

Газовая сера: проблемы и пути решения

Эта статья – третья в цикле, предлагаемом к публикации по этой теме. Задача статьи – анализ проблем при производстве серы методом Клауса, предложения и обоснование основных направлений, способствующих повышению эффективности процесса.

УДК 661.214

Основные направления повышения эффективности процесса Клауса

И.А. ГОЛУБЕВА, д.х.н., проф. кафедры газохимии
Ф.С. МОРОЗКИН, студент

Российский государственный университет нефти и газа
им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т,
д. 65). E-mail: Golubevaia@gmail.com

Проведен анализ основных проблем и их причин при производстве серы на установках Клауса. Обоснованы основные направления технологических модификаций на различных стадиях процесса Клауса. Для решения некоторых задач проведены расчеты с помощью универсальной системы моделирования Aspen HYSYS.

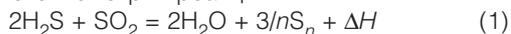
Ключевые слова: сера, процесс Клауса, кислый газ, термическая ступень, реактор, катализатор.

Эффективность процесса получения серы оценивается по степени конверсии сероводорода в серу на установках Клауса, по селективности процесса и потерям серы. В статье рассматриваются некоторые направления модификации процесса Клауса, не затрагивающие узлы доочистки отходящих газов и дегазации жидкой серы.

Основные источники потерь серы на установках Клауса

К типичным причинам потерь серы на установках Клауса обычно относят [1,2,3]:

- нарушение стехиометрии реакции



что может быть следствием нарушения соотношения объемных потоков воздух – сероводородсодержащий газ на термической стадии процесса Клауса. Контроль за четким соблюдением этого соотношения может быть затруднен из-за изменений состава и расхода кислого газа, недостаточного уровня точности автоматизированных систем управления (АСУ) процессом и проблем с техническим обслуживанием. Обычно можно контролировать расход воз-

духа в пределах $\pm 0,5\%$ [1]. Такой уровень контроля приводит к потерям до 0,1% серы;

- высокая температура в последнем по ходу газа конденсаторе на каталитической стадии. Нижняя граница температуры определяется точкой плавления серы (119 °С). Большинство заводов поддерживает температуру в последнем конденсаторе на уровне 125–130 °С, что приводит к потерям около 0,3% серы;

- унос жидкой серы из-за несовершенной конструкции конденсаторов серы и кинетических ограничений процесса конденсации. На практике эти потери обычно составляют 2–4 кг на 100 кмоль среднеконцентрированного по H_2S кислого газа, что снижает эффективность установки на 0,2–0,4%;

- дезактивация катализатора. На российских газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) проектный срок службы катализатора составляет четыре года.

Максимальное извлечение серы на установках Клауса обеспечивается двумя независимыми переменными факторами:

- параметрами технологического режима;
- активностью катализатора.

Степень влияния первого из этих факторов определяется составом и соотношением объемных расходов кислого газа и воздуха, температурой в каталитических реакторах и конденсаторах серы. Контроль за этими параметрами и их регулирование осуществляются непрерывно: установки являются высокоавтоматизированным комплексом, оснащенным датчиками температуры, расходов газовых и жидких потоков, давления и поточными анализаторами состава технологического газа.

Параметры режима работы установок получения серы относительно устойчивы и зависят только от степени стабилизации состава и расхода кислого газа и точности системы автоматизированного управления процессом. Любое изменение в устойчивом режиме работы ведет к временному снижению конверсии.

Степень влияния второго из этих факторов – активность катализатора в реакторах – оценить очень трудно. Много-

численные исследования активности катализатора в зависимости от уровня его сульфатации и снижения удельной поверхности лишь констатируют наличие такой зависимости, но никак не отвечают на вопрос, что является основанием для замены катализатора. На практике обычно ориентируются на проектные сроки загрузки.

Анализ опубликованных сведений о практическом использовании процесса Клауса, его закономерностях и возможных источниках потерь серы позволяет заключить, что определение путей повышения эффективности установок получения серы невозможно без всестороннего обследования каждой ступени.

В статье рассмотрены возможности решения следующих проблем, имеющих место на установке Клауса, действующей на Астраханском ГПЗ:

- оптимизация состава кислого газа, поступающего на установку Клауса, путем подбора хемосорбента, применяемого при очистке природного газа;
- повышение конверсии на термической стадии за счет увеличения концентрации O_2 и применения специальных горелочных устройств;
- повышение конверсии COS за счет изменения температуры в каталитических реакторах;
- повышение эффективности и срока службы катализатора.

1. Оптимизация состава кислого газа

При уменьшении концентрации сероводорода и возрастании содержания диоксида углерода в кислом газе на производстве серы методом Клауса возникает ряд проблем, важнейшей из которых является ухудшение горения кислого сероводородсодержащего газа в печах Клауса. Диоксид углерода, присутствующий в кислом газе, непосредственного влияния на реакцию Клауса не оказывает, но уменьшает концентрацию реагирующих компонентов и тем самым снижает конверсию [1–4].

