

文章编号:1673-5005(2009)05-0151-05

再生条件对硫转移剂脱硫性能的影响

崔秋凯^{1,2}, 张 强¹, 李春义¹, 古云磊¹, 刘富余¹, 山红红¹

(1. 中国石油大学 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266555;

2. 中国石油天然气股份有限公司 大港石化公司, 天津 大港 300280)

摘要:采用提升管循环流化床连续反应再生手段,考察再生条件对硫转移剂脱硫性能的影响。结果表明:随着再生温度的增加,硫转移剂的脱硫活性增加;再生器主风量影响催化剂的烧焦效果,但对硫转移剂的脱硫率没有明显的影响;烟气中过剩氧含量降低,硫转移剂的脱硫效果受到影响,但实验所用硫转移剂在烟气中氧气体积分数为 0.8% 时,SO₂ 脱除率可达 90%;催化剂在再生器中的停留时间明显影响硫转移剂的脱硫性能,停留时间越短,则脱硫率越低,即使停留时间为 13 min,催化剂的脱硫率也可超过 81%。

关键词:催化裂化;硫转移剂;再生;脱硫活性

中图分类号: TQ 624.9 **文献标识码:** A

Effects of regeneration condition on desulfuration activity of sulfur transfer additive

CUI Qiu-kai^{1,2}, ZHANG Qiang¹, LI Chun-yi¹, GU Yun-lei¹, LIU Fu-yu¹, SHAN Hong-hong¹

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;

2. Dagang Petrochemical Company, PetroChina, Dagang 300280, China)

Abstract: Adding the sulfur transfer additive in the reaction-regeneration system of FCC process is a method to reduce the content of SO_x in the regeneration flue. The riser recycling-bed units were used to investigate the effects of regeneration condition on desulfuration activity of sulfur transfer additive. The results show that the desulfuration activity of sulfur transfer additive increased continuously with the increase of regeneration temperature. The flow rate of main air in regeneration influenced the coke-burning, but not the desulfuration activity. The excess oxygen in the regeneration flue is low, which causes reducing of desulfuration activity. But the desulfuration ratio is 90% when the content of excess oxygen in flue gas is 0.8%. The desulfuration activity decreases continuously with the decrease of residence time in regenerator, but the desulfuration ratio is over 81% when the residence time is 13 min.

Key words: FCC; sulfur transfer additive; regeneration; desulfuration activity

降低催化裂化(FCC)烟气中 SO_x 的方法主要有烟道气的洗涤、原料油加氢脱硫和采用硫转移剂等。使用硫转移剂是最简单、经济而又有效的脱硫手段^[1-2]。硫转移剂是以添加剂的形式加入到 FCC 装置中,与主催化剂一起在反应器和再生器间循环,结焦催化剂在再生器中燃烧形成含有 SO₂ 的烟气,硫转移剂则将 SO₂ 氧化并吸附在其表面,形成硫酸盐;当催化剂循环到提升管反应器中,不稳定的硫酸盐被还原成硫化氢,随干气进入硫磺回收系统,从而

减少烟气中 SO₂ 的质量分数^[3-7]。再生器和提升管反应器分别是硫转移剂发生吸硫反应和活性恢复的场所。笔者利用小型提升管装置研究操作条件对烟气硫含量以及硫转移剂脱硫性能的影响。

1 实验

1.1 脱硫活性测试装置

采用自制脱硫评价装置(图 1)对硫转移剂的脱硫效果进行评价。用空气压缩机打入空气,将噻吩

收稿日期:2009-04-23

基金项目:中国石油天然气股份有限公司项目(07-03-g6)

作者简介:崔秋凯(1964-),男(汉族),河北昌黎人,博士研究生,从事工业催化方面的研究。

带入反应器 I 中进行燃烧反应,生成烟气;然后直接通入模拟 FCC 再生器环境的反应器 II 中,进行脱硫反应,尾气由烟气分析仪进行分析。

硫转移剂的脱硫效果以及操作条件对其性能影

响的研究在 XTL-5 型提升管循环流化床催化裂化实验装置上进行,该装置可以模拟工业催化裂化装置的实际运行情况^[8]。实验所用原料油为格尔木催化原料,性质见表 1。

