

废硫酸裂解制酸装置转化工序技术改造

解国宏

(中国石油抚顺石化公司石油二厂, 辽宁 抚顺 113004)

摘要:介绍了中国石油抚顺石化公司石油二厂废硫酸裂解制酸装置的运行情况及转化工序存在的问题。对该工序进行了技术改造:更换了转化反应催化剂,调整转化工序换热流程,增加了换热器,去掉转化混合器,同时增加了转化工序设备和管线的保温层厚度。改造后装置运行平稳,硫酸转化率达到设计值,并多生产硫酸 520 万 t/a,排放尾气中 SO₂ 的质量浓度低于 960 mg/m³,同时节约电耗 100 万 kWh/a,实现了经济效益和环境效益的双增长。

关键词:废硫酸;烷基化;裂解;转化;技术改造

中图分类号:TQ203.8;TQ111.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)01-0057-03

Technical modification of conversion procedure in waste sulfuric acid cracking unit

XIE Guo-hong

(PetroChina Fushun Petrochemical Company No.2 Refinery, Fushun 113004, China)

Abstract: The process for producing sulfuric acid by the waste sulfuric cracking unit and the problems with the conversion process in PetroChina Fushun Petrochemical Company No.2 Refinery are introduced. The conversion processes were modified: the catalyst replaced, the process of heat exchange adjusted, a heat exchanger added and the heat preservation layer thickness of the pipelines and equipments increased. After the modification, the unit worked steadily, the sulfuric acid conversion rate could reach the designed value, and it could produce an amount of 5 200 kt/a more of sulfuric acid, the mass concentration of SO₂ in the tail was less than 960 mg/m³, and it could save 1 000 kWh/a of power consumption at the same time, the economic and the environmental returns were achieved simultaneously.

Key words: waste sulfuric acid; alkylation; cracking; conversion; technical modification

中国石油抚顺石化公司石油二厂废硫酸裂解制酸装置是由南化集团设计院设计,以烷基化废硫酸和固体硫磺为原料,采用“两头一尾”、酸洗净化、4段“3+1”两转两吸接触法工艺流程,这是一套利用炼油厂废弃物生产工业浓硫酸的环保型装置。该装置处理废硫酸量为 8 000 t/a,焚烧硫磺量为 3 000 t/a,生产质量分数为 98% 的工业浓硫酸 15 600 t/a。2002 年 11 月该工艺投产后,由于运行情况较差,2003 年 8 月对该装置进行了第一次技术改造,停掉了硫磺焚烧工序,改成单独利用废硫酸裂解制酸工艺^[1],经过生产运行,发现该装置仍存在问题,制约着装置的优化运行,主要表现为硫酸转化率低,尾气排放超标,电耗较高等。经过 2004 年 10 月进一步对其转化工序进行技术改造,取得了显著效果,实现了经济效益和环境效益的双增长。

1 原装置工艺流程及存在的问题

1.1 原装置工艺流程

废硫酸经增压泵加压后通过废硫酸喷嘴喷入废硫酸裂解炉内,利用裂解炉内瓦斯燃料与空气混合

燃烧产生的高温热能加热裂解获得 SO₂ 炉气。出裂解炉的炉气经第一废热锅炉回收热能后进入文氏管用稀酸喷淋降温除尘,再经洗涤塔进一步洗涤后,通过间冷器用循环冷却水换热、冷却、冷凝、除湿,再经电除雾器除去夹带的雾沫后在第二干燥塔用质量分数 93% 的硫酸淋洒干燥,然后用 SO₂ 风机加压送往转化系统。冷却、洗涤采用绝热酸洗,洗涤液循环使用,炉气冷凝后增多的稀酸排入污水处理站。

固体硫磺用铲车加入熔硫槽内,用蒸汽间接加热,待其熔融后溢流进入澄清槽,经自然沉降分离后进入精硫槽,经精硫泵加压后送入焚硫炉,与来自第一干燥塔的干燥空气混合燃烧生成 SO₂ 炉气。出焚硫炉的高温炉气经第二废热锅炉回收部分热能后,在炉气混合器内与经 SO₂ 风机加压并通过换热器预热升温的干燥裂解炉气混合,然后进入转化器反应生成 SO₃(前三段),一次转化气经换热器换热后送往第一吸收塔,用质量分数 98% 的硫酸淋洒吸收 SO₃ 后再进入转化器第四段进行二次转化,二次转化气经第三废热锅炉回收部分热能,然后经第二吸