Повысить содержание сероводорода в кислых газах, направляемых на установку Клауса, можно путем подбора состава хемосорбента, применяемого при аминовой очистке природного газа. Так, вместо диэтанолamina (ДЭА), с высокой скоростью реагирующего как с сероводородом, так и с диоксидом углерода, можно использовать смесь аминов: метилдиэтанолamina (МДЭА) и ДЭА. Такая смесь обладает большей селективностью по отношению к H_2S . Увеличивая до определенной степени содержание в этой смеси МДЭА, можно достичь значительного повышения концентрации H_2S в кислом газе, не превышая допустимое остаточное содержание CO_2 в товарном газе. Это реализовано на Оренбургском ГПЗ. Необходимо исследовать влияние состава смеси алканоламинов при извлечении кислых примесей из природных газов, перерабатываемых на Астраханском ГПЗ, значительно отличающихся по содержанию в них H_2S и CO_2 , для того чтобы подобрать оптимальное соотношение МДЭА и ДЭА.

Изменение состава кислого газа в сторону повышения содержания сероводорода, поступающего с установки аминовой очистки, путем замены соотношения МДЭА–ДЭА в растворе приведет к следующим позитивным результатам:

- увеличению выхода серы;
- улучшению экономических показателей процесса;
- увеличению срока службы оборудования;
- сокращению рециркуляции абсорбента и подачи водяного пара на регенерацию;
- снижению образования COS и CS_2 при производстве серы.

Расчеты аминовой очистки с использованием смесей МДЭА–ДЭА при различных соотношениях аминов были

проведены нами с помощью универсальной системы моделирования Aspen HYSYS.

Aspen HYSYS представляет собой программный пакет, предназначенный для моделирования в стационарном режиме, проектирования химико-технологических производств, контроля производительности оборудования, оптимизации и бизнес-планирования в области добычи и переработки углеводородов и нефтехимии. Программа используется как средство для построения стационарных моделей при проектировании технологических процессов, мониторинга состояния оборудования, оптимизации технологических режимов.

Aspen HYSYS Amines представляет собой специализированную программу расчетов очистки углеводородных сред от CO_2 и H_2S растворами алканоламинов с помощью моделей, описывающих абсорбцию кислых газов растворителями и реакции между кислыми газами и аминами. Для выбора того или иного метода очистки следует учитывать параметры сырья: состав, давление, температуру, природу загрязнений, а также требования к чистоте конечных продуктов. Принципиально важными являются экономические показатели процесса, его надежность, проблемы, связанные с охраной окружающей среды и др. Применение надежных расчетов может значительно улучшить технологические и экономические показатели процесса.

В расчетах используется модель неравновесной тарелки, учитывающая процессы массообмена при поглощении кислых газов алканолaminaми; реальный КПД тарелок определяется на основе расчетов скорости протекания химических реакций при хемосорбции.

Программа HYSYS включает набор следующих основных подсистем, обеспечивающих решение задачи моделирования химико-технологических процессов: формирование технологической схемы из отдельных элементов; расчет отдельных элементов технологического процесса. С помощью моделирования можно рассчитать КПД тарелки в абсорбере, получить материальный и тепловой балансы абсорбера

Пакет Aspen HYSYS Amines позволяет моделировать процессы абсорбции и десорбции с помощью различных аминов и их смесей; с помощью программы можно оптимизировать схему процесса, вид и концентрацию амина, нагрузку на ребойлер абсорбера, температуру и давление в технологических аппаратах.

Результаты проведенных расчетов позволили найти оптимальное соотношение аминов в композиции. Целесообразность предлагаемых технических решений иллюстрируют результаты этих расчетов (табл. 1).

Таким образом, первое предлагаемое усовершенствование – заменить ДЭА, применяемый на Астраханском ГПЗ, композицией его с МДЭА при содержании в ней 30% ДЭА и суммарной концентрации в растворе 35%, что позволит значительно повысить содержание сероводорода в кислом газе.

Применение смешанного абсорбента позволяет также в 1,5–2 раза снизить удельное орошение по сравнению с чистым раствором ДЭА, что значительно улучшает технико-экономические показатели процесса. Этим же целям отвечает использование в процессе менее коррозионно-активного МДЭА. Соотношением в смеси вторичного и третичного аминов можно регулировать селективность поглощения H_2S в присутствии CO_2 .

По сравнению с ДЭА-процессом расход пара на регенерацию амина снижен благодаря селективности МДЭА, что позволяет работать с более высокой концентрацией амина.

Таблица 1

Состав кислого газа при очистке различными хемосорбентами

Абсорбент	МДЭА 70% : ДЭА 30% (35%-й раствор)		МДЭА 50% : ДЭА 50%		ДЭА (40%-й раствор)	
	состав I		состав II		состав III	
	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
Кислый газ						
Сероводород	81 743,94	69,15	73 114,43	61,85	61 293,18	51,85
Углекислый газ	32 035,59	27,10	40 665,10	34,40	52 486,35	44,4
Вода	3877,37	3,28	3877,37	3,28	3877,37	3,28
Метан	520,14	0,44	520,14	0,44	520,14	0,44
Метилмеркаптан	35,46	0,03	35,46	0,03	35,46	0,03
ИТОГО	118 212,50	100,00	118 212,50	100,00	118 212,50	100,00

Таблица 2

Параметры технологического процесса с применением воздуха

Концентрация H ₂ S в кислом газе, % об.	70	60	50	40
Температура горения в термической ступени, °С	1158	1087	1006	912
Степень конверсии в термической ступени, %	60	55	50	45
Общая степень конверсии в серу, %	96,61	96,25	95,88	95,46
Общая степень извлечения серы, %	95,46	95,01	94,51	93,9

