

Влияние образования сероуглерода и серооксида углерода на эффективность установок получения серы по методу Клауса

Эффективность большинства современных установок получения серы по методу Клауса составляет 94–98 %, так как часть серы теряется в виде непрореагировавших сероводорода H_2S , диоксида серы SO_2 и сероуглеродных соединений — серооксида углерода COS и сероуглерода CS_2 . Один из способов повышения эффективности установок Клауса — снижение потерь серы за счет повышения конверсии COS и CS_2 .

Эффективность работы установок получения серы определяется степенью конверсии сернистых соединений в серу, которая зависит от многих факторов:

- конструктивных особенностей установки;
- параметров технологического режима (расходов кислого газа и воздуха, поступающих на установку, их соотношения, давления и температуры процесса);
- состава кислого газа, поступающего на установку;
- активности катализаторов, загруженных в каталитические реакторы.

На основании данных, полученных при мониторинге установок производства серы Оренбургского ГПЗ [1], рассчитаны показатели эффективности их работы:

- степень конверсии термической и каталитической стадий процесса Клауса;
- степень конверсии установок Клауса;
- степень конверсии Сульфрен.

По количеству сернистых соединений на входе и выходе каталитических реакторов определяется степень конверсии сернистых соединений, при этом очень важно определение не только H_2S и SO_2 , но и COS и CS_2 .

Концентрация H_2S и SO_2 в кислом газе, поступающем на установки Клауса, составляет до 10 % и более, концентрация COS и CS_2 — до 2 %. В качестве примера в **табл. 1** приведены данные по составу сернистых соединений в технологическом газе на установке III-ей очереди ГПЗ 1У350/355 [1], полученные методом газовой хроматографии при обследовании установок производства серы.

По результатам ежегодных обследований установок производства серы установлено, что снижение конверсии установок Клауса обусловлено изменением состава кислого газа, поступающего на установки: снижением содержания H_2S , увеличением содержания примесей CO_2 , воды, углеводородов, способствующих протеканию побочных

реакций в реакционной печи. Так, в 2011 г. среднее содержание H_2S в кислом газе, поступающем на установки Клауса I-ой очереди 2,3У50, составило соответственно 53,90 % и 52,73 % (по проекту 62,59 %); на установки II-ой очереди У04, У05 и У06 — соответственно 54,07 %, 53,67 % и 53,80 % (по проекту 60,1 %); на установки III-ей очереди 1,2У350 — соответственно 51,92 % и 53,95 %. В отдельные месяцы среднемесячное содержание H_2S в кислом газе было менее 50 %. Чем меньше содержание H_2S в кислом газе, тем ниже температура в реакционной печи, тем меньше общий выход серы. Обследования установок Клауса показали, что с уменьшением содержания H_2S в кислом газе температура в печи реакции снизилась до 900 °С (проектная температура — около 1200 °С). При такой температуре не обеспечивается полнота протекающей реакции Клауса, и увеличивается доля побочных реакций. Основные побочные реакции в печи реакции — образование COS и CS_2 , которые далее подвергаются гидролизу в первом каталитическом конвертере.

Увеличение доли побочных реакций с образованием COS и CS_2 вызвано также увеличением содержания CO_2 в кислом газе до 40,46 % (по проекту — 32,0–32,35 %).

Как показали результаты мониторинга, одной из причин неэффективной работы установок производства серы, потерь серы на установке и высо-

Таблица 1

Точка отбора	Содержание компонентов, % (об.)				
	H_2S	SO_2	COS	CS_2	Сумма компонентов ($H_2S + SO_2 + COS + 2CS_2$)
Вход В04	5,664	3,903	0,414	0,924	11,829
Вход В06	2,324	0,939	0,067	0,242	3,814
Выход В06	0,658	0,204	0,076	0,181	1,300
Вход 2У55	0,732	0,401	0,031	0,206	1,576
Выход Р-1В	0,062	0,067	0,019	0,161	0,470
Выход Р-1В	0,206	0,052	0,024	0,162	0,606

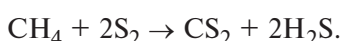
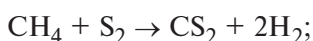
кого содержания SO₂ на выходе установок Сульфрен является низкая конверсия COS и особенно CS₂.

