

四川石化 10×10^4 t/a 硫磺回收及尾气处理装置运行总结

王会强¹

【摘要】：介绍了中国石油四川石化 10×10^4 t/a 硫磺回收装置的原理、工艺流程、装置特点、开工过程中遇到的问题和采取的措施，以及装置使用的CT 系列催化剂特点、装填和投用情况等。硫磺回收装置经过1 年的运转，排放尾气中 SO_2 质量浓度小于 400 mg/m_3 ，远低于GB 16297-1996《大气污染物综合排放标准》中规定的 960 mg/m_3 ，取得了良好的经济和环保效益。

【关键词】：四川石化 硫磺回收 催化剂 达标排放

【中图分类号】：TE64 **【文献标志码】**：B **【DOI】**：10.3936/j.issn.1007-3426.2015.0X.00X

中国石油四川石化是西南地区唯一的大型炼化一体化企业。由于地理位置特殊，其尾气排放状况广受关注。随着新安全生产法及环境保护法的实施，确保大型炼厂环保装置的平稳运行就显得尤为重要。四川石化 10×10^4 t/a 硫磺回收装置是炼化一体化工程的配套环保装置，其原料为清洁酸性气和含氨酸性气，清洁酸性气来自溶剂再生装置，含氨酸性气来自酸性水汽提装置。按2 套同等规模的硫磺装置进行设计，其中1 套硫磺回收装置的规模为 5×10^4 t/a，满负荷产硫磺约 $51\,702 \text{ t/a}$ ，尾气处理部分与制硫部分相配套。装置设计弹性范围为 $30\% \sim 110\%$ ，固体硫磺作为产品外销。该装置采用天然气研究院研制的CT6-4B、CT6-8、CT6-2B 系列制硫催化剂、CT6-5B 尾气加氢水解催化剂和CT8-5 脱硫溶剂。经历过数次开停工及一年的运行，催化剂活性稳定，装置运行平稳，尾气排放合格，硫磺产品达到GB/T2449-2006《工业硫磺》中规定的一级品标准，取得了良好的环境和经济效益。

1 装置基本情况

1.1 工艺原理

硫磺回收装置采用工艺路线成熟的高温热反应和二级催化反应硫磺回收工艺，尾气处理装置采用SSR 工艺。根据酸性气体中的 H_2S 含量，四川石化硫磺回收制硫系统采用部分燃烧法，全部原料气引入制硫燃烧炉，在燃烧炉中按制硫所需的 O_2 量严格控制配风比，使 H_2S 燃烧后生成 SO_2 的量满足 H_2S 与 SO_2 的体积比接近于2 的要求， H_2S 与 SO_2 在炉内发生高温反应生成气态硫。未完全反应的 H_2S 和 SO_2 再经过转化器，在催化剂的作用下，进一步完成制硫过程。原料酸性气中通常含有烃等杂质，在炉内发生的化学反应复杂，生成的副产物较多，因此对催化剂活性及抗干扰能力要求较高。过程气通过CT6-4B、CT6-8 和CT6-2B催化剂的作用，将 H_2S 、 SO_2 、 COS 、 CS_2 反应生成气态硫，通过冷凝冷却器降低气态硫分压，分离出单质硫。加氢还原吸收尾气处理装置是将硫回收尾气中的元素硫、 SO_2 、 COS 和 CS_2 等，采用专用CT6-5B 加氢水解催化剂，将其还原或水解为 H_2S ，再进一步采用CT8-5 选择性脱硫溶剂吸收，吸收了 H_2S 的富液经再生处理，富含 H_2S 气体返回硫磺回收装置，净化气焚烧后经烟囱排入大气，排放尾气中 SO_2 质量浓度小于 400 mg/m_3 ，远低于GB16297-1996《大气污染物综合排放标准》中规定的 960 mg/m_3 。

1.2 装置工艺特点

四川石化硫磺回收装置由制硫、尾气处理、液硫脱气、尾气焚烧及液硫成型5 部分组成，装置基本工艺流程如图1 所示，

1. 作者简介：王会强（1987-），男，河南新野人，2010 年6 月毕业于兰州石化职业技术学院炼油技术专业，大学专科，助理工程师，现任职于中国石油四川石化有限责任公司，从事炼油相关技术工作。

