

提高 CBA 工艺的总硫回收率

蒲远洋, 陆永康, 尉炯若, 郭庆生, 闵 刚

(中国石油工程设计有限公司西南分公司, 四川 成都 610017)

摘 要: 提高总硫回收率, 减少 SO_2 排放所造成的大气污染问题一直是硫磺回收及尾气处理领域技术发展的重点。分析了影响总硫回收率的因素, 指出了提高 CBA 工艺总硫回收率的三个决定因素, 展望了 CBA 工艺的应用前景。

关键词: CBA 工艺; 总硫收率; 酸气; 催化剂

文章编号: 1006-5539(2008)01-0035-03 **文献标识码:** A

对天然气脱硫过程产生的含 H_2S 酸性气, 工业上通常采用克劳斯工艺对其进行硫磺回收, 以减轻装置尾气排放造成的酸雨和其它严重的环境问题。近三十年来, 我国对环境保护日益重视, 对硫磺回收装置尾气污染物排放的控制也越来越严格, 先后从国外引进了一些先进工艺和技术, 并在消化吸收的基础上自行设计和建造了一些生产装置。天然气净化厂排放的 SO_2 均来自硫磺回收装置尾气。选择高活性的催化剂、严格控制 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 的比值、采用合理的 CBA 循环等是提高 CBA 工艺硫磺回收率, 减少 SO_2 排放的重要措施。

1 CBA 工艺

CBA (Cold Bed Adsorption; 冷床吸附) 工艺是对传统的改良 Claus 工艺的扩展, 其采用低温催化反应来获得生成硫反应方向的高转化率工艺。工艺的前端 (即热反应器、废热锅炉及第一催化转化系统) 采用传统的改良 Claus 工艺的设计与运行方式; 工艺的后端为 CBA 工艺。众所周知, 改良 Claus 硫回收工艺的硫回收率水平受到催化转化段操作温度的限制。为了在催化反应器内获得更有利于形成硫的反应平衡, 反应必须在低温下进行。然而, 在低温下操作会使硫吸附在催化剂上, 降低了催化剂生成硫的催化活性, 这就需要在催化剂失活前再生。CBA 工艺与 MCRC 工艺均属低温克劳斯工艺。CBA 工

艺具有以下特点及优点: a 再生气源为第一克劳斯反应器出口过程气; b 再生后的反应器放置在最后位置; c 前面的压露点反应器可以在更高硫负荷下工作; d 在 CBA 再生中加入有预冷却步骤, 更有利于硫蒸气的冷凝和硫吸附。

Amoco 的 CBA 工艺采用更有利于化学平衡的低温反应, 同时克服了随之而来的催化剂失活问题。其三反应器 CBA 催化段工艺流程见图 1, 四反应器 CBA 催化段工艺流程见图 2。

2 总硫回收率的影响因素分析

2.1 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 比值

理想的 Claus 反应要求过程气中的 H_2S 与 SO_2 物质的量比为 2:1, 以达到最佳转化效果, 见图 3。 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 是 Claus 制硫法最重要的操作参数。过程气 (尾气) 中 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 在线分析仪 (简称 ADA 下同) 输出信号有: $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 比率信号、 $\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_2$ 空气需求量信号等, 按硫磺回收工艺过程应控制 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2=2$ 或 $\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_2=0$ 。 $\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_2=0$ 的优越性在于 $\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_2$ 信号与空气需求量的百分数成正比, 而 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 信号与空气需求量的百分数为非线性关系。非线性关系会造成不同负荷情况下, 调节系统的总放大系数为变数, 很难让系统调整到最佳状态。即若反应前过程气中 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 比为 2 时, 在任何转化率下反应后过程气中 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 比也为 2;