Таблица 3

Параметры технологического процесса с применением воздуха, обогащенного кислородом

Концентрация H ₂ S в кислом газе, % об.	70	60	50	40
Обогащение воздуха техническим кислородом до содержания O ₂ , % об.	24,7	29,5	40	76
Температура горения в термической ступени, °С	1251	1252	1256	1252
Степень конверсии в термической ступени, %	65,0	65,0	65,0	65,0
Общая степень конверсии в серу, %	97,02	97,05	97,04	97,03
Общая степень извлечения серы, %	96,01	96,04	96,06	96,05

Использование смешанного поглотителя позволяет варьировать соотношение ДЭА:МДЭА в поглотительном растворе в зависимости от поставленной задачи по степени очистки газа и от соотношения сероводорода и диоксида углерода в сырьевом газе. Если в сырье доля диоксида углерода выше, то для селективного извлечения сероводорода можно использовать абсорбент с повышенным содержанием МДЭА. В этом случае газ после абсорбера целесообразно направить далее на дополнительную очистку от диоксида углерода. Кроме того, использование в смеси аминов до 50–70% менее коррозионно-активного МДЭА также благоприятствует экономике процесса в целом.

Следует однако иметь в виду, что после установки очистки от кислых компонентов на Астраханском ГПЗ газ поступает на установку отбензинивания методом низкотемпературной конденсации при температуре –100 °С. В этих условиях концентрация CO₂ в очищенном газе ограничивается величиной не более 0,02% мольн. В связи с этим потребуются дополнительная предварительная очистка от CO₂.

Максимальную селективность по сероводороду можно получить, применяя один МДЭА, но при этом не только не будет выдержано предыдущее ограничение, но и недопустимо большое количество CO₂ может остаться в газе, что будет не соответствовать требованиям к товарному продукту.

2. Модернизация термической ступени

2.1. Обогащение воздуха кислородом

Один из способов повышения производительности установок Клауса с одновременным увеличением степени извлечения серы – обогащение воздуха, используемого на термической ступени для окисления сероводорода, кислородом.

Эффективность процесса Клауса в значительной степени зависит от характера сгорания сероводорода и углеводородов в термическом реакторе. Чем меньше содержание сероводорода в кислом газе, тем более низкая температура достигается в печи. Использование кислорода или обогащенного кислородом воздуха в процессе Клауса приводит к повышению температуры сжигания газа в термическом реакторе и уменьшению объема продуктов сгорания.

Обычно способ обогащения кислородом применяется для увеличения производительности установки, повышения температуры реакции в термической ступени, снижения затрат. Так, установка Клауса производительностью 50 т/сут при обогащении воздуха кислородом от 20 до 31% имеет производительность на 18% выше. Уровень обогащения кислородом определяется для каждого конкретного случая. Далее приведены расчетные данные по утилизации кислого газа с содержанием H₂S 70–40 об. %, CH₄ 2 об. %, H₂O 5 об. %, остальное CO₂, при использовании в качестве окислителя

воздуха атмосферного и воздуха, обогащенного техническим кислородом (табл. 2 и 3) [5].

Как видно из таблиц, эффективность утилизации кислого газа повышается при использовании обогащенного кислородом воздуха за счет увеличения температуры в термической ступени и, как следствие, увеличения степени конверсии сероводорода в серу.

Для существующей установки замена части азота на кислород означает возможность переработать больший объем кислого газа при том же перепаде давления, что приводит к повышению производительности установки. Для новой установки такой же производительности потребуются меньшие размеры оборудования, то есть снизятся капитальные затраты. Уменьшаются также объемы оборудования доочистки отходящих газов и количество выбрасываемого в атмосферу диоксида серы. Это обуславливает необходимость применения кислорода в этом процессе:

- 1) для интенсификации сжигания кислого газа с низким содержанием H₂S;
- 2) для снижения удельных капитальных затрат при проектировании новой установки и повышении производительности существующей.

С учетом нашего первого предложения, позволяющего увеличить содержание сероводорода в кислом газе, повышения температуры горения в термической ступени можно достичь при меньшей степени разбавления кислородом, то

есть при меньших затратах и без реконструкции установки. При более высоком разбавлении кислородом требуется очень большая производительность по кислороду, что сказывается на энергопотреблении завода, возникают проблемы с обеспечением безопасности при прокладке кислородной трубы в секциях подготовки нефти.

Необходимо также подчеркнуть, что замена части азота на кислород означает возможность переработать больший объем кислого газа при том же перепаде давления, что приводит к повышению производительности установки. Для новой установки такой же производительности потребуются меньшие размеры оборудования, то есть снизятся капитальные затраты. Уменьшаются также объемы оборудования доочистки отходящих газов и количество выбрасываемого в атмосферу диоксида серы. Эти преимущества компенсируют расходы на кислород.

Следует однако иметь в виду, что ограничением при использовании кислорода является подъем температуры в печи, что связано с необходимостью использования материала печи с высокими огнеупорными свойствами. Обычно этот предел составляет 1550 °С.

Другие факторы, ограничивающие обогащение кислородом: способность самой горелки выдерживать высокие температуры, нагрузка на котел-утилизатор, аппараты охлаждения. Обязательно применение высокоэффективных горелочных устройств.

