

# 影响硫回收催化剂活性的因素与控制措施

刘锦光

6127241988\*\*\*\*1610

【摘要】克劳斯硫回收装置中,硫催化剂的高活性运行直接影响硫转化率和装置的平稳运行。一般来说,催化剂的基体是耐热氧化物,通常是 $Al_2O_3$ ,使用寿命为3年。如何保持催化剂的活性,延长其使用寿命,是长期生产运行中不可忽视的问题。

【关键词】硫回收;催化剂;活性;防护措施;

分析了硫磺回收中催化剂活性下降的原因及预防措施。对于因硫沉积、碳质沉积和硫酸化等外部因素导致的催化剂活性下降,可采用脱硫、烧炭和还原等方法恢复其活性,延长催化剂的使用寿命。

## 1 活性衰退原因的分析

1.1 催化剂的内部结构发生变化。催化剂的老化过程是使用过程中内部结构的变化,导致表面积减小。老化过程可分为热老化和水热老化,它们是由高温和液态水引起的。500 以下,过程非常缓慢。如果催化剂床层温度超过550 ,催化剂组分会发生相变,逐渐生成高温氧化铝,表面积急剧下降,多孔氧化铝通道开始坍塌,使催化剂永久失活。运行中应特别注意催化剂床层的温度变化,严禁超温。

1.2 外部因素导致的活性下降。影响催化剂活性下降的外部因素主要有三种,即硫沉积、碳沉积和硫酸化。它们引起的催化剂活性下降是暂时的,可以恢复。(1) 硫沉积。在使用过程中,催化剂表面的活性中心会被单质硫覆盖,在冷凝和吸附的作用下可能发生单质硫的沉积。冷凝,当反应器的操作温度低于工艺中硫的露点时,硫蒸气冷凝沉积在催化剂上,堵塞催化剂颗粒的微孔,甚至堵塞催化剂颗粒之间的孔隙,不仅影响催化剂的活性,还会导致催化剂床层的压降增加;吸附:虽然反应器的操作温度高于工艺气体的硫露点,但由于表面积大、微孔结构,硫蒸气会因吸附和毛细管冷凝而吸附在表面活性中心,降低催化剂活性。这个过程是可逆的过程。为了恢复催化剂活性,通常采用提高床温的方法来蒸发冷凝的硫,解析吸附的硫并将其挥发到工艺气体中。(2) 碳质材料的沉积。在酸性气体燃烧过程中,所含的碳氢化合物有时不能完全燃烧,产生焦炭和焦油状含碳物质。它们很容易被催化剂吸附并沉积在初级反应器的顶部。如果沉积的焦炭量过大,并延伸到整个床层,会增加床层的压降,影响硫磺产品的质量。焦油基烃-硫聚合物是由工艺气体中夹带的重烃或有机溶剂与元素硫在高温下反应生成的。焦油沉积在催化剂表面,堵塞催化剂颗粒表面的微孔,降低催化剂的活性。当沉积在催化剂表面的焦油质量分数达到1%~2%时,将完全失去活性。(3) 硫酸盐的形成。在工艺气体中

$SO_2$ 、 $SO_3$  和  $O_2$  的作用下,催化剂中的氧化铝和氧化铁会转化为硫酸盐,占据催化剂的表面活性中心,降低催化剂的活性。催化剂表面的硫酸化可能以几种方式发生。在装置正常运行过程中, $SO_2$  和化学吸附在  $Al_2O_3$  表面的氧气或氢氧化物生成硫酸盐,但量很少。如果工艺气体中存在  $SO_3$  或  $O_2$ ,即使只有几毫克/升,也会加速催化剂的硫酸化。在催化剂表面生成的硫酸盐的量不会无限增加,因为生成的硫酸盐可以与工艺气体中的  $H_2S$  反应并被还原以再生  $Al_2O_3$ 。当生成速度等于还原速度时,硫酸盐的量不再增加,达到平衡状态。(4) 固体机械杂质。催化剂磨损和上游夹具带来的固体机械杂质也会导致催化剂活性下降。

1.3 物理因素。(1) 热老化。热老化是指催化剂在高温下长时间连续使用,导致微孔塌陷,孔隙率降低,从而降低比表面积和传质能力。硫磺回收装置在正常运行条件下,随着运行时间的不断延长,为了保证催化剂活性,运行温度也在不断升高,因此热老化问题不可避免。但只要减少异常操作,将床温控制在400 以内,热老化对催化剂的影响是非常有限的。(2) 磨损。磨损是催化剂在长期运行中的磨损和消耗现象,耐磨性是克劳斯催化剂的重要性能之一。耐磨性低会导致催化剂粉化,催化剂粉过多会导致压降增大、窜槽、硫块形成、冷凝器堵塞。