表 1 格尔木催化原料的性质
Table 1 Properties of GEERMU FCC feedstock oil

密度(20℃) $\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	康氏残炭 值 $w_c/\%$	元素组成 $w_e/\%$						四组分 $w_F/\%$			
		C	H	S	N	V	Ni	饱和分	芳香分	胶质	沥青质
890	4.56	85.99	12.89	0.5	0.51	0.000064	0.00166	57.51	20.38	22.04	0.07

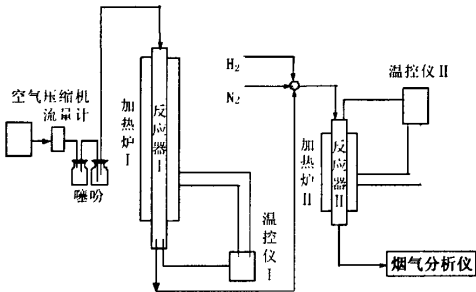


图 1 自制实验装置

Fig.1 Home-made experimental facilities

1.2 烟气分析仪器

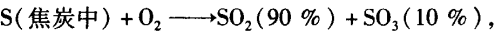
烟气中 SO₂ 的含量由烟气分析仪 Testo 350EPA 来测量。其工作原理是探针插在气体中,气体通过管道由泵送入烟气分析箱。在此,气体中的 SO₂ 与分析箱中的传感器发生化学反应,然后对信号进行处理,得到气体中 SO₂ 的质量分数。

2 结果分析

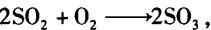
定义硫转移剂的脱硫活性为

$$D_e(\text{SO}_x) = \frac{\text{加剂前后烟气中 SO}_2 \text{ 的质量分数差}}{\text{加剂前烟气中 SO}_2 \text{ 的质量分数}}$$

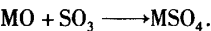
在 FCC 装置的再生器中,结焦的催化剂燃烧产生 SO_x,CO,CO₂,NO_x 等。在 SO₂ 生成的同时,硫转移剂将其吸收形成硫酸盐,反应过程如下:



(1)



(2)



(3)

由此可以认为,再生器相当于硫转移剂与 SO₂ 发生反应的反应器。FCC 再生器的操作条件可能会影响二者发生作用的速度,进而影响硫转移剂的脱硫效果,为此分别研究再生温度、主风量、及催化剂在再生器中的停留时间对烟气中 SO₂ 含量的影响。

2.1 再生温度的影响

图 2 为再生温度对加剂前后烟气中 SO₂ 含量的

影响。从图中可以看出,加剂前,再生温度从 680℃ 增加到 725℃ 时,烟气中 SO₂ 的质量分数从 90 × 10⁻⁶ 增加到 130 × 10⁻⁶,基本与反应温度呈线性变化。反应温度增加引起烟气中 SO₂ 的质量分数变化的可能原因是,当再生温度为 680℃ 时,催化剂再生不完全,焦炭上有部分硫没有完全燃烧生成 SO₂,所以烟气中的 SO₂ 质量分数较低;当再生温度达 700℃ 时,焦炭基本能再生完全,硫化物充分燃烧,所以烟气中的 SO₂ 质量分数有所增加。再生温度越高越容易使硫化物燃烧完全。但是,再生温度继续增加,引起催化剂循环带入反应器中的热量增加,使催化剂上的积碳量增加,引起再生烟气中 SO₂ 的质量分数随再生温度增加而增加。

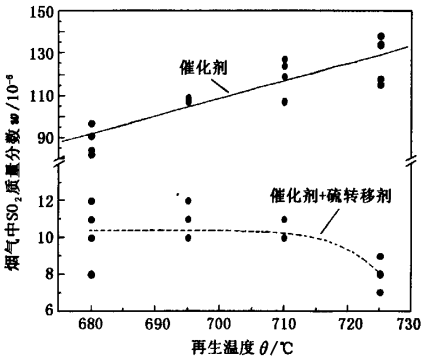


图 2 再生温度对加剂前后烟气中硫含量的影响

Fig.2 Effect of regeneration temperature on sulfur content in flue gas

加入硫转移剂后,烟气中 SO₂ 的质量分数呈先平缓后降低的趋势,与加入硫转移剂前烟气中 SO₂ 的质量分数随再生温度变化的趋势不同。再生温度为 680℃,烟气中 SO₂ 的质量分数为 12 × 10⁻⁶ 左右,SO₂ 脱除率为 87%;再生温度为 725℃,烟气中 SO₂ 的质量分数为 8 × 10⁻⁶ 左右,SO₂ 脱除率可以达到 93%。说明当其他操作条件不变时,再生温度越高,硫转移剂的脱硫效果越好。这种现象对应用硫

