УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исмагилова З.Ф., Эльмурзаев А.А., Исмагилов Ф.Р.
Закрытое акционерное общество «Текойл», г. Уфа, Россия

Присутствие сероводорода в природном и попутном нефтяном газе значительно ухудшает его качество как сырья для различных технологических процессов и как технологического топлива вследствие повышенной коррозионной активности, способности отравлять катализаторы и вступать в реакции с углеводородными компонентами газа при хранении и применении. С вводом в эксплуатацию новых газовых и газоконденсатных месторождений, которые характеризуются высоким содержанием кислых компонентов (H2s, CO2) и сераорганических соединений, перед газовой отраслью встали новые задачи по разработке и усовершенствованию процессов газоочистки с учетом возрастающих требований по экологической безопасности и энергоресурсосбережению. В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности также сохраняется необходимость внедрения новых установок сероочистки. На небольших газоперерабатывающих заводах страны значительный объем сероводорода не используется из-за отсутствия мощностей по производству серы и несовершенства используемых процессов. Одним из перспективных методов сероочистки является прямое окисление сероводородсодержащих газов на твердых катализаторах. Однако, процессу характерен заметный унос части не сконденсировавшейся серы, в виде аэрозоля, вместе с отходящими газами, что снижает экономическую и экологическую ценность процесса и препятствует его широкому внедрению в нефтегазовой отрасли.

Целью работы является повышение эффективности процесса прямого каталитического окисления сероводородсодержащих газов на твердых катализаторах за счет снижения уноса аэрозольной серы.

Извлечение серы из продуктов превращения сероводорода, как на установках Клауса, так и на установках прямого окисления осуществляется в конденсаторах серы, установленных после реакционного аппарата. Однако, в случае прямого окисления, и в первую очередь в процессах окисления высококонцентрированного сероводородсодержащего газа в кипящем слое катализатора, как показали наши исследования, унос серы после конденсатора достигает 10%. В отдельных случаях, в результате отклонения от условий ведения процесса или из-за нарушения температурного режима эксплуатации конденсаторов серы, унос серы может достигать до 24%. Это приводит к потере серы и загрязнению окружающей серы SO2. Так, баланс газового потока в конденсаторе серы, полученный при окислении кислого газа Туймазинского ГПЗ на опытной установке, показывает, что степень улавливания паров серы составляет 92%, т.е. 8% получаемой серы в виде аэрозоли уносится в печь дожига, где после сжигания ее до SO2 выбрасывается в атмосферу.

Окисление в стационарном слое проводили с использованием катализаторов сотовой структуры ИК-30, ИК-40 и гранулированного катализатора К-16У. Блочные катализаторы сотовой структуры изготовлены ИК СО РАН путем нанесения активного компонента V2O5 на инертные носители – керамику и γ-Al2O3, К-16У является массивным гранулированным катализатором, содержащим в качестве активного компонента оксиды ряда металлов. Для проведения процесса окисления в кипящем слое использован катализатор, изготовленный по ТУ 60922-86.

Изучено применение органических растворителей при улавливании аэрозольной серы. Исследованы доступные органические вещества, выпуск которых как товарных продуктов налажен в промышленном масштабе. Установлено, что в порядке возрастания эффективности по растворимости и улавливанию аэрозольной серы органические соединения располагаются в следующий ряд: амины, двухатомные спирты (моноэтиленгликоль-МЭГ и пропиленгликоль-ПГ) с добавкой амина, полиэтиленгликоль (ПЭГ-7) и с добавкой аминов, углеводородные фракции, галогенпроизводные бензола.

Из рассмотрения этого ряда следует, что растворимость серы в полиэтиленгликоле выше, чем в двухатомных спиртах; растворимость серы в водных растворах амина выше, чем в чистом амине; добавление аминов к спиртам увеличивает их эффективность в процессе сероулавливания, причем с увеличением концентрации амина эффект возрастает; добавление аминов к полиэтиленгликолю оказывается более значимым по сравнению с двухатомными спиртами. Эти результаты согласуются с литературными данными об активности серы при взаимодействии с органическими веществами при добавлении нуклеофильных агентов, каковыми и являются, например, амины.

В работе исследована возможность регенерации растворителей, исследованных при улавливании аэрозольной серы. Показано, что хлорбензол легко регенерируется простой отгонкой при 110-1150С, в случае остальных растворителей может быть применен метод регенерации путем осаждения серы из раствора при пониженных температурах. Показано, что исследованные растворители при температуре 130-1400С могут быть использованы и без регенерации. В этом случае, после насыщения растворителя, жидкая сера выделяется из раствора, образуя нижний слой, который может отводиться из абсорбционной колонны непрерывно. Использование хлор-

бензола в технологическом процессе нежелательно из-за его высокой летучести.