2.2. Применение специальных горелочных устройств

Высокоэффективные горелочные устройства на термической стадии процесса Клауса позволяют полностью утилизировать тяжелые углеводороды, аммиак и другие примеси при их содержании в исходном кислом газе, обеспечить интенсификацию процесса горения за счет предварительного перемешивания воздуха с кислыми газами перед горелкой; а также достичь более полного использования кислорода при субстехиометрическом сжигании (рис. 1).

Результатом от использования таких горелок является:

- минимальный остаток кислорода после сжигания (менее 0,2–0,3 об. %);
- увеличение срока службы катализатора;
- разрушение кислых газовых примесей, таких как аммиак и тяжелые углеводороды;
- меньший коррозионный износ паровых котлов, конверторов и конденсаторов;
- увеличение степени извлечения серы;
- уменьшение расходов на хозяйственно-техническое обслуживание при длительном времени эксплуатации.

Несмотря на то что постоянное совершенствование конструкции горелки значительно улучшает перемешивание газа, турбулентность в зоне реакции – важнейший фактор для достижения эффективности сжигания. Это становится также важным для снижения образования нежелательных продуктов горения, таких как CO и оксиды азота.

В качестве средств увеличения турбулентности и эффективности смешения в различных точках вдоль оси потока применяют камеру сгорания с решетчатыми внутренними перегородками, что улучшает температурный профиль печи. Другой путь, который позволяет достичь турбулентности смешивания и избежать каналообразования вдоль огнеупорных стенок печи, это создание вихревого движения в реакторе за счет тангенциального, а не осевого ввода реакционных сырьевых газов.

В результате кинетических исследований найдены новые пути интенсификации смешения газовых потоков:

- дробление газового потока с помощью расщепителей разных конструкций (этот принцип использовали при ре-

Рис. 1

Высокоэффективное горелочное устройство фирмы Duiker

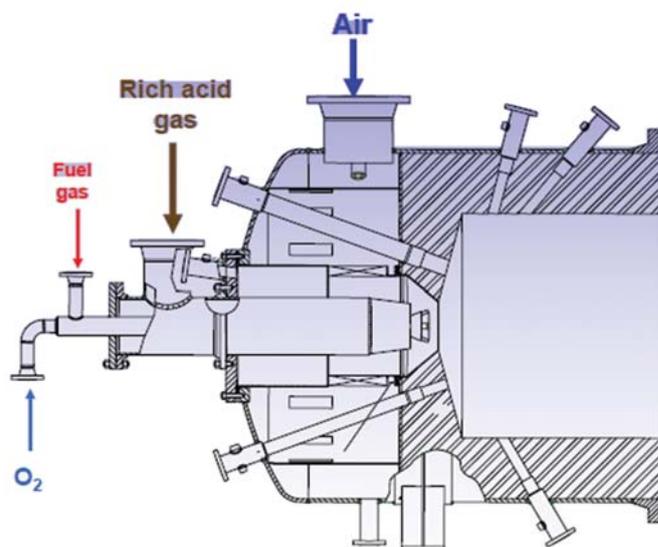
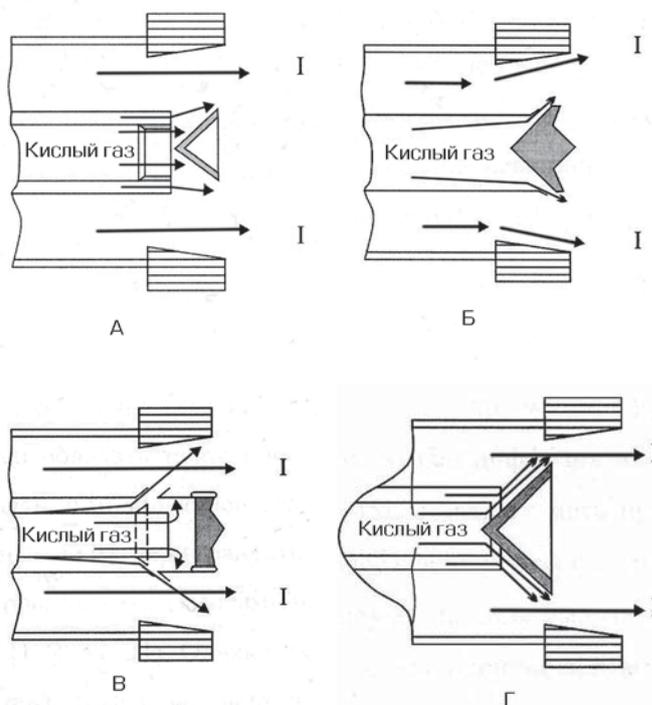


Рис. 2

Варианты реконструкции горелочного устройства первичных печей АГПЗ:

А – воздух; А – 1987–1989 гг.; Б – 1988–1990 гг.; В – 1989–1999 гг.; Г – 1999 г.