转移剂的单位可根据装置的具体情况选择合适的添加比例,对于再生条件苛刻的装置,由于硫转移剂的脱硫能力较强,可适当减少硫转移剂的添加量。

硫转移剂床层温度对硫转移剂吸硫能力的影响见图3。

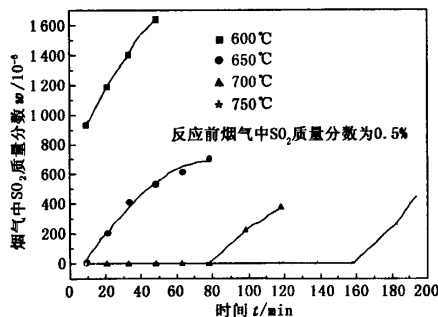


图3 吸硫温度的影响

Fig.3 Effect of absorption temperature of sulfur

从图3可以看出:当硫转移剂床层温度为600℃时,反应10 min,反应器出口SO₂质量分数就较高,为 900×10^{-6} 左右,并且随着时间的延长,其质量分数直线上升,可见硫转移剂几乎无氧化吸硫能力;床层温度升高到650℃,反应10 min,反应器出口SO₂质量分数较低,硫转移剂具有一定的吸硫能力,但反应时间稍微延长,反应器出口SO₂质量分数迅速升高,说明温度升高,硫转移剂的氧化吸硫能力虽然略有增加,但还是较差,不能长时间保持较高的吸硫能力;反应温度提高到700℃,反应初期反应器出口SO₂质量分数几乎为零,并能在80 min内保持此出口质量分数,说明与低温时相比,其氧化吸硫能力显著增加;反应温度增加到750℃时,在160 min内,反应器出口SO₂质量分数都可以保持为零,说明硫转移剂对SO₂的吸附量进一步增加。由此可以证明,增加硫转移剂床层温度,更有利于硫转移剂对SO₂的氧化吸附。有研究也得到了类似的实验现象^[9],并有研究者发现^[10],SO₂在镁铝尖晶石上的吸附至少存在两种吸附态:弱吸附态和强吸附态。温度升高,一方面导致弱吸附态减弱,另一方面使晶格氧的活性增强,有利于弱吸附态转化为强的化学吸附态。由于后者的效应远超出了前者,因此,温度升高导致尖晶石上SO₂吸附量增加。

2.2 再生器主风量的影响

再生器的主风为压缩空气,用于燃烧催化剂上的焦炭,使催化剂活性得到恢复。实际操作过程中,主风流量控制在能使催化剂完全再生的最低限度。本实验室的再生器为电加热式,为使催化剂能完全

再生,烟气中过剩氧含量比工业装置要高。

图4为调变再生器的主风流量对加剂前后烟气中SO₂质量分数的影响。从图中可以看出:加入脱硫助剂前,由于主风流量为700 L/h时,从再生斜管取出的催化剂略微有些发黑,催化剂的焦炭燃烧不是特别充分,二氧化硫也未能完全生成;主风流量为800 L/h时,催化剂能完全再生。两种条件下,二氧化硫质量分数基本相当,为 120×10^{-6} 。主风流量为900和1000 L/h时,烟气中的氧含量增加,催化剂上的焦炭在800 L/h的主风下,就能燃烧完全,再增加主风流量,出现了更多的过剩氧,由于过量的空气对烟气中SO₂有所稀释,使二氧化硫质量分数降低。可见在保证催化剂能完全再生的前提下,再生器主风量增加,烟气中SO₂质量分数逐渐降低。加入硫转移剂后,烟气中SO₂质量分数出现了同样的变化趋势,两条曲线的变化弧度基本一致,说明再生器主风流量的变化对硫转移剂的脱硫效果基本没有影响。

