

浅谈温度对 LO-CAT 工艺的影响及建议

林隆全

中海油东方石化有限责任公司 海南东方 572600

摘要: 根 XX 公司 LO-CAT 硫磺回收装置的运行情况, 通过各物料的温度进行分析探讨其对硫磺回收 LO-CAT 工艺正常运行的影响, 从而控制好反应温度。控制反应温度平稳有利于装置长周期平稳运行、产品质量合格及节能降耗。对造成的硫磺回收 LO-CAT 工艺正常运行的影响进行分析, 平稳反应温度的操作, 并提出相关建议。

关键词: LO-CAT 工艺; 温度; 影响

Briefly discuss the influence of temperature on LO-CAT technology and suggestions

Longquan Lin

Cnooc Oriental Petrochemical Co., LTD. Hainan Oriental 572600

Abstract: Based on the operational status of XX Company's LO-CAT sulfur recovery unit, this paper analyzes and discusses the influence of temperature of various materials on the normal operation of the LO-CAT sulfur recovery process, aiming to control the reaction temperature effectively. Maintaining a stable reaction temperature is beneficial for the long-term stable operation of the unit, ensuring product quality compliance, and achieving energy savings. This paper analyzes the impact on the normal operation of the LO-CAT sulfur recovery process and proposes relevant suggestions for controlling and stabilizing the reaction temperature.

Keywords: LO-CAT process; Temperature; Influence

前言

人民群众对优美生态环境的需要日益增长。这些年快速发展积累的生态环境问题已经十分突出, 而工业污染防治是中国环境保护工作的重点。随着我国高硫劣质原油加工数量的不断增加和油品产品质量的不断升级, 硫磺回收装置 SO₂ 减排贡献凸显。硫磺回收装置运行出现问题, 上游装置按规定均应降量或停工。硫磺回收装置质量高平稳运行是 SO₂ 排放量减少的关键。

一、工艺流程

本套装置采用由美力凯公司提供的 LO-CAT 硫磺回收专利技术, 该技术采用该公司研发的铁离子络合物液体作为催化剂, 在常温、低压下通过湿式氧化反应将硫化氢直接转化为元素硫。LO-CAT 工艺是一种操作弹性大、反应环境要求温和, H₂S 脱除率高、原料气浓度要求低的工艺技术。

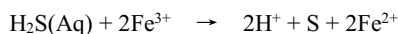
1.1 工艺原理

LO-CAT 工艺反应是液相反应。原料气有自溶剂再生单元来的再生酸性气和自酸性水汽提单元来的汽提酸性气, 分两路经脱液后进入反应器吸收室, 在反应器吸收室内分别通过酸性气鸭嘴分布器均匀溶解于反应溶液中, 反应溶液是显碱性 (PH 值控制范围: 8~9.5), 有利于气相的 H₂S (g) 溶解在反应溶液中形成 H₂S (Aq)。两路酸性气 H₂S (Aq) 在吸收室内与富含 Fe³⁺ 离子的循环溶液环境下的 Fe³⁺ 离子进行反

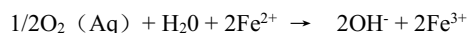
应, 把 H₂S (Aq) 生成 S⁰, 而 Fe³⁺ 离子在还原成 Fe²⁺ 离子。反应器反应所需要的氧来自于空气中的 O₂ (g), 经氧化鼓风机加压后分别送至反应器一级、二级和三级氧化室内, 空气通过反应器氧化室内的氧化风分布管将空气中的氧 O₂ (g) 溶解于溶液中形成溶解氧 O₂ (Aq), 反应生成的 Fe²⁺ 离子由反应器内溶液循环把 Fe²⁺ 离子依次通过一级氧化室、二级氧化室、三级氧化室。经过三个氧化室后溶解氧 O₂ (Aq) 基本把反应生成的 Fe²⁺ 离子完全氧化为 Fe³⁺ 离子。又由反应器内溶液循环把氧化生成的 Fe³⁺ 离子送至吸收室及反应室与 H₂S 反应进行循环利用。

其基本反应主要分为两部分:

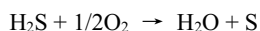
吸收反应



再生反应

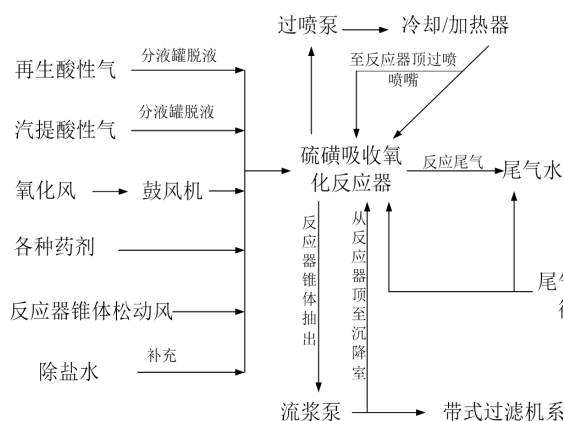


综上反应式可得到



1.2 工艺流程简述

本装置主要有吸收氧化反应部分, 反应尾气焚烧部分, 生成硫饼部分。流程简图如下:



