(Corning)玻璃公司产牌号为 9475、9494 催化剂(表 12)^[2],在 Al_2O_3 后, COS/CS_2 转化率大大提高,达 57.0% 及 99.5/98.3%。

表 12 Corning 公司蜂窝状催化剂

牌号	9475	9494
化学式	$2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
俗名	莹青石	多铝红柱石
Al_2O_3 % (重)	40.4	87.4
SiO_2 % (重)	43.7	12.6
蜂窝结构性质		
孔密度 孔数/cm	10	10
壁厚 mm	0.83	—
几何表面积 cm^2/cm^3	6.47	—
密度 g/cm^3	0.55	—
强度 MPa		
轴向抗压	22.8	—
孔向抗碎	20.7	26.3
横向抗碎	~3.43	—
熔点 $^{\circ}\text{C}$	~1450	~1850
工作温度 $^{\circ}\text{C}$	~1350	~1750
开孔率 %	33	47
平均孔径 μm	3.5	0.5
BET 比表面 m^2/g	0.11	0.97

结 束 语

近十年来,克劳斯 SRU 催化剂发生着重大的改变,虽以 TiO_2 为主的催化剂尚未占据绝对优势,但在习用高纯 Al_2O_3 中添加某种组分的促进型催化剂是满足新工艺要求的更佳选择。由于 TiO_2 具有更高的 COS/CS_2 水解初始活性,故考虑尾气硫含量低,回收率高时, TiO_2 最为有效。笔者认为,在我国开展 TiO_2 催化剂的研究势在必行,当然,现有 Al_2O_3 催化剂的生产经验应着力改进,进一步提高 COS/CS_2 转化率,从而获得更高经济效益。

参 考 文 献

- [1] 陈康良. 克劳斯法硫磺回收及其尾气处理技术的发展动向. 石油炼制, 1990, 6: 21~27
- [2] E A Luinstra *et al.* Catalyst Added to Claus furnace Reduces Sulfur Losses. Hydrocarbon Processing, 1989, 168(7): 53~57
- [3] Sulphur. New Generation SRU Catalysts Are More Active More Durable. 1990, 211: 27~36
- [4] 四川石油管理天然气研究所. Sulfreen 工艺与 CT6—4 催化剂. 石油炼制, 1990, 3: 17~22
- [5] 齐鲁石化公司研究院等. LS—821 助剂型硫磺回收催化剂工业应用试验总结. 石油炼制, 1990, 3: 23~28
- [6] 罗守坤, 唐昭峰. 超级克劳斯硫磺回收技术及选择性氧化催化剂. 齐鲁石油化工, 1989, 17(5): 23~26
- [7] J A Lagas, J Borsboom, P H Berbrn. Selective-Oxidation Catalyst Improves Claus Process. Oil & Gas Journal, 1988, 86(41): 68~72

(本文收稿 1991—06—08)

Through the analysis of fair model solution, a applied method for analyzing the repressuring data affected by phase redistribution in well bore is presented in this paper and the multi-solution problem presented due to the parameters not being separated in past analysis is solved, making the well test analysis method considering phase redistribution in well bore step into a applied stage.

subject Headings: phase redistribution in well bore, abnormal characteristic, early approximate solution, well test analysis method.

Jia Yonglu and Zhao Birong: Application of Laplace Transform and Numerical Inversion to Well Test Analysis, NGI(12)1, 1992: 60~64

In this paper, the application of Laplace transform to modern well test analysis of oil and gas wells is discussed, and the modern well test analysis model often used to homogeneity and double medium is given out, and the precision and skill of numerical inversion are studied. This model and method have been applied to modern well test interpretation software, possessing certain guiding significance for modern field well test analysis.

Subject Headings: well test analysis, Laplace transform, mathematic model, numerical inversion.

GAS PROCESSING AND UTILIZATION

Zhu Likai: Solubility of H₂S and CO₂ in Water Solutions of Alkanolamine, NGI 12(1), 1992: 65~69

This paper gives the pseudo-equilibrium constants necessary for calculating the solubility of H₂S and CO₂ in the water solutions of monoethanol amine (MEA), diethanol amine (DEA), diglycol amine (DGA), di-isopropanol amine (DIPA), methyl diethanol amine (MEDA), triethanol amine (TEA) and two kinds of chemical-physical solvent [sulfolane (SF)-DIPA, sulfolane (SF)-MEDA]. The scope of application of these water solutions of alkanolamine almost covers all treating regions of sour gas. The author also briefly introduces the solubility data of H₂S and CO₂ in water solution of a new solvent-AMP (2-amino-2 methyl-1-propanol).

Subject Headings: natural gas purification, hydrogen sulfide, carbon dioxide, alkanolamine solution, solubility.

Zhang Jianfeng and Zhang Hua: Newest Development of Catalyst Used in Claus Sulfur Recovering Equipment, NGI 12(1), 1992: 70~75

Based on briefly describing the domestic and oversea development and application situation of Claus sulfur recovering catalyst, this paper emphatically introduces the selection principle of this kind of catalyst, activity loss mechanism, aluminium oxide- and titanium oxide-base catalysts, tail gas treatment and direct oxidation as well as new catalyst of reducing sulfur loss.

subject Headings: Sulfur recovering, Claus process, catalyst.

Xiao Jintang: Research Developments of the Corrosion Inhibitors Used in Super Sour Gas Wells, NGI 12(1), 1992: 76~82