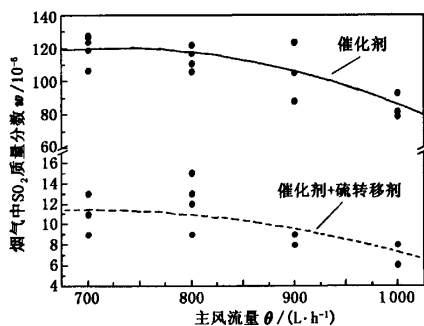


图4 再生器主风流量对加剂前后烟气中硫含量的影响

Fig.4 Effect of main air flow in regeneration on sulfur content in flue gas

2.3 烟气中过剩氧含量的影响

由硫转移剂发生作用的反应式(1)~(3)可以看出,再生器中氧气的含量决定了催化剂上焦炭燃烧生成SO₂以及SO₂发生转化形成SO₃的速度,当烟气中的过剩氧含量较低时,可能影响到硫转移剂的脱硫性能。为此,考察了烟气中剩余氧含量的影响。

国内某厂用含硫0.68%~0.8%的掺渣油原料裂化,待生剂含碳1.01%,含硫0.45%~0.62%,经一段再生后含碳0.27%,含硫0.085%~0.1%,硫的脱除率为73%,硫的脱除率为81%,说明硫的燃烧速度要比碳的快^[11]。所以,只要催化剂的烧焦完全,催化剂上的硫都能完全燃烧形成SO₂,因此可以认为在催化剂完全再生的条件下,O₂质量分数基本不影响焦炭上硫生成SO₂的速度。因而,能否将

SO₂ 迅速氧化成 SO₃, 即反应式(2)为硫转移剂吸收 SO₂ 的控制步骤, 决定了硫转移剂的最终脱硫率。从反应式可以看出, SO₂ 与 O₂ 的摩尔比为 2, 即二者质量比为 4 时, 可以生成 SO₃。如果烟气中 SO₂ 质量分数为 120×10^{-6} , 只需要 30×10^{-6} 的 O₂ 就可以转化成 SO₃, 理论需氧量相当少。但是, 由于此反应为可逆的放热过程, 在相同的压力、温度和二氧化硫质量分数条件下, 氧气的初始质量分数决定了 SO₃ 的生成速度。所以, 从理论上分析, 烟气中过剩氧的质量分数会影响硫转移剂的脱硫效果。

图 5 为本实验条件下加入硫转移剂后调节烟气中的氧含量对硫转移剂脱硫性能的影响。

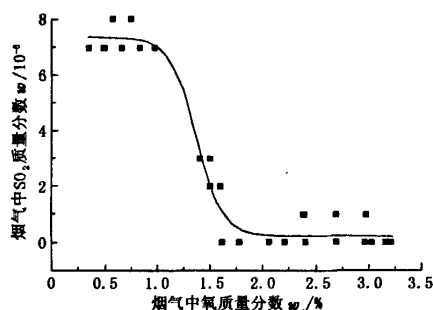


图 5 烟气中氧含量对硫转移剂脱硫性能的影响

Fig. 5 Effect of oxygen content in flue gas on desulfuration performance of sulfur transfer additive

从图 5 可以看出: 当烟气中的氧含量大于 1.5% 时, 烟气中 SO₂ 质量分数较低, 仅为 1×10^{-6} 左右; 当烟气中的氧含量较低, 小于 1% 时, 烟气中的 SO₂ 质量分数为 $7 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ 。可见, 氧含量增加, 烟气中 SO₂ 质量分数逐渐降低, 说明烟气中过剩氧含量确实影响了硫转移剂的脱硫性能。但是, 由于未加入硫转移剂前, 空白实验中烟气中 SO₂ 质量分数为 $103 \times 10^{-6} \sim 120 \times 10^{-6}$, 即使脱硫后二氧化硫的质量分数为 8×10^{-6} , 硫转移剂的脱硫率也可以达到 90% 以上, 仍具有较高的脱硫率。这主要是由于使用的硫转移剂具有较高的氧化性能, 加快了 SO₂ 与 O₂ 反应生成 SO₃ 的速度, 因而也可以在较低的过剩氧情况下具有较高的脱硫率。