收稿日期: 2007-06-09

作者简介: 蒲远洋 (1978-), 男, 四川南部县人, 助工, 硕士, 主要从事天然气加工工艺技术的设计研究工作。电话: (028) 86014491

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

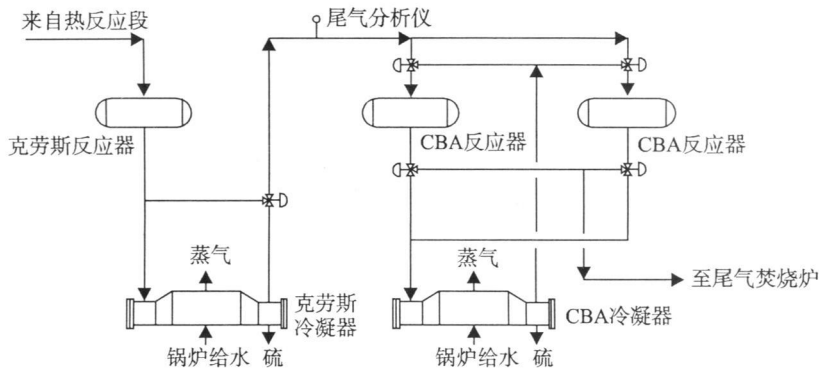


图 1 三反应器 CBA催化段

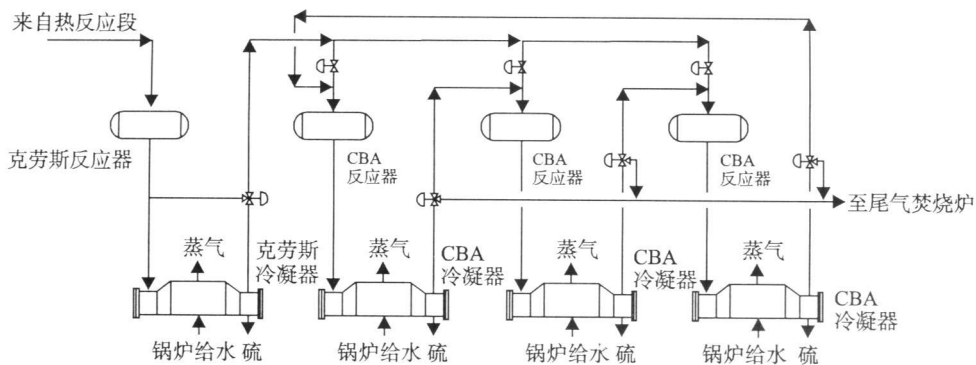


图 2 四反应器 CBA催化段

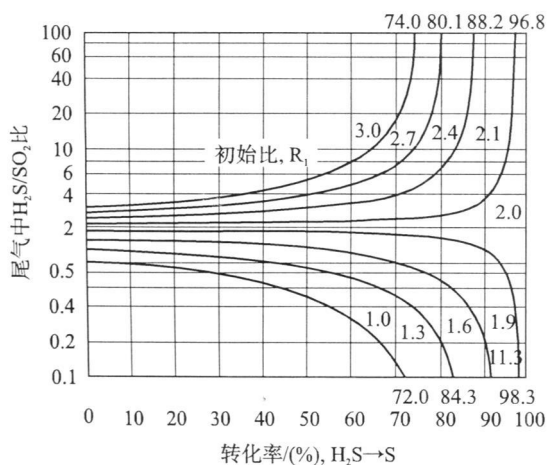


图 3 尾气中 H_2S/SO_2 之比和转化率的关系

若反应前过程气中 H_2S/SO_2 比与 2 有任何微小的偏差, 则反应后过程气中 H_2S/SO_2 比将与 2 产生更大的偏差, 且转化率愈高偏差愈大, 从而使总硫回收率降低。

2.2 操作温度

2.2.1 燃烧炉炉温

Claus 反应属放热反应, 降低反应温度对反应平衡移动有利, 为了维持稳定的燃烧, 温度不能低于 $927^{\circ}C$; 但从反应动力学考虑, 提高反应温度能提高反应速度, 缩短反应达到平衡转化率的时间, 从而提高主燃烧炉内转化率; 但在 $927 \sim 1000^{\circ}C$ 时易产生 CS_2 和 COS 影响常规克劳斯反应器内的转化率。

2.2.2 反应器床层温度

根据热力学计算, 反应器床层温度在 $127^{\circ}C$ 时, 理论转化率可达 100%, 见图 4 但过低的温度会使反应速度太慢, 无法进行工业生产, 且在常规 Claus 反应器中, 对 CS_2 和 COS 水解不利。

2.3 酸性气组成

根据化学平衡原理表明, 酸性气中 H_2S 质量浓度越高, 转化为元素硫的转化率越高, 总硫回收率越高。

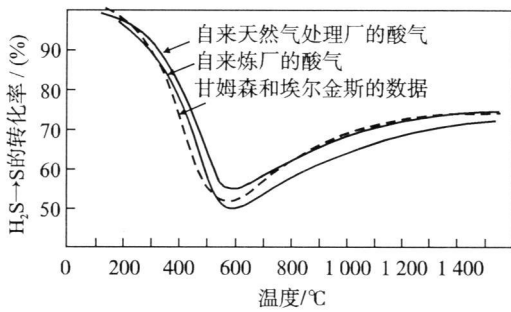


图 4 反应器床层温度与硫转化率的关系

2.4 Claus 催化剂

在催化转化阶段, 高活性、高选择性的催化剂能提高转化率, 减少硫损失。CS₂ 和 COS 约占硫损失的 90%, 当系统含 CS₂ 和 COS 较高时, 则 CS₂ 和 COS 的水解率是影响总硫回收率的重要因素。

2.5 尾气中硫蒸气气相损失

为了计算过程气硫露点, 把过程气近似为理想气体, 可用式 (1) 计算硫蒸气压, 用式 (2) 计算过程气饱和硫蒸气含量^[2]。

$$\ln P_s = 3.00101 + 5.42412 \times 10^{-3} T + 1.43983 \times 10^3 / T - 2.20858 \times 10^6 / T^2 \quad (1)$$

$$y_{s,s} = P_s / P \quad (2)$$

由式 (1) 可知: 饱和硫蒸气压 P_s 随着过程气温度 T 的升高而升高; 由式 (2) 可知: 饱和硫蒸气含量摩尔分数 y_{s,s} 随着饱和硫蒸气压 P_s 的升高而升高。因此, 尾气温度的控制对尾气中硫蒸气含量是十分重要的, 对总硫回收率影响较大。通过计算, 尾气温度在 120 ~ 135°C, 其硫蒸气气相损失较少。