收塔用质量分数 98% 的硫酸淋洒吸收生成的 SO_3 ，然后经 30 m 的尾气烟囱放空。

2 台干燥塔合用一套酸循环系统，采用塔-罐-泵-冷却器-塔的酸循环流程，循环酸质量分数为 93%，2 台吸收塔合用一套酸循环系统，采用塔-罐-泵-冷却器-塔的酸循环流程，循环酸质量分数为 98%。2 套酸循环系统，通过相互窜酸及加水的方法控制各自酸的浓度，吸收循环罐中不断增加的质量分数为 98% 的硫酸作为产品，用泵送至成品酸罐。原装置工艺流程如图 1 所示^[2]。

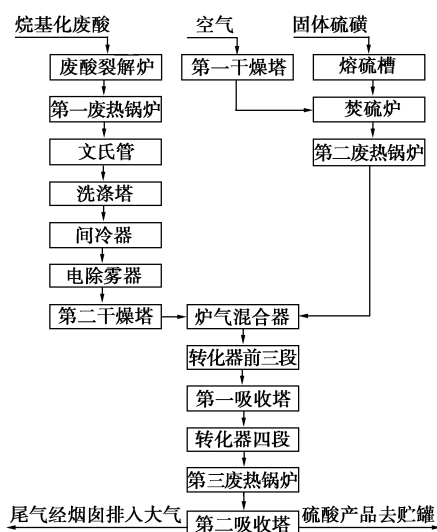


图 1 废硫酸裂解制酸装置工艺流程简图

1.2 装置存在的问题

装置停掉硫磺焚烧工序后，解决了最初的废硫酸处理量低、运行周期短的难题，但是随之而来出现了新问题：转化系统热量难以平衡。装置原来在转化器一段入口设有第一电加热器，分 3 组，每组功率为 100 kW，总功率为 300 kW；转化器四段入口设有第二电加热器，分 2 组，一组功率为 100 kW，另一组功率为 50 kW，总功率为 150 kW。这 2 个电加热器原设计在装置开、停工时用于转化器升温，但停掉硫磺焚烧工序后，因转化系统热量难以平衡，在正常生产中第一电加热器需要常开 2 组（功率共计 200 kW），维持一段入口温度；第二电加热器需要全开，以维持四段入口温度，而二、三段入口温度通常为 330、270℃，根本不发生反应。所以装置生产运行的电耗较高，硫酸转化率低，排放的尾气严重超标。

2 技改措施

2.1 更换催化剂

原来转化器中使用的催化剂是美国孟山都

(Monsanto)环境有限公司生产的中温催化剂，反应温度为 420~450℃，考虑到停掉硫磺焚烧工序后转化器各段入口温度较低，并且电耗较高，改用山东临朐催化剂股份有限公司的低温催化剂，降低了操作温度，催化剂用量由 9.0 m³ 增加到 13.3 m³。具体更换情况见表 1。

表 1 催化剂更换情况

催化剂层	改造前		改造后	
	催化剂型号	用量/m ³	催化剂型号	用量/m ³
一层 上部	LP220	0.9	S108	1.0
	LP220	0.9	S101	2.0
二层 上部	LP220	1.0	S108	1.0
	LP220	1.0	S101	2.3
三层	LP110	2.4	S108	3.3
四层	LP110	2.8	S108	3.7

2.2 调整转化工序换热流程

停掉硫磺焚烧工序后，系统混合炉气量相对减少 50%，炉气中 SO_2 的浓度相对降低，转化一段工序反应放热相应减少，这就导致从转化一段出来的气体经过换热进入转化二段时温度相对降低，通常只有 330℃ 左右，比催化剂起燃温度低 50℃，使得在转化二段内无法进行转化反应，转化率大大降低，此时装置外排尾气超标，既污染了环境又造成了硫资源的浪费。为此在转化第二换热器进出口增加副线，通过副线调整提高转化器二段气体的进口温度，使之达到催化剂起燃温度后进行转化反应。经过技术改造，重新建立了转化的热平衡，提高了转化率，尾气排放达到国家环保要求。

2.3 增加 1 台换热器

第三废热锅炉主要用于降低转化器四段出口的气体温度，同时用于回收反应余热。原设计生产 1.0 MPa 的蒸汽 580 kg/h，由于停掉硫磺焚烧工序后，系统混合炉气量相对减少 50%，产汽量不足 200 kg/h。新增加的换热器（换热面积为 30.38 m²）与原来第四换热器串联使用，代替原来第三废热锅炉，用于提高转化器一段入口气体温度。