2.4 催化剂在再生器中停留时间的影响

再生器是硫转移剂吸收烟气中 SO₂ 的反应场所, 催化剂及硫转移剂在再生器中的停留时间决定了硫转移剂与 SO₂ 的接触时间。其他条件不变时, 通过改变催化剂在整个装置中的藏量可以调整催化剂在再生器中的停留时间。图 6 为催化剂藏量或催

化剂在再生器中的停留时间对硫转移剂脱硫效果的影响。从图中可以看出: 保持剂油比不变, 当催化剂在装置中的总藏量增加时, 催化剂在再生器中的停留时间就逐渐延长; 藏量为 5.25 kg, 停留时间为 30 min 时, 烟气中 SO₂ 质量分数为 8×10^{-6} 左右, 脱硫率为 92.7% (空白烟气中 SO₂ 的平均质量分数为 109×10^{-6}); 藏量为 3.30 kg, 催化剂在再生器中的停留时间为 13 min 时, 烟气中 SO₂ 质量分数为 $17 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$, 脱硫率可达 84.4% ~ 81.7%。可见催化剂在再生器中停留时间延长, 烟气中 SO₂ 质量分数降低, 说明延长催化剂在再生器中的停留时间, 更能促进烟气中 SO₂ 与硫转移剂的接触, 更有利于提高硫转移剂的脱硫率。这也给硫转移剂的设计提出要求, 要求其在短时间内, 快速将 SO₂ 氧化生成 SO₃, 并形成硫酸盐, 这种性能优良的催化剂才能适应不同的再生环境。

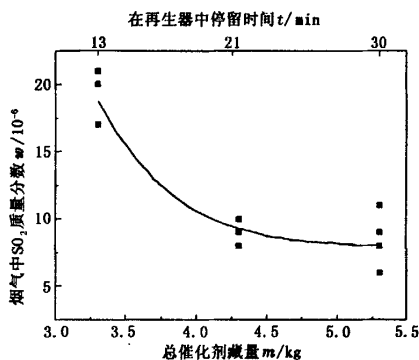


图 6 催化剂藏量对烟气中硫含量的影响

Fig. 6 Effect of catalyst inventory on sulfur content in flue gas

3 结 论

- (1) 再生温度增加, 硫转移剂的脱硫能力增强。
- (2) 再生器中主风流量影响催化剂的烧焦效果, 在保证完全烧焦的前提下, 主风流量对硫转移剂的脱硫效果没有明显的影响。
- (3) 烟气中过剩氧含量影响硫转移剂的脱硫能力, 但只要硫转移剂具有较高氧化能力, 在保证催化剂能完全再生的条件下, 烟气中的过剩氧含量即使较低, 硫转移剂也能具有较高的脱硫率。
- (4) 催化剂在整个装置中的藏量影响催化剂在再生器中的停留时间, 硫转移剂在再生器中停留时间过短, 其脱硫效果变差。为保证较高的脱硫率, 要求硫转移剂具有快速氧化吸硫能力。

参考文献:

