

节能降耗的低温 SCOT 工艺

李法璋¹ 胡 鸿² 李 洋¹

1. 中国石油西南油气田公司天然气研究院 2. 中国石油西南油气田公司安全环保与技术监督研究院

李法璋等. 节能降耗的低温 SCOT 工艺. 天然气工业, 2009, 29(3): 98-100.

摘 要 提高总硫回收率, 减少 SO₂ 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。国外最新开发的低温 SCOT 尾气处理工艺, 利用新研制的低温加氢催化剂, 结合装置的优化设计, 改善了系统的稳定性和可操作性, 达到了节约投资、节能降耗的目的。该工艺与传统 SCOT 工艺相比具有更低的设备投资、操作费用和装置能耗, 是一个具有良好发展前景的含硫尾气处理新技术。

关键词 天然气 净化 硫磺回收 尾气处理 低温 SCOT 催化剂

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2009.03.029

随着全球含硫原油、天然气资源的大量开发, 以 Claus 法从酸气中回收元素硫的工艺已成为天然气或炼厂气净化的重要组成部分^[1]。但此举也带来对环境污染的加剧, 因此, 世界各国都制定了相应的尾气排放标准, 以严格控制对大气环境的污染。我国于 1997 年 1 月 1 日开始实施新的环保标准 GB16297-1996《大气污染物综合排放标准》, 严格规定了 SO₂ 的排放浓度和排放总量, 要求硫回收装置相应的总硫回收率必须超过 99.8%, 而只有使用尾气处理装置, 才能达到该要求。现在使用较多的尾气处理装置就是荷兰 Shell 公司开发的 SCOT 装置或类似的加氢还原装置。

SCOT 法的基本原理是将 Claus 尾气预热后加氢, 然后用醇胺溶液进行选吸脱硫, 再将提浓的 H₂S 返回到 Claus 段, 总硫回收率超过 99.8%。然而其

装置投资、操作费用和能量消耗都相当高^[2], 因此如何减少投资、降低能耗、同时又能满足日益严格的环保要求, 是当前尾气处理技术研究的热点^[3]。近年来, Shell 公司和法国 Axens 公司相继研制出各自的低温加氢催化剂(C-234 和 TG-107), 并在此基础上开发出了低温 SCOT 尾气处理工艺(LT-SCOT), 简化了加氢预热段的操作, 减小了加氢反应器下游设备的负荷, 降低了装置能耗、操作费用和设备投资, 是一个具有良好发展前景的尾气处理新技术。

1 低温 SCOT 工艺的特点

1.1 低温 SCOT 工艺流程

低温 SCOT 工艺流程如图 1 所示: 从 Claus 装置出来的尾气经再热器预热后, 利用加氢反应器进行加氢还原, 再将加氢后的过程气直接通入到下游

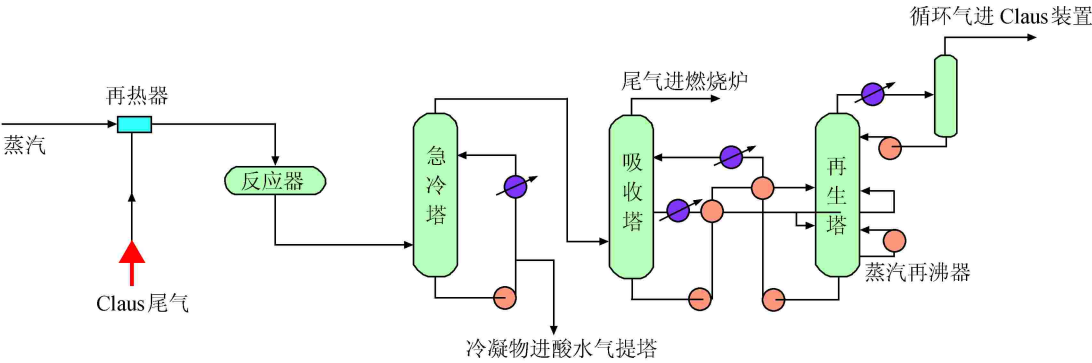


图 1 低温 SCOT 流程图

作者简介: 李法璋, 1976 年生, 工程师, 学士; 主要从事油田化学及天然气净化方面的研究。地址: (610041) 四川省成都市高新区天府大道高新孵化园 7 号楼 407 室。电话: (028) 85337110, 13980422606。E-mail: lifzh@163.com

急冷塔冷却,冷却后的过程气进入吸收塔进行选吸脱硫,脱硫溶剂则通过再生塔再生。过程气经吸收塔脱硫后,进入尾气焚烧炉焚烧,最后经烟囱排放。低温 SCOT 技术最大的特点就是简化了加氢段预热的设备,采用再热器预热的方式代替了价格昂贵的在线燃烧炉和废热锅炉的使用,由此带来了整个 SCOT 工艺技术的巨大进步。