Безрегенерационный метод очистки отходящих газов от аэрозольной серы испытан с использованием ПЭГ-7 в опытном процессе прямого окисления сероводорода в кипящем слое катализатора. Абсорбер-сероулавитель представлял собой насадочный аппарат (кольца Рашига), имеющий устройство для слива абсорбированной жидкой серы с нижней части аппарата при температуре 120-1400С. Использование «мокрого» сероулавителя позволяет довести суммарный выход серы в расчете на исходный сероводород с 92% до 98-99.

Испытан метод введения в очищаемый газ распыленной жидкой серы. Сущность метода заключается в том, что в поток отходящих газов с температурой 230-250°С, перед подачей в конденсатор-коагулятор, через распылительное устройство вводят жидкую серу, в количестве 5-10% по отношению к содержанию парообразной серы в отходящем очищаемом газе. Общий поток далее направляют, для охлаждения, в трубное пространство конденсатора-коагулятора серы, заполненного пористой насадкой и имеющей температуру 150-160°С. Степень конденсации паров серы увеличивается за счет введения в поток очищаемого газа распыленной жидкой серы, которая создает дополнительные центры коагуляции серы. Введение в поток очищаемого газа распыленной серы способствует также увеличению толщины пленки жидкой серы на поверхности насадки, что также положительно влияет на повышение степени очистки газа от аэрозольной серы.

Использование предлагаемого способа позволит повысить степень очистки газа каталитического окисления сероводорода от аэрозольной серы с 75% до 90-96% и снизить содержание сероводорода в очищаемом газе в среднем на 0,05%.

Предложен метод регулирования температурного режима конденсатора серы. Усовершенствование сводится к изменению условии конденсации паров серы, а именно, конденсацию предложено вести ступенчато, температуру на начальном участке по ходу газа поддерживали 170-190°С а на остальном участке насадки 130-150°С. Длина начального участка насадки варьировали от 10 до 30% от всей ее длины. Повышение степени очистки объясняется следующим образом. При температуре 170-190°С основная часть жидкой серы конденсируется, а несконденсировавшаяся часть, имея наибольшую вязкость (55,0-933 Па с) направляется на охлаждение на последующую часть насадки с температурой 130-160°С, которая при этой температуре имеет на поверхности пленку жидкой серы с наименьшей вязкостью.

Для получения газа, содержащего аэрозольную серу, использовали опытную установку прямого окисления сероводородсодержащего газа в кипящем слое катализатора при температуре 250°С. В качестве сырья использовалась смесь кислых газов с установки аминовой очистки с содержанием сероводорода 95% и заводской топливный газ при объемном соотношении 1:10, что позволило поддерживать концентрацию паров серы в пределах 5,9-6,01 г/м3.

Регулирование температуры по участкам, по предлагаемому методу, может быть практически осуществлено в двухступенчатых котлах-утилизаторах, например, в котле Г-105/300 БЦ, или в котлах с вертикальным расположением труб-В-90Б, В-460Б.

Разработан двухстадийный процесс окисления высококонцентрированных сероводородсодержащих газов. На первой стадии окисление предложено вести в псевдоожиженном слое катализатора, на второй стадии отходящие газы подают в стационарный слой блочного катализатора сотовой структуры для доокисления сероводорода с конденсацией паров аэрозольной серы. Использование на второй стадии катализаторов сотовой структуры с одновременной подачей в высококонцентрированный сероводород инертного газа позволяет довести общий выход серы до 98-99%. Предложено в качестве инертного газа использовать азот и углекислый газ, содержащийся в продуктах окисления, т.е. осуществлять рециркуляцию части отходящих после второй стадии газов в начале процесса на смешение с сырьевым газом.

Наиболее высокий выход серы достигнут при окислении кислородом воздуха с содержанием 70-95%об. сероводорода при соотношении кислород/инертный газ (0,1-0,16):1. Показано, что дальнейшее повышение концентрации инертного газа – азота нецелесообразно.

Результаты пилотных исследований использованы при разработке технологического регламента на проектирование двухступенчатой установки утилизации высококонцентрированных сероводородсодержащих газов (более 60%). Технология позволяет утилизировать газовые выбросы, характеризующиеся непостоянством содержания сероводорода и расхода газа на первой стадии, включает окисление сероводорода в кипящем слое катализатора в стехиометрическом соотношении с воздухом. На второй стадии, отходящие газы доокисляются на блочных катализаторах сотовой структуры с одновременным улавливанием на нем остаточной серы.

Таким образом, использование разработанных методов улавливания капельной серы в отходящих газах установок прямого окисления позволяет достичь не только экономического, но и экологического эффекта за счет снижения выбросов сернистого ангидрида.