## 2 硫回收催化剂活性影响的防范策略

2.1 严格控制操作参数。从工艺上看,除了选择注重活性稳定性、抗硫化性、热稳定性和抗硫酸盐化性的催化剂外,生产操作中各点的操作参数应严格控制在工艺指标内,防止反应器床层温度过高,以免造成催化剂内部结构发生变化,永久失去活性;同时也不能太低,避免大量硫沉积对催化剂活性的影响。进一步提高操作人员的操作水平,最大限度地减少因操作不当造成的催化剂活性下降。

2.2 催化剂脱硫。(1) 装置运行过程中的脱硫措施。在工厂正常运行的情况下,转炉的操作温度可以定期升高。从一段炉开始,床层入口温度依次升高15~30 ,维持36~48小时,可吹出部分沉积硫,使催化剂恢复高活性。(2) 停车时的脱硫措施。在工厂停工之前,必须清除沉积在工厂内

部和催化剂内部的硫。第一步是将转炉入口温度提高 15 ~ 30 ℃，保持 36 ~ 48 小时；第二步：将酸性气体切换成燃气，按化学当量燃烧，向燃烧炉内喷入水蒸气，防止燃烧炉耐火材料受损而产生碳；让燃烧尾气在 315 ~ 370 ℃ 下流经每个转化器的催化剂床层。冷凝器无液硫流出后，继续吹扫 12 ~ 24 小时，然后降低吹扫温度。当低于硫燃烧温度 (180 ~ 208 ℃) 时，开始引入少量空气，控制空气流量，使进入转炉的气流中氧含量低于 1% ~ 2%，并严密监视床温和进、出口气体的温差 (温差升高，表示硫燃烧，应立即降低氧含量)；然后逐渐增加空气量，减少燃料量，从而将装置冷却到环境温度。它也可以在惰性气体的保护下冷却。如果有 350 ℃ 以上的过热蒸汽，也可以用来扫硫，但除硫后，蒸汽仍要用惰性气体代替，以防系统中水分凝结造成设备腐蚀。短期停车时，只需将床层入口温度提高 15 ~ 30 ℃，保持 36 ~ 48 小时，等待运行。

2.3 碳质材料中碳的燃烧措施。当催化剂中沉积的焦油含量较少时，可以通过更换床顶部的催化剂来恢复催化剂活性。如果焦油沉积延伸至整个床层，则需要更换所有催化剂或采取烧炭措施。烧炭前，脱硫后才能进行脱硫。烧炭的操作步骤如下：脱硫后，逐渐切换酸性气体为燃气，按化学当量燃烧，逐渐升温至 450 ~ 500 ℃，然后调节进入燃烧炉的风量，使转炉气流中的含氧量不超过 1%，并注意系统各部分的温度变化，不超过 550 ℃；为了保护燃烧炉的耐火材料并控制碳的生成，应向燃烧炉中注入适量的蒸汽。烧炭的效果可以根据转炉进出口气流中 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的含量来判断。当气体中 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 含量恒定时，停止烧炭，切换到酸性气体或停止工作。烧炭时，容易使催化剂局部过热，加速催

化剂老化。虽然烧炭提高了催化剂的活性，但其表面积却大大减少了。一般情况下，应严格控制酸性气体中碳氢化合物的含量，改善燃烧条件，防止积碳。除非必要，否则不建议烧炭。

2.4 硫酸盐还原操作。改变条件，即提高 H<sub>2</sub>S 含量和床温，可以促进硫酸铝再次转化为氧化铝。操作方法如下：将一段炉入口温度升至 340 ~ 370 ℃，二段炉入口温度升至比一般操作温度高 30 ℃，保温 12 ~ 24 小时，除去吸附在催化剂表面的单质硫；然后，将工艺气体中 H<sub>2</sub>S 和 SO<sub>2</sub> 的分子比调节至 2.5 或更高并保持 24 ~ 36 小时，然后将温度和 H<sub>2</sub>S 和 SO<sub>2</sub> 的比例恢复至正常操作条件，并观察催化剂活性恢复。这一过程将导致 H<sub>2</sub>S 转化率的降低，尾气中 H<sub>2</sub>S 和 SO<sub>2</sub> 含量的增加将导致污染。

总之，影响硫磺回收装置催化剂活性的外部因素有床温、碳中毒、硫中毒和硫酸化。在硫磺回收生产中，通过严格控制操作参数，可以降低因操作不当造成的催化剂活性下降。由于外部因素导致催化剂活性降低，可以采取不同的预防措施来恢复催化剂的活性。实践表明，只有深入了解催化剂活性，才能正确使用催化剂，保持反应活性，延长使用寿命，发挥应有的经济效益。

## 【参考文献】

- [1] 张新宇. 关于影响硫回收催化剂活性的因素与控制措施. 2020.
- [2] 陈丹萍. 王海丽, 硫回收催化剂活性衰退原因分析及防止措施. 2019.