- [1] 朱仁发,李承烈. FCC 再生烟气的脱硫助剂研究进展[J]. 化工进展, 2000,19(3):22-29.
ZHU Ren-fa, LI Cheng-lie. Catalyst additive for D_e - SO_x of flue gas in fluid catalytic cracking (FCC) units[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2000, 19(3):22-29.
- [2] 刘忠生,林大泉. 催化裂化装置排放的 SO_2 问题及对策[J]. 石油炼制与化工, 1999,30(3):44-48.
LIU Zhong-sheng, LIN Da-quan. FCCU SO_2 emission and control technologies[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1999,30(3):44-48.
- [3] 钱明生,AWAD A N,谭乐成,等. 脱硫催化剂的酸法制备及性能研究[J]. 华东理工大学学报, 1997,23(2):182-186.
QIAN Ming-sheng, AWAD A N, TAN Le-cheng, et al. Studies on D_e - SO_x additives by acidic method[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1997,23(2):182-186.
- [4] 朱仁发,王思珏,李承烈,等. 酸法 Ce-Mg-Al-Fe-O 脱硫添加剂的活性及性能研究[J]. 石油学报:石油加工,2001,17(2):18-23.
ZHU Ren-fa, WANG Si-jue, LI Cheng-lie, et al. Studies on activity and properties of Mg-Al-Fe-O D_e - SO_x additives by acid method[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2001,17(2):18-23.
- [5] 朱仁发,谭乐成,王金安,等. 调变组分对流化催化裂化助剂脱硫性能的影响[J]. 华东理工大学学报, 2000,26(2):149-153.
ZHU Ren-fa, TAN Le-cheng, WANG Jin-an, et al. Desulphuring activity and performance of D_e - SO_x catalyst additive by promoting components[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2000,26(2):149-153.
- [6] YOO J S, BHATTACHARYYA A A, RADLOWSKI C A. D_e - SO_x catalyst: the role of iron in iron mixed solid solution spinels, $MgO \cdot MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ [J]. Ind Eng Chem Res, 1992,31:1252-1258.
- [7] 崔秋凯,冉晓丽,许孝玲,等. FCC 镁铝尖晶石硫转移剂的脱硫效果及稳定性研究[J]. 石化技术与应用, 2008,26(6):426-429.
CUI Qiu-kai, RAN Xiao-li, XU Xiao-ling, et al. The desulfurization rate and stability of magnesia-alumina spinel sulfur transfer additive[J]. Petrochemical Technology & Application, 2008,26(6):426-429.
- [8] 山红红. 两段提升管催化裂化(TSRFCC)技术的应用基础研究[D]. 东营:石油大学化学化工学院,2004.
- [9] 朱仁发,戴亚,李承烈. 脱硫助剂氧化吸硫原位还原研究[J]. 安徽师范大学学报:自然科学版, 1999, 22(4):342-344.
ZHU Ren-fa, DAI Ya, LI Cheng-lie. Study on oxidation absorb sulphur of D_e - SO_x additives by in situ-TG[J]. Journal of Anhui Normal University (Science Natural), 1999,22(4):342-344.
- [10] BUCHANAN J S, STERN D L, NARIMAN K E, et al. Regenerable solid sorbents for claus tailgas cleanup: a treatment process for the catalytic removal of SO_x and H_2S [J]. Ind Eng Chem Res, 1996,35(8):2495-2499.
- [11] 陈俊武. 催化裂化工艺与工程[M]. 北京:中国石化出版社, 2005:1262-1263.

(编辑 刘为清)

(上接第150页)

- [2] BESSELL S. Support effects in cobalt-based fischer-tropsch catalysis [J]. Applied Catalysis A, 1993,96(2):253-268.
- [3] OUKACI R, GOODWIN Jr J G. Comparison of patented Co F-T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors [J]. Applied Catalysis A, 1999,186(1/2):129-144.
- [3] JACOBS G, DAS T K, ZHANG Y Q, et al. Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts [J]. Applied Catalysis A, 2002,233(1/2):263-281.
- [4] ROSYNEK M P, POLANSKY C A. Effect of cobalt source on the reduction properties of silica-supported cobalt catalysts [J]. Applied Catalysis A, 1991,73(1):97-112.
- [5] IGLESIA E, SOLED S L, FIATO R A, et al. Bimetallic synergy in cobalt ruthenium Fischer-Tropsch synthesis catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1993,143(2):345-358.
- [6] MOHANA RAO K, SCARANO D, SPOTO G, et al. CO adsorption on cobalt particles supported on MgO : an IR investigation [J]. Surface Science, 1988,204(3):319-330.
- [7] REUEL R C, BARTHOLOMEW C H. The stoichiometries of H_2 and CO adsorptions on cobalt: effects of support and preparation [J]. Journal of Catalysis, 1984,85(1):63-65.
- [8] CHEN Y G, TOMISHIGE K, YOKOYAMA K, et al. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$ solid solution catalysts for the reforming of CH_4 with CO_2 [J]. Applied Catalysis A, 1997,165(1/2):335-347.

(编辑 刘为清)