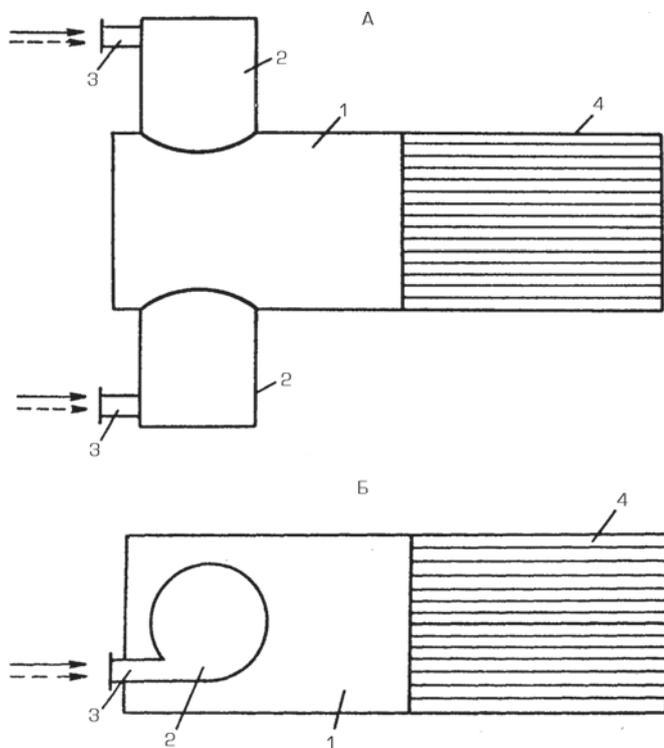
конструкции реакционных печей на Астраханском ГПЗ как результат многолетних совместных исследований АГПЗ и ООО «Газпром ВНИИГАЗ», рис. 2) [6];

- предложена конструкция реакционной печи, в которой O_2 и H_2S реагируют в режиме идеального смешения, а реакция протекает в режиме идеального вытеснения. Для создания зоны интенсивного перемешивания две горелки



Рис. 3

А – план реакционной печи, Б – боковая проекция реакционной печи; 1 – цилиндрический корпус, 2 – дополнительные цилиндрические камеры, 3 – горелочные устройства, 4 – котел утилизатор. Пунктирные линии – кислый газ, сплошные линии – воздух



были расположены напротив друг друга и перпендикулярно оси реактора: вращающиеся в разные стороны вихри пламени горелок гасят друг друга, в этой зоне протекает реакция образования SO_2 . Количество цилиндрических камер может быть больше двух, однако эксперимент показал, что при двух камерах обеспечивается достаточно равномерное течение продуктов горения. Увеличение числа камер усложняет конструкцию и контроль за режимом эксплуатации без существенного улучшения технологических показателей. В остальной части печи реализуется режим идеального вытеснения. Термическая ступень с печью такой конструкции была пущена в 1992 г. на одной из установок Оренбургского ГПЗ. Основное преимущество предложенной конструкции: эффективное использование объема реакционного пространства, что приводит к повышению степени конверсии сероводорода; достижение равновесного выхода серы после термической стадии; практически полное исчерпание кислорода и, как следствие, хорошая организация процесса на термической стадии – снижение выбросов SO_2 после установки на 30% (как заверяет автор, хотя ни в одной из публикаций не приводятся количественные значения выбросов SO_2 до и после ввода в работу печи новой конструкции, рис. 3) [7, 8].

Для того чтобы оценить эффективность каждого из предложенных вариантов и их влияние на работу отделения Клаус, проведено обследование установок до и после реконструкции горелочного устройства. Результаты обследования приведены в табл. 4 [11].

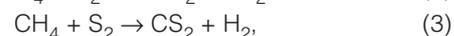
Как видно, оба варианта реконструкции успешно решают задачу повышения конверсии сероводорода на термической стадии: во всех случаях получен практически максимальный выход серы (более 90% от теоретического выхода по термодинамическому равновесию).

3. Повышение конверсии COS и CS_2

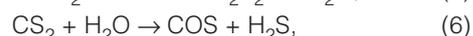
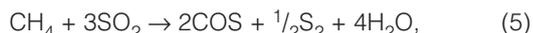
Дальнейшее совершенствование процесса многие исследователи связывают с повышением конверсии COS и CS_2 , которые могут отвечать более чем за 50% общих потерь серы с отходящими газами современных установок Клауса. С 1990-х гг. проблеме их превращения придается все большее значение, и часто об уровне установок Клауса судят по тому, насколько эффективно перерабатываются COS и CS_2 .

При наличии в кислом газе больших количеств CO_2 , углеводородов и высокой температуры в реакционной печи образуются условия для протекания многочисленных побочных реакций с образованием в конечном счете сернистых соединений COS и CS_2 .

Систематические исследования всевозможных реакций, способных образовывать и разрушать CS_2 и COS в условиях реакционной печи установки Клауса, позволили предположить механизм их образования и разрушения. В настоящее время доказано, что при высоких температурах в пламени в результате взаимодействия углеводорода с парами серы образуется сероуглерод:



Затем CS_2 частично и медленно разлагается водой и SO_2 :



При высокой температуре в результате диссоциации сероводорода образуются пары серы и водород по реакции:



Таблица 4

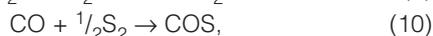
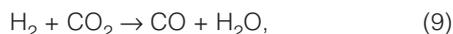
Оценка эффективности реконструкции предложенных вариантов горелочного устройства первичных реакционных печей F01 [11] и П-1