Из реакционной печи газы поступают далее на установки Сульфрен. В процессе Сульфрен не подвергаются превращениям COS и CS₂, на долю которых приходится около половины недоизвлеченной серы, следовательно, эта сера после печи дожига в виде SO₂ уходит через дымовую трубу в атмосферу.

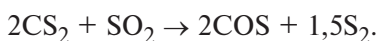
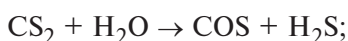
Присутствие в хвостовых газах COS и CS₂ возможно и вследствие дезактивации катализатора в первой каталитической ступени установки Клауса, где в основном протекает реакция гидролиза COS и CS₂.

Механизм образования CS₂ и COS следующий [2].

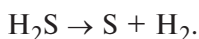
При температуре 1200–1500 К в пламени реакционной печи за счет реакции между метаном и газообразной серой образуется CS₂:



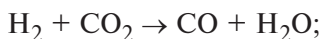
Затем CS₂ частично разлагается водой и SO₂:



При температуре в реакционной печи ниже 1200 К происходит медленное образование CS₂ и медленное его разложение. При повышении температуры в топке печи (чем больше H₂S содержится в кислом газе, тем больше температура в печи реакции) сгорание углеводородов ускоряется и образуется меньше CS₂, но увеличивается содержание CO₂. При высокой температуре в результате диссоциации H₂S образуются пары серы:

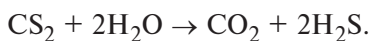
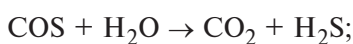


Наличие H₂ приводит к образованию COS:



Как показывают исследования [2, 3], повышение температуры пламени в топке реакционной печи выше 1573 К снижает образование сераорганических соединений. Максимальное количество COS образуется при температурах около 1373 К, а CS₂ — при 1273 К.

В дальнейшем в ходе Клаус-процесса H₂ и CO остаются неизменными, а сераорганические соединения подвергаются гидролизу, в основном в условиях первого каталитического конвертора установки Клауса:



Наибольший вклад в потери серы вносит образование CS₂, так как его образуется больше в реакционной печи (см. табл. 1).

Как показывают результаты мониторинга, для повышения степени конверсии сераорганических соединений необходимо поддерживать температуру на выходе первого каталитического реактора не менее 350 °С (по данным мониторинга средняя температура на 2У50 составляла 324 °С, на 3У50 — 329 °С). Чтобы активизировать гидролиз COS и CS₂ необходимо поддерживать температуру в первом реакторе 350–450 °С.

Наиболее удачно эта проблема решена на установках Клауса II-ой очереди, где имеется один реактор гидролиза (R403), рабочая температура на выходе которого — 380–450 °С, и два реактора Клауса (R401, R402) на установке У05 или один реактор Клауса (R401) на установках У04, У06 с обычным температурным режимом. Установки I-ой и III-ей очередей не обеспечивают протекание реакции гидролиза в связи с низкими температурами в первом каталитическом конвертере (В04, Р-1). Об этом свидетельствуют практические данные, полученные при проведении мониторинга. В качестве примера в табл. 2 приведены данные по содержанию COS и CS₂ на входе и выходе каталитических реакторов установок Клауса Оренбургского ГПЗ и показатели степени конверсии COS и CS₂.

Как видно из табл. 2, реакции гидролиза COS и CS₂ протекают наиболее активно в условиях первого реактора на установках II-ой очереди Оренбургского ГПЗ У04, У05 и У06, где температура на выходе реактора гидролиза (R403) поддерживалась до 450 °С. Степень конверсии CS₂ достигала 98 %, степень конверсии COS — 80 % и более. Степень конверсии CS₂ на установках I-ой и III-ей очередей, где температура на выходе первого каталитического конвертора поддерживалась на уровне 320–330 °С и в отдельных случаях до 350 °С, составляла около 50–70 %, COS — 48–88 %. На установках II-ой очереди (с высокотемпературным реактором гидролиза) концентрация COS и CS₂ в отходящих газах минимальная — 0,01–0,03 %, в то время как на установках I и III очередей концентрация COS составляла 0,03–0,1 %, CS₂ — 0,20–0,46 %.