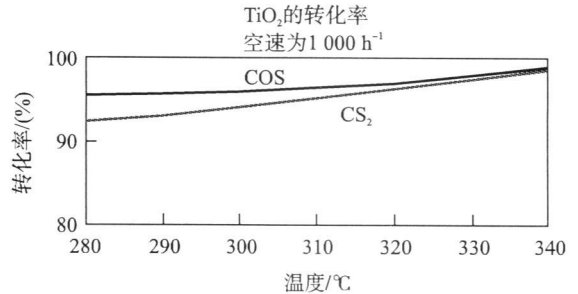
3 影响 CBA 工艺获得较高总硫收率的因素

3.1 Claus 催化剂的选择

常规 Claus 反应器中使用的催化剂对于提高总的硫磺回收效率具有至关重要的作用。在主燃烧炉中形成的 CS₂ 和 COS 这些组分在 CBA 反应器中是不会转化为元素硫的。对于在其下游有单独的尾气处理装置的硫磺回收装置来讲, 未回收的 CS₂ 和 COS 组分可以转化为 H₂S 循环回硫磺回收装置, 然而对于 CBA 工艺来讲, CS₂ 和 COS 组分的水解对总硫收率影响很大。其水解反应如式 (3)、(4)。



据资料证实, 富含 TiO₂ 活性组分的催化剂^[1] 能充分促进 CS₂ 和 COS 的水解, 见图 5 但其价格较高。因此, 应选择既含有 TiO₂ 活性组分, 其性能又好, 价格适宜的催化剂。

图 5 TiO₂ 活性组分催化剂对 COS 和 CS₂ 的水解曲线

3.2 燃烧空气的控制

对于改良 Claus 工艺来说, 维持空气酸性气在工艺的精确比例对于获得最高的硫回收率是很重要的。CBA 工艺对空气的精确控制是由主调、微调方法结合空气需求量分析仪器实现的。即主要的空气流量依照特定的 H₂S 和烃类浓度下入口酸性气体的比例来控制, 微调的空气流量由该装置内工艺气流物中 H₂S 和 SO₂ 量所需空气来计算并调整。作为传统主调微调方法的附加设计特点, 酸性气/空气的比例基于微调空气控制信号重新调整, 由酸性气组成变化引起的空气比例的高或低可由主调节阀自动调节。采用在线分析仪来维持最优的 H₂S/SO₂ = 2。

对于在其下游有单独的尾气处理装置的硫磺回收装置来讲, H₂S/SO₂ 的小偏差是能够忽略的, 因为尾气处理装置可弥补这一小的收率损失。然而在 CBA 工艺中, 当在线分析仪反馈 H₂S/SO₂ 存在偏差时, 实际上硫收率已经损失了。为了进一步通过微调得到最佳的性能, CBA 装置的 ADA 应有较高的灵敏度和较少的滞后时间。ADA 的位置对于克服下游 CBA 反应器在循环操作中工艺条件的变化问题是十分重要的。经验表明: ADA 宜设置在尾气管线上。虽 ADA 可设置在进入 CBA 段总管线上, 在此处的反馈时间最短, 有利于提高反馈控制质量, 同时可以避免 CBA 装置切换时波动对控制过程的影响, 但此处对偏差的放大作用不如在尾气管线上取样, 且此处 H₂S 和 SO₂ 浓度高于尾气浓度约 20

倍,分析仪器的量程将扩大 20倍,在精度一定情况下,绝对误差高 20倍。ADA宜设置在尾气管线上,虽 CBA装置切换时对硫回收率降低产生干扰,但可在切换时将 ADA的控制信号保持 0.5 h左右,可消除干扰,使总硫回收率升高。

3.3 CBA循环的选择

CBA循环就是 CBA反应器再生和吸附态的切换周期,实际上是催化剂的“再生—冷却—吸附”的循环过程。笔者认为:提高 CBA工艺总硫回收率的最佳方式是改变循环中各阶段的相对时间关系。如果催化剂中能保留更多的硫磺就延长吸附阶段;若硫磺能更快地脱除,则可缩短再生段的相对时间,延长冷却的相对时间,从而提高整个周期内的硫磺回收率,同时也提高了总硫回收率。基于这个原理,在生产中进行调整,可得到最佳的切换时间。

4 CBA技术的应用前景

现今世界范围内硫回收工艺的发展趋势是通过最佳控制来提高硫回收率。对传统的改良 Claus工艺来说,CBA工艺是较佳的方案,四级 CBA工艺可以达到大于 99.2%的硫回收率。CBA工艺技术将继续成为世界上硫回收战略的一部分。

参考文献:

- [1] UPendra M B Douglas S C Richard JW. CBA Process Exceeds 99.3% Sulfur Recovery at India's Newest Refinery. Reliance Petroleum Company's Jamnagar Refinery [J]. Sulphur 2000
- [2] 中国石油天然气总公司.石油地面工程设计手册——第三册 [M].北京:石油大学出版社,1994:240