Показатель	ОГПЗ				АГПЗ					
	t	2У-350		t	2У-151			3У-151		
		А	Б		А	Б	А	Б		
x в F01[11], П-1	-	73	95	-	75	96	78	91	73	94
x в I реакторе	230	95	94	260	98	97	94	95	96	96
x в II реакторе	240	95	96	210	97	97	97	97	98	97
α_{H_2S} после отделения Клаус	-	94,6	95,4	-	96,2	97,3	96,4	97,4	96,3	97,3

А, Б – до и после реконструкции горелочного устройства

x – степень приближения к равновесию, %;
 α_{H_2S} – степень конверсии исходного сероводорода, %;
 t – температура на входе в реактор, °C

Свободный водород восстанавливает диоксид углерода до оксида, который, взаимодействуя с серой, образует серооксид углерода:



Вследствие высокого содержания водяных паров в газе, полученном на термической стадии и поступающем в каталитический конвертор, CS_2 и COS в присутствии катализаторов процесса частично гидролизуются:



Результаты изучения механизмов образования COS и CS_2 показывают, что, во-первых, они образуются относительно автономно, независимо друг от друга, во-вторых, хотя источником серы для образования COS и CS_2 является сероводород, однозначной связи между их количеством и исходной концентрацией H_2S не выявлено. Установлено, что при повышении температуры до 1100 °С образование CS_2 прекращается, но высокая температура благоприятствует образованию COS .

Существует принципиальный путь снижения концентрации COS и CS_2 – уменьшение содержания CO_2 в кислом газе и повышение концентрации сероводорода от 60 до 90 мол. % снизит потери серы с COS и CS_2 в пять раз [4]. Такого эффекта можно добиться, как уже отмечалось выше, с помощью подбора хемосорбентов, высокоселективных по отношению к H_2S . Большую роль в повышении конверсии COS и CS_2 играет температура. Это является важным направлением совершенствования процесса Клауса.

Проблему можно решить путем повышения температуры в первом по ходу технологических газов каталитическом реакторе до 350–400 °С (до 650 К) (табл. 5) и снижения температуры на входе реактора II до минимально допустимой (рис. 3).

Последнее обеспечивает максимально возможную конверсию сероводорода в серу в течение шести лет работы алюмооксидного катализатора и увеличивает конверсию COS и CS_2 .

В результате применения этого усовершенствования на Оренбургском ГПЗ (температура на выходе первого реактора 380–450 °С, два последующих реактора с обычным температурным режимом, во всех реакторах алюмооксидный катализатор) в первом реакторе достигается полное превращение CS_2 и практически 90%-е превращение COS . Оставшийся COS полностью исчезает после второго реактора. Отсутствие COS и CS_2 фиксируется в течение всего срока загрузки катализатора (до 70 мес).

Близкие результаты получены и на Астраханском ГПЗ (табл. 6).

4. Катализатор процесса Клауса

Большую роль в повышении конверсии и селективности действующих установок Клауса и приближении их к термодинамически возможным играет каталитическая стадия процесса, вот почему имеет значение правильный выбор катализатора и сохранение его активности на высоком уровне.

Качество и эффективность катализаторов перевода H_2S и SO_2 в серу являются не только основой для обеспечения высокого выхода серы, но и ключевым фактором экологической безопасности процессов переработки серово-

Таблица 5

Влияние температуры в I реакторе на конверсию COS и CS_2

Температура на выходе I реактора, °С	Степень конверсии, %		Срок эксплуатации катализатора, мес.
	COS	CS_2	
326	81,3	64,3	39
350	90,7	80,0	
304	90,4	21,3	48
346	93,4	84,0	
322	95,4	50,9	55
346	97,2	77,8	

Рис. 3

Варианты реконструкции горелочного устройства первичных печей АГПЗ.

I – воздух; А – 1987–1989 гг.; Б – 1988–1990 гг.; В – 1989–1999 гг.; Г – 1999 г.

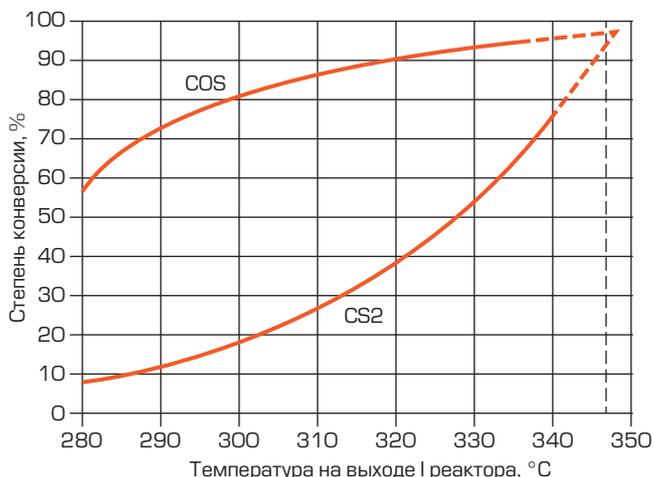


Таблица 6

Превращение COS и CS_2 на установках Клауса с высокотемпературным I реактором

Реактор	Т, °С	Показатель на выходе из реактора			
		Остаточное объемное содержание, %		Степень конверсии, %	
		COS	CS_2	COS	CS_2
I реактор	410	0,088	0,000	89,9	100
II реактор	277	0,000	–	100	–

дорода, извлекаемого из природных и попутных газов. На протяжении всего развития методов получения серы из сероводорода велись работы по увеличению степени конверсии, применению новых, более совершенных и длительно работающих катализаторов.