二、温度对工艺的影响

温度对 LO-CAT 工艺的影响方面有：一方面是各物料进料温度的影响，另一方面是反应温度的影响。

2.1 各物料进料温度的影响

进入反应器的物料有：再生酸性气，汽提酸性气，氧化风，反应器锥体松动风，除盐水，各种药剂（铁离子催化剂、螯合剂、表面活性剂、消泡剂、生物除菌剂）。

1、再生酸性气温度

再生酸性气温度是 45℃ 左右，反应器内反应温度控制范围为：52±2℃。再生酸性气温度对工艺无影响。

2、汽提酸性气温度

汽提酸性气温度是 85℃ 左右，比反应温度高，在汽提酸性气鸭嘴分布器周围的反应溶液形成高温区。这个高温区能使反应速率加快，对反应是有利的，反应速度过快会生成硫磺颗粒细小，难以沉降，过细的硫磺颗粒会堵塞过滤带，导致硫饼成型困难、产品硫磺质量不合格；有泡沫的环境下细小硫磺颗粒较易于浮在液面上，被反应尾气携带，造成尾气水封罐硫磺含量增加，严重时水封罐破沫网及后路管线堵塞；汽提酸性气携带的少量碳氢化合物被反应溶液冷凝下来，浓缩的碳氢化合物可能会导致反应溶液发泡；还会使烟囱尾气 SO₂ 浓度上升。由于在 54~60℃ 之间，反应溶液中的螯合铁（催化剂铁离子和螯合剂螯合物形成稳定螯合铁，对铁离子的保护）降解速度开始提高，高于 60℃ 时，降解速度迅速提高，而在该高温区会加速螯合铁的降解，导致铁离子的副反应加剧，副反应会生成氢氧化铁或硫化亚铁的形式沉淀，造成铁离子的损耗，硫磺产品杂质的含量升高，也增加螯合剂

及铁离子催化剂的补充量。较高温会使橡胶材质的汽提酸性气鸭嘴分布器老化脱落，导致汽提酸性气分布不均匀，酸性气偏流反应不完全，使烟囱尾气 SO₂ 含量上升；脱落的鸭嘴可能导致硫磺管线的堵塞或硫磺泵入口过滤器堵塞。

3、氧化风温度

氧化风通过氧化风机对空气进行加压送至反应器内，为反应提供氧。由于压缩空气做功，氧化风温度上升，使得进入反应器的氧化风温度达到 118℃ 左右。氧化风分别进入反应器一级、二级和三级氧化室内，每级氧化室内有一组空气分布集管，每根集管上套有均匀分布小孔的橡胶皮套管。在空气分布集管周围也会形成一个较高温区，也会加快螯合物的降解；较高温会使橡胶皮套管热老化、开裂或脱落。而空气分布集管的橡胶皮套管开裂或脱落会导致空气分布不均匀，形成偏流，使反应溶液中溶解氧 O₂(Aq) 含量减少，达不到反应需氧要求，严重时影响整个装置正常运行；当氧化风量较大时，带入大量的热量会对反应溶液进行加热，使反应溶液温度升高，从而加大溶液冷却/加热器的负荷，增加循环水用量，增加能耗。

4、反应器锥体松动风温度

反应器锥体松动风的作用是为了对反应器锥体硫磺浆液进行松动搅拌，防止硫磺沉积结块。反应锥体松动风由螺杆压缩机加压输送，经过空气缓冲罐然后送至反应器锥体。螺杆压缩机出口自带冷却系统，反应锥体松动风进入反应器锥体的温度为 45℃，其温度对工艺无影响。

5、除盐水温度

反应器液位过低时，可以用除盐水来补充，除盐水温度 40℃，其温度对工艺无影响。

6、各种药剂温度

各药剂罐都是与环境连通的，温度是环境温度，其温度对工艺无影响。

2.2 反应温度的影响

反应器中使反应溶液温度上升的因素有各物料带入的热量（主要是汽提酸性气和氧化风）和反应产生的反应热，使反应溶液温度下降的因素有反应尾气带走的热量（其温度等于反应温度）、硫磺带走的热量和热损失（可忽略不计），综上反应器的反应溶液温度总体是上升。为了控制反应温度在操作范围（52±2℃）内，反应溶液用过喷泵从反应器抽出，送至冷却/加热器进行冷却后回至反应器。