В дальнейшем на установках Сульфрен конверсия COS и CS₂ практически не протекает. Остаточное количество COS и CS₂ поступает в печь дожига, увеличивая количество выбросов в атмосферу, причем содержание CS₂ на порядок выше, чем COS. Особенно значительное количество CS₂ присутствует в хвостовом газе установок III-ей очереди 1,2У355. В табл. 3 приведен пример данных по концентрации COS и CS₂ в технологическом газе на установках Сульфрен Оренбургского ГПЗ.

Таким образом, на Оренбургском ГПЗ одной из причин неэффективной работы установок произ-

Таблица 2

Установка	Реактор	Температура в реакторе, °С*	Содержание COS, % (об.)*	Содержание CS ₂ , % (об.)*	Степень конверсии, %	
					COS	CS ₂
I очередь						
2У50	В04	265/320	0,414/0,067	0,924/0,242	83,81	73,8
	В06	209/230	0,067/0,031	0,242/0,206	53,73	14,87
II очередь						
У04	Р403	399/436	0,582/0,093	0,617/0,022	82,47	96,43
	Р401	228/267	0,093/0,026	0,022/0,022	64,51	0
У05	Р403	417/445	0,593/0,136	0,505/0,028	75,88	93,06
	Р401	225/269	0,136/0,012	0,028/0,014	88,23	50,0
	Р402	214/219	0,012/0,012	0,014/0,013	0	7,14
У06	Р403	408/449	0,506/0,114	0,832/0,020	77,07	97,59
	Р401	221/270	0,114/0,042	0,020/0,011	63,15	45,0
III очередь						
1У351	В04	259/352	0,224/0,116	0,791/0,376	48,21	52,46
	В06	230/248	0,116/0,103	0,376/0,365	11,2	29,2
2У351	Р-1	267/332	0,471/0,057	1,403/0,458	87,89	67,35
	Р-2	231/240	0,057/0,057	0,458/0,458	0	0

* В числителе — значение на входе в реактор; в знаменателе — значение на выходе из реактора.

Таблица 3

Установка	Реактор	Температура в реакторе, °С*	Содержание COS, % (об.)*	Содержание CS ₂ , % (об.)*
2У55	Р-1Б	134/136	0,031/0,019	0,206/0,161
	Р-1В	132/134	0,031/0,024	0,206/0,162
У07	Р-2	133/138	0,023/0,020	0,002/0,002
	Р-3	133/138	0,023/0,013	0,002/0,002
У08	Р-2	133/138	0,024/0,016	0,003/0,002
	Р-3	133/138	0,024/0,024	0,003/0,003
1У355	Р03	129/135	0,076/0,056	0,606/0,587
2У355	Р01	123/135	0,037/0,025	0,320/0,320
	Р03	123/135	0,038/0,025	0,320/0,320

* В числителе — значение на входе в реактор; в знаменателе — значение на выходе из реактора.

водства серы I-ой и III-ей очередей, потерь серы на установках и высокого содержания SO₂ на выходе установок Сульфрен является низкой конверсии COS и особенно CS₂. Для снижения количества выбросов SO₂ в атмосферу необходимо повышать степень конверсии установок получения серы, тем самым снижая остаточное количество H₂S, COS и CS₂. При этом важно определение серосодержащих компонентов (H₂S, SO₂, COS и CS₂) на каждой стадии процесса. В условиях производства контроль содержания COS и CS₂ на установках не производится. Установленные новые газоанализаторы АМЕТЕК предназначены для анализа H₂S и SO₂ и регулирования соотношения H₂S/O₂ (воздух) на входе установки.

Список литературы

1. Мониторинг работы установок получения серы ГПЗ. ООО «ВолгоУралНИПИГаз», 2011 г. 2. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. 272 с. 3. Люинстра Э.А., д'Хэйи П.Е. Снижение потерь серы на установках Клауса с каталитической реакционной печью // Нефть, газ и нефтехимия. № 7. 1989 г. С. 92–98. 4. Проведение обследования установок Клауса и Сульфрен на ГПЗ. ООО «ВолгоУралНИПИГаз». 2011 г. 5. Махшвили Ю.А., Филатова О.Е., Кисленко Н.Н. и др. Промышленный опыт конверсии сероуглерода и серооксида углерода // Газовая промышленность. 2003. № 4. С. 76–78.