В настоящее время в России на установках Клауса используются алюмооксидные катализаторы. В период эксплуатации пористая структура и состав алюмооксидного катализатора заметно меняются: удельная поверхность снижается за счет термической и гидротермической деструкции, при этом изменяется его пористая структура

и уменьшается число активных центров; снижение удельной поверхности происходит также в результате сульфатации, зауглероживания и блокировки пор катализатора конденсированной серой. На протяжении последних 30 лет на такое изменение свойств алюмооксидного катализатора указывалось неоднократно [1, 2, 9].

Конденсацию серы в порах стремятся минимизировать поддержанием температуры газа на входе в реактор с фиксированным запасом по сравнению с точкой росы серы [1]. Зауглероживанию в большинстве случаев вообще придают необоснованно завышенную роль, так как углерод отлагается в виде сажеподобного слоя и не блокирует поверхность [10]. Поэтому дезактивацию катализатора, как правило, связывают с двумя причинами – снижением удельной поверхности за счет термической и гидротермальной деструкции и сульфатацией.

По мнению многих исследователей, снижение удельной поверхности неизбежно и необратимо, так как катализатор работает при повышенных температурах в газовой среде, содержащей воду. Однако наибольшие потери поверхности происходят во время остановки установки, когда реактор продувают воздухом. И если в слое катализатора в этот момент осталась сера, происходит ее возгорание. Часто очаги повышения температуры имеют локальный характер, так как из-за низкой теплопроводности Al_2O_3 тепло не распространяется по слою и не обнаруживается операторами. Особенно опасно в это время попадание на слой катализатора водяного пара, а именно его используют для снижения температуры в реакторах. [2]

Сульфатацией в данном случае принято считать образование сульфата алюминия на поверхности катализатора. В течение многих лет отмечается, что основной причиной сульфатации катализаторов является наличие кислорода (предположительно появляющегося в результате проскока через печь подогрева с прямым контактом) в технологических газах, а отравление происходит в результате взаимодействия прочно адсорбированного SO_2 с кислородом, в результате образуется SO_3 и сульфат алюминия, хотя в настоящее время эта точка зрения под вопросом.

Кроме того, в последнее время стали широко применяться катализаторы на основе диоксида титана с содержанием $TiO_2 > 85\%$. Титаноксидные катализаторы обладают значительно большей стабильностью каталитической активности в гидролизе CS_2 и COS , чем оксид алюминия. Поэтому для повышения степени извлечения серы и снижения выбросов SO_2 в атмосферу за счет гидролиза сераорганических соединений целесообразно использовать на установках Клауса титаноксидные катализаторы, они применяются также в качестве защитных катализаторов для предотвращения попадания кислорода в основной слой алюмооксидного катализатора и уменьшения уровня его сульфатации.

Однако данные сравнительных исследований катализаторов на основе оксидов алюминия и титана противоречивы. Сомнения в преимуществе TiO_2 -катализатора перед Al_2O_3 -катализатором были высказаны еще в 1985 г. после сравнительных испытаний на установках газоперерабатывающего завода в Рэм Ривер (Канада). Практическое исследование, проведенное на АГПЗ, подтвердило, что наличие титаноксидного катализатора в загрузке реакторов не решает проблему конверсии CS_2 и COS (табл. 7).

Полученные результаты (степень конверсии COS и CS_2 на алюмооксидном катализаторе через 55 мес. эксплуатации выше, чем на комбинированной загрузке через 24 и 34 мес.) ставят под сомнение целесообразность использования комбинированного катализатора.

Таблица 7

Сравнительные исследования стандартной и комбинированной загрузок I реактора

Катализатор	Срок загрузки катализатора, мес.	Приближение к равновесию (x), %	Степень конверсии, %	
			COS	CS_2
Al_2O_3	55	96,5	96,7	72,0
$Al_2O_3 + TiO_2$	24	95,0	80,0	60,0
	34	96,0	80,0	54,5

И хотя прямое сопоставление наших и канадских исследований не совсем корректно, так как исходная концентрация сераорганических соединений в Рэм Ривер намного выше, а каталитический слой меньше, чем на установках АГПЗ, но общая закономерность очевидна: за весь период испытаний показатели комбинированной загрузки хуже, чем на алюмооксидном катализаторе.

Таким образом, рассмотрение причин снижения выхода серы на установках Клауса и возможных направлений их ликвидации позволяет рекомендовать эффективные методы повышения выхода серы: увеличение содержания в кислых газах сероводорода за счет оптимизации состава применяемого хемосорбента при очистке природных газов; обогащение воздуха, используемого на термической ступени для окисления сероводорода, кислородом, увеличение конверсии COS и CS_2 в каталитических реакторах регулированием температурных режимов их работы; правильный выбор катализатора и сохранение его активности на высоком уровне.