2.4 去掉转化混合器

装置原来采用“两头一尾”，即同时焚烧硫磺和裂解废硫酸产生 2 股反应气体，为了使这 2 股气体充分混合，先经混合器混合，然后再进入转化器反应。停掉硫磺焚烧工序后，只剩下 1 股反应气体，无需再经混合，所以去掉混合器，减少了热量损失和

系统阻力,提高了转化器一段入口气体温度。

2.5 增加转化工序设备和管线的保温层厚度

转化器中催化剂反应温度为 420℃,而废硫酸裂解炉气经过净化工序后温度只有 25~40℃,为了使净化后的气体达到反应温度,必须经过换热来提高其温度,在硫酸工业中,通常是由 SO₂ 转化为 SO₃ 放出的热量经过换热器与冷气体换热而实现。但停掉硫磺焚烧工序后,进入转化工序的反应气体浓度降低,质量分数由 10.0%~12.0% 降到 5.0%~7.5%,同时气量减少一半,并且减少的是 300℃ 以上的焚硫炉气,使转化自热平衡维持困难,因此增加转化工序设备和管线的保温层厚度,提高保温质量,降低热损失,可进一步提高转化工序各段的进气温度。

改造前后的对比操作数据及经济技术指标分别见表 2 和表 3。

表 2 改造前转化器各段温度对比 ℃

	改造前		改造后	
	入口	出口	入口	出口
一段	427	562	421	576
二段	394	431	423	478
三段	347	347	401	412
四段	426	450	423	435

表 3 改造前后经济技术指标对比

	2004年1—9月	2005年
一段入口 SO ₂ 质量分数/%	6.90	7.00
四段出口 SO ₂ 质量分数/%	0.24	0.05
一段入口 O ₂ 质量分数/%	9.00	9.00
转化率/%	95.87	99.43
废硫酸回收利用率/%	88.00	93.83
尾气中 SO ₂ 质量浓度/mg·m ⁻³	> 5720	583

注:表中数据为月平均值。

3 结语

经过系统工艺改造,废硫酸裂解制酸装置运行平稳,系统开车率达到 91% 以上;硫酸转化率明显提高,达到原设计值;废硫酸的回收利用率有了较大的提高,多生产质量分数 98% 的硫酸 520 t/a,价值 35.88 万元/a;生产排放的尾气中 SO₂ 质量浓度小于 960 mg/m³,达到国家环保标准;同时可节约电耗 100 万 kWh/a,实现了经济效益和环境效益的双增长。

参考文献

- [1] 张煜,任炯宇. 兰炼烷基化废酸处理工艺选择[J]. 石油化工环境保护, 2002, 25(2): 60-63.
- [2] 于风和,王淑兰,杨柳. 用烷基化废硫酸与硫化物生产工业硫酸[J]. 河南化工, 2001(5): 29-31. ■

大全集团三系列“国家免检产品”

“凯帆牌”中低压开关柜

中低压开关柜是大全集团主导产品之一,约占公司总销售额的 50%。2005 年大全集团电控配电设备产品工业总产值 26.89 亿元,居电控配电设备分会行业排名第一名;在该领域技术研发能力国内领先,承担并通过验收了包括国家“863”计划项目在内的 30 多项国家、省级科技攻关项目,申请各项专利近 40 项。

“KFINE 牌”断路器

低压电器是大全集团的主导产品之一,约占集团总销售收入的 10% 左右。凭借强大的自主创新能力,高起点、强投入,已跻身国内低压电器研发生产第一梯队,尤其 2005 年底研发成功的第二代框

架式、塑壳式开关具有完全自主知识产权,技术居国内领先,达到国际先进水平。

“因泰莱”继电器

大全集团下属南京因泰莱电器股份有限公司是从事电力系统自动化设备及系统软件、智能化电器的研制、开发、生产制造、销售与自动化工程服务的专业化公司。该公司在西安交通大学电器技术研究所多年研发成果基础上,陆续开发推出了多款 PA 系列微机综合继电保护装置,具有较为齐备的保护功能和稳定可靠的产品质量,多项产品得到国家、省、市级的科技奖励与认可,纳入科技攻关计划、国家新产品计划、火炬计划等,并以其高性价比得到市场的亲睐。(翟瑞平)