1.2 工艺设计的优化改进

1.2.1 在线燃烧炉与废热锅炉的取消

传统 SCOT 装置中,进入加氢反应前的 Claus 尾气需要被预热至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,因此配备了在线燃烧炉,其除了要预热 Claus 尾气外,还起到产生还原性气体的作用。这就要求在线燃烧炉应尽量保持在化学计量燃烧配比下进行操作,导致燃烧炉内有一部分氧气残留,残留的氧气进入到加氢反应器中会引起催化剂快速失活。为了避免发生氧气残留现象,规定在线燃烧炉的实际操作条件为低于 95% 的化学计量燃烧配比,但这种在贫氧下进行的操作又可能出现积炭,积炭物易沉积在催化剂床内,造成反应器堵塞和催化剂失活。

低温 SCOT 工艺可使加氢反应器的入口温度降到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,比传统 SCOT 工艺低了约 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,就可以用 4 MPa 的高压蒸汽在单程壳式蒸汽再热器中实现对过程气的预热(在新的 Claus+低温 SCOT 设计中,此等级的高压蒸汽可在 Claus 装置的废热锅炉中产生)。蒸汽再热器的控制方式非常灵活,且对仪表的依赖性较少,因而预热系统失灵的几率相对较小,从而提高了整个装置的稳定性及可操作性。

传统 SCOT 工艺通常会在加氢反应器的下游设置一个废热锅炉以回收部分反应热。而低温反应器出口温度已经较低($220\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$),不需要使用在线燃烧炉,不需要燃料气,过程气总体积相应减少,可回收的热量较少,因此价格昂贵的废热锅炉也不需要了^[4]。

1.2.2 单元设备的优化组合

实际操作过程中发现:Claus 装置的操作离不开 SCOT 装置,否则排放的尾气将超标。因此,在低温 SCOT 工艺设计中,开发人员将 Claus 反应器和低温 SCOT 反应器设计在一个壳体内,既节省投资费用又不会降低装置的可靠性。

在低温 SCOT 工艺中将吸收塔塔板更换为填料,塔内压降仅 5 kPa ,最小尾气压力可降至 $10\sim 15\text{ kPa}$,加上其他改进措施(如采用在线鼓风机),尾气压力还可进一步降到 6 kPa (表压),塔的气相操作弹

性得以大幅度提高^[5]。

在低温 SCOT 工艺中,急冷塔后的循环鼓风机被低压蒸汽喷射器所取代(驱动蒸汽在急冷塔内进行冷凝),由于喷射器是一种静态设备,可靠性远高于鼓风机,失效率几乎为零。

传统 SCOT 工艺中使用的在线燃烧炉对气体有最小流量限制,循环气体流量非常不易控制,而在新设计中则用蒸汽预热器代替了在线燃烧炉,没有最小流量限制,循环气体的设计流量可低至 $10\%\sim 15\%$ 。

由于采用了诸多优化设计,低温 SCOT 工艺的过程气量减少了 10% ,急冷塔的冷却负荷也相应降低,循环冷却系统规格也变小。另外,急冷塔下游的气流由于未受稀释, H_2S 的浓度较高,吸收塔底部的酸气负荷就较高,整个溶剂循环量可降低约 10% 。这些措施都有效地降低了低温 SCOT 装置的投资成本。

由于采用了新型低温加氢催化剂,使过程气的入口温度下降了近 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,采用 4 MPa 的饱和蒸汽对过程气进行加热就足以满足要求,这使得过程气的预热控制和安全保护变得更加简单,从而提高了整个装置流程的稳定性和操作性。

2 低温 SCOT 催化剂的研究状况

传统 SCOT 尾气处理工艺中反应器入口温度为 $280\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。低温 SCOT 工艺由于采用了低温催化剂,可使加氢反应器的入口温度降到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。然而反应温度的降低,意味着反应速率的下降,在空速较大的情况下,可能导致有机硫的水解率下降,从而达不到尾气排放标准。因此在实际操作时,低温催化剂往往要与 Claus 装置第一反应器底部的 TiO_2 催化剂进行搭配使用。 TiO_2 催化剂对有机硫的水解活性高,从而可使进入低温 SCOT 反应器中 COS 和 CS_2 的含量减至最小,保证了装置达标排放。

2.1 TG-107 催化剂

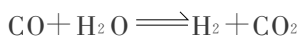
TG-107 是法国 Axens 公司开发的一种低温加氢催化剂。该催化剂以特殊氧化铝球为载体,以 Co 、 Mo 金属作为活性组分,具有良好的低温加氢活性。目前 TG-107 已在德国 Ruhroel GmbH 炼油厂的 SCOT 装置上进行了工业化试验。研究人员发现低温 SCOT 装置对来自于 Claus 装置气质条件变化的影响不敏感^[6]。试验发现:Claus 尾气中 $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ 的比值时常偏离 $2:1$,但并未影响该催化剂的加氢活性,而进入反应器的氢含量才是影响其活性的关键因素^[7];单独使用 TG107 可使加氢反应器的