Воздушная дегазация жидкой серы (см. статью 2 в этом цикле) взамен применяемой на наших газоперерабатывающих заводах каталитической с применением аммиака приводит не только к улучшению качества серы, но и получению дополнительного ее количества за счет реакции растворенного в сере сероводорода с кислородом воздуха. Дополнительное количество серы получается и при доочистке отходящих газов процесса Клауса, о чем пойдет речь в последующих статьях. [HGX](#)



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bohme G., Sames J.A. The seven deadly sins on sulphur recovery // Int. «Sulphur 2000» Conf. – Calgary – Alberta. 2000. P. 63–74.
2. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. – М.: Химия, 1992. 272 с.
3. Paskall H. The Claus sulphur recovery process // Sulphur. 1982. P. 38–43.
4. Grancer P. Advances in Claus technology // Hydrocar. Process. 1978. V. 57, July. P. 154–160.
5. Широкова Г.С. Современные тенденции в развитии процесса Клауса. Пути решения задач по оптимизации работы установок производства серы // Топливо и экология – 2009. 2009. С. 7–14.
6. Пат. 2171776 РФ, МКИ5 С 01 В 17/00, С 01 В 17/04. Реактор термической ступени процесса Клауса / Б.И. Белинский, Е.М. Прохоров, В.П. Приходько, В.П. Сидоров; ООО «Астраханьгазпром». Заявл. 10.07.2000. Оpubl. 10.08.2001
7. Теснер П.А., Немировский М.С., Мотыль Д.Н. Расчет реактора термической ступени процесса Клауса // Физика горения и взрыва. 1990. № 5. С. 85–87.
8. Теснер П.А., Немировский М.С. Загадка термического реактора процесса Клауса // Наука и технология углеводородов. 2000. № 5. С. 48–50.
9. Алхазов Т.Г., Амиргюлян Н.С. Сернистые соединения природных газов и нефтей. – М.: Недра, 1989. 152 с.
10. George Z.M., Cavell R.G., Datta A. Activiti and stability of regenerated Claus alumia catalyst // Front. Chem. React. Eng. 1984. P. 163–178.
11. Крашеников С.В. Система комплексной оценки вклада технологической и каталитической составляющих в эффективность установок получения серы: Дис. к.т.н. – М.: ВНИИГАЗ. 2008. 122 с.

THE MAIN DIRECTIONS OF IMPROVING THE EFFICIENCY OF THE CLAUS PROCESS

Golubeva I.A., Dr. Sci. (Chem.), Prof. of the Department of Gaschemistry
 Morozkin F.S., student
 Gubkin Russian State University of Oil and Gas (Leninskiy prosp., 65, korp.1, 119991, Moscow, Russia)

ABSTRACT

The analysis of the main problems and their causes in the production of sulfur in plants Claus. The main technological modifications at various stages of the Claus process. For some purposes, the calculations are performed using a universal system modeling Aspen HYSYS.

Keywords: sulfur, the Claus process, the acid gas, heat level, reactor, catalyst.

REFERENCES

1. Bohme G., Sames J.A. The seven deadly sins on sulphur recovery. Int. «Sulphur 2000» Conf. Calgary–Alberta. 2000. P. 63–74.
2. Grunvald V. R. Tekhnologiya gazovoy seryi [The technology of sulfur gas]. Moscow: Chemistry, 1992. 272 p.
3. Paskall H. The Claus sulphur recovery process. Sulphur. 1982. P. 38–43.
4. Grancer P. Advances in Claus technology. Hydrocar. Process. 1978. V. 57, July. P. 154–160.
5. Широкова Г.С. Sovremennyye tendentsii v razvitiy protsessa Klayusa. Pyti resheniya zadach po optimizatsii raboty ustanovok proizvodstva seryi [Modern tendetion in development of process of Claus. Solutions of tasks of optimization of work of installations of production are gray]. M. «Fuel and environment 2009». 2009. P. 7–14.
6. Пат. 2171776 РФ, МКИ5С 01 В 17/00, С 01 В 17/04. Реактор термической ступени процесса Клауса [Reactor of a thermal step of process of Claus] В.И. Белинский, Е.М. Прохоров, В.П. Приходько; ООО «Астраханьгазпром». Заявл. 10.07.2000. Оpubl. 10.08.2001
7. Tesner P.A., Nemirovskiy M.S., Motyl' D.N. Raschet reaktora termicheskoyi stypeni Klayusa. Fizika goreniya i vzryviya [Calculation of the reactor of a thermal step of process of Claus. Physics of burning and explosion]. 1990. No. 5. P. 85–87.
8. Tesner P.A., Nemirovskiy M.S. Zagadka termicheskogo reaktora protsessa Klayusa. Nayka i tehnologiya yglevodorodov [Riddle of the thermal reactor of the Claus. Science and Technology of hydrocarbons]. 2000. No. 5. P. 48–50.
9. Alkhazov T.G., Amirgulyan N.S. Sernistyie soedineniya prirodnykh gazov i nefteyi [Sulfur compounds of natural gas and oil]. Moscow: Nedra. 1989. 152 p.
10. George Z.M., Cavell R.G., Datta A. Activiti and stability of regenerated Claus alumia catalyst. Front. Chem. React. Eng. 1984. P. 163–178.
11. Krashennikov S.V. Sistema kompleksnoy otsenki vklada tekhnologicheskoyi i kataliticheskoyi sostavlyayuschikh effektivnost' ustanovok polycheniya seryi [System of complex evaluation of the contribution of technological and efficiency of the catalytic components in plants for sulfur]. Diss. kand. tech. n. M.: VNIIGAZ. 2008. 122 p.