反应温度降低，则反应速率降低，反应温度过低会造成

反应不完全,使硫回收率降低,反应尾气排放硫含量升高。反之,反应温度升高,则反应速率提高,反应温度高有利于反应,但是,由于在 54~60℃之间螯合铁降解速度开始提高,高于 60℃时,降解速度迅速提高。较高的反应温度导致整个反应器内反应溶液中螯合铁的降解使铁离子副反应加剧,副反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 FeS 沉淀,造成催化剂铁离子损失,降低硫回收率,硫饼杂质增加,需大量补充铁离子催化剂和螯合剂,加剧了铁离子催化剂和螯合剂消耗;同时高的反应温度会提高反应溶液中的二氧化碳和氨挥发度,高的二氧化碳挥发度是有利的,由于 CO_2 溶解于反应溶液与水反应生成 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{Aq})$, H_2CO_3 电离生成 HCO_3^{3-} 和 H^+ , HCO_3^{3-} 进一步电离生成 CO_3^{2-} 和 H^+ , 生成的 H^+ 离子会降低反应溶液 PH 值,导致酸性气溶解吸收的量降低,而高的氨挥发度会造成反应溶液的 PH 值下降,不利于酸性气的溶解吸收;当反应温度提高时,反应尾气带液量增大,应提高除盐水补充速度,维持反应液位正常。

影响反应温度稳定因素有:过喷泵和冷却/加热器。1、两台过喷泵同时故障;由于反应溶液比重大,粘度较高,硫含量较高(0.1-0.4% (wt)),过喷泵长时间运行硫磺颗粒会粘附叶轮上,导致泵效率降低、泵出口压力下降、泵出口流量下降,降低冷却/加热器换热效果;备用过喷泵由于长时间停运,由于硫磺沉积导致管线堵塞,叶轮卡死。2、冷却/加热器只有一台,在长时间运行硫磺颗粒会粘附管束上,降低传热系数,导致必须经常停工检修清洗冷却/加热器。

三、减小或避免各温度对工艺影响的建议

1、降低汽提酸性气温度避免对工艺的影响

汽提酸性气是含氨酸性气,当温度低于 85℃时,易析出氨盐,容易造成氨盐堵塞管线^[1]。建议在汽提酸性气入反应器前加一组立式冷却器,使酸性气出口温度为 50℃以下,在冷却器汽提酸性气入口处加组除盐水喷头,对冷却器进行时序冲洗,防止冷却器管束堵塞。

2、降低氧化风温度避免对工艺的影响

在氧化风进入反应器前有个时序雾化喷嘴,喷水流量是 0.14m³/h,每 60min 连续喷水 15min,喷水结束氧化风温度

能降至 50℃以下,但没喷水时,氧化风温度将回升。为了减轻氧化温度对工艺的影响,可以缩短时序喷水周期时间,使氧化风维持在 50℃以下,需要考虑水平衡问题,防止反应器液位过高。可以在氧化风机出口技改增加空冷器或者冷却器,把氧化风温度降至 50℃以下,避免了氧化风温度对工艺的影响。

3、平稳反应温度减少对工艺的影响

控制平稳反应温度,需要过喷泵和冷却/加热器长期良好运行。过喷泵长时间运行硫磺颗粒会粘附叶轮上,建议两台过喷泵定期切换运行,并对切换后的过喷泵叶轮进行清洗;备用过喷泵用除盐水置换备用泵里反应溶液,防止反应溶液中硫磺颗粒沉降,使管线堵塞,叶轮卡死。冷却/加热器由于运行一定时间后硫磺颗粒会粘附管束上,降低传热系数,达不到工艺要求,需要进行清洗,目前有两种清洗方案,一种是切除冷却/加热器后用蒸汽进行吹扫,用时大概 4-5 小时内清洗完成并投用,但清洗不够彻底,可以正常运行 1-2 个月;另一种是切除冷却/加热器后,拆下冷却/加热器封头用高压水枪进行清洗,用时大概 8-10 小时才完成清洗投用,可以正常运行 2-3 个月。冷却/加热器切除后 1-2 小时反应溶液温度升高至 56℃以上,长时间的高温运行,严重影响装置正常运行。还可以通过减低处理量然后进行冷却/加热器清洗,来减小较高温度对反应溶液的降解的程度。建议增加一台冷却/加热器,进行一用一备,完全避免反应温度过高。

四、结束语

反应温度是硫磺回收 LO-CAT 工艺的主要控制参数,反应温度不正常,造成对工艺的影响,导致各药剂消耗量增大,硫转化率降低,副反应加剧,硫磺产品不合格,反应尾气排放不合格等问题。控制平稳反应温度是装置长周期平稳运行、产品质量合格及节能降耗的前提。

参考文献:

[1]孟庆敬.含氨酸性气处理技术在硫磺联合装置的应用[J].齐鲁石油化工,2004(04).

作者简介

林隆全(1988-),男、中级工程师、主要从事石油化工生产技术工作