入口温度降到 240℃左右,当在 Claus 转化段一级反应器底部装载 TiO_2 催化剂,使有机硫含量降到足够低时,加氢反应器的入口温度可降到 220℃以下。

2.2 C-234 催化剂

C-234 是美国 Criterion 公司开发的低温加氢催化剂。该催化剂曾在美国得克萨斯州 Motiva's Port Arthur 炼油厂的两套尾气处理装置上进行了工业化试验。试验表明:C-234 具有较好的低温加氢性能;在 240℃时,该催化剂对 COS 的水解率可以达到 91.2%,但在 224℃时,则下降到 88.9%,说明该催化剂在反应器入口有机硫含量较低,同时相对温度较高情况下可以达到有机硫的水解需求,但当温度降低或原料气有机硫含量增加时,尾气中的硫化物(除 H_2S 外)可能超标^[8]。

值得一提的是,C-234 催化剂还能促使 CO 与 H_2O 反应生成 H_2 。这不仅可以降低尾气中的 CO 的含量,而且还可以提供更多的 H_2 以保证加氢反应的顺利进行。但是,该反应对温度非常敏感:在 240℃时 CO 的转化率为 90.2%,而当温度降低到 224℃时,CO 的转化率只有 81.4%,降低了近 10 个百分点。



另外,Axens 和 Criterion 公司最近还推出了性能更优异的低温加氢催化剂 TG-136 和 C-734。资料显示:Axens 公司的 TG-136 催化剂可使反应器入口温度降低到 220℃以下,而 Criterion 公司的 C-734 催化剂可使反应器入口温度降至 200℃左右,并且这两种催化剂还具有良好的 COS 水解性能。因此,使用这类催化剂就可以取消掉在 Claus 段一级反应器底部装载昂贵的 TiO_2 催化剂。

3 低温 SCOT 工艺经济性分析

低温 SCOT 工艺装置省去了在线燃烧炉、废热锅炉的使用,用低压蒸汽喷射器替代了循环鼓风机,采用蒸汽再热器进行预热,使尾气流量较以前减小了 10%,从而使急冷设备的热负荷降低,设备的尺寸相应减小^[9]。据估计,这些硬件设施变化所节省的费用占整个装置投资费用的 7% 左右。

由于将 Claus 尾气的预热温度降低了约 60℃,低温 SCOT 工艺所需热量比传统 SCOT 工艺降低了 50% 以上,加热介质的成本降低了一半以上。由于尾气流量的降低,装置总的动力消耗也大为节省。比较公用工程消耗及费用可知:采用低温 SCOT 催化剂后,装置界区内操作费用每年可节省 20% 左右,

总操作费用每年可节省 14% 左右(每年费用为 125 000 欧元左右,由于地区差异,节省费用有所不同)。

4 结论

1) 低温 SCOT 工艺由于使用了低温催化剂,加氢反应器的入口温度比传统 SCOT 工艺降低了 60℃,取消了在线燃烧炉和废热锅炉的使用,利用蒸汽进行过程气的预热,减少了尾气流量,降低了溶液循环量,简化了工艺流程,提高了装置的稳定性和操作性,达到了节能降耗的目的。

2) 已经工业应用的低温 SCOT 催化剂,在 Claus 段一级反应器 TiO_2 催化剂的配合下,可使加氢反应器入口温度降到 220℃,具有良好的低温加氢性能。最新开发的低温 SCOT 催化剂甚至可使加氢反应器入口温度降到 200℃左右,且不再需要与 TiO_2 催化剂配合使用,使得装置的操作更加灵活。

3) 低温 SCOT 工艺的优化,可节约整个装置投资费用 7%,装置界区内操作费用每年可节约 20% 左右,总操作费用每年可节约 14% 左右。

参 考 文 献

- [1] 陈庚良,肖学兰,杨仲熙,等.克劳斯法硫磺回收工艺技术[M].北京:石油工业出版社,2007.
- [2] 陈昌介,陈胜永,何金龙,等.SCOT 装置运行瓶颈分析及改进措施[J].石油与天然气化工,2007,36(5):389-392.
- [3] 师彦俊.低浓度酸性气回收处理控制难点与对策[J].石油与天然气化工,2008,37(6):483-486.
- [4] 刁九华.SCOT 硫磺尾气处理技术改进综述[J].气体脱硫与硫磺回收,2006(2):20-23.
- [5] BLOEMENDAL G. The Shell Claus offgas treating process, 30 years experience and developments [C]. Weihai, China: CSA Seminar, 2002.
- [6] BLOEMENDAL G, ELLEN T. Low temperature SCOT catalyst pays off [J]. Hydrocarbon Engineering, 2004, 9(12): 51-54.
- [7] BLOEMENDAL G, ELLEN T. SCOT boosted by low temperature catalyst [J]. Sulphur, 2004, 295: 43-47.
- [8] MASSIE S N, HUFFMASTER M, MCGILLYCUDDY P. Low temperature SCOT, a new horizon in tail gas treating [C] // Laurence Reid Gas Conditioning Conference, [S.l.]: [s.n.], 2006.
- [9] 廖小东,温崇荣,杨琴,等.硫磺回收尾气灼烧温度探讨[J].石油与天然气化工,2008,37(3):205-208.