E-mail:wanghq329@petrochina.com.cn

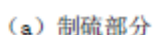
中国石油四川石化有限责任公司

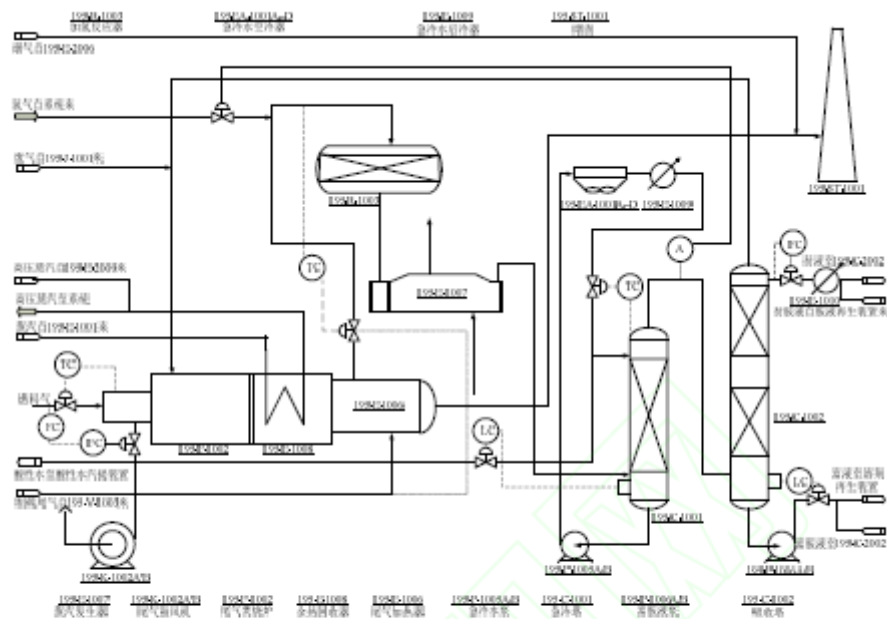
(1) 进一级转化器的过程气由高温掺合阀自动控制。尾气用烟气废热作热源，外供氢源，全过程不设在线加热炉，工艺节能、降耗、省投资。

(3) 制硫燃烧炉后部设置余热锅炉, 产生4.0 MPa 饱和蒸汽, 经出尾气焚烧炉的烟气过热后并网, 充分利用高温过程气余热和烟气废热, 降低装置能耗。

(5) 装置设计了1套BMS (Burner Management System) 系统, 将制硫燃烧炉的自动点火、进料、停车、吹扫、停电保护; 尾气焚烧炉的自动点火、停车、吹扫、停电保护等安全联锁引入BMS 系统, 提高了装置运行的安全性和自动化水平。

(7) 装置设独立的火灾与气体安全检测系统,现场检测探头通过标准信号接入系统,系统控制站安装在现场机柜间,现场设监视站,同时F&GS 系统(火灾与气体安全检测系统)与DCS 系统实现实时数据交换,中心控制室操作站可检测到现场可燃气体和有毒气体情况。





(b) 尾气处理部分

图 1 硫磺回收装置流程图

Figure 1 Flow of sulfur recovery unit

2 CT 系列催化剂技术指标及装填情况

2.1 CT 系列催化剂技术指标

表 1 列出了制硫催化剂及加氢催化剂的各项技术指标[1-3]。

表 1 催化剂物性数据

Table 1 the catalyst property data

物性项目	CT6-4B	CT6-8	CT6-2B	CT6-5B
外观	红褐色小球	浅灰色条形	白色小球	灰蓝色球型
球直径/mm	4~6	2~4×(5~15)	4.0~6.0	4~6
压碎强度/ $N \cdot (粒 \cdot cm)^{-1} \geq$	160	150	160	130
堆积密度/ $(kg \cdot L^{-1})$	0.75~0.85	0.70~0.80	0.66~0.76	0.80~0.90
比表面积/ $(m^2 \cdot g^{-1}) \geq$	240	110	260	220
磨损率(w)/% $\leq$	0.5	2.0	0.5	0.6
Claus 尾气加氢/水解后除 H_2S 外总硫体积分数/ $\times 10^{-6} \leq$	180			

2.2 CT 系列催化剂装填情况

为确保实现装置的安全平稳长周期运行，充分发挥各种专用催化剂的优势，采用 CT6-4B、CT6-8、CT6-2B、CT6-5B 催化剂组合使用的方式，一级转化器上部装填 16 t CT6-4B 催化剂，下部装填 8 t CT6-8 催化剂；二级转化剂采用 22.5 t CT6-2B 催化剂；加氢反应器采用 21.5 t CT6-5B 催化剂；溶剂采用 CT8-5 选择性脱硫溶剂。催化剂和溶剂产品全部由中国石油天然气研究院研究开发，图 2 为 CT 系列催化剂在各级反应器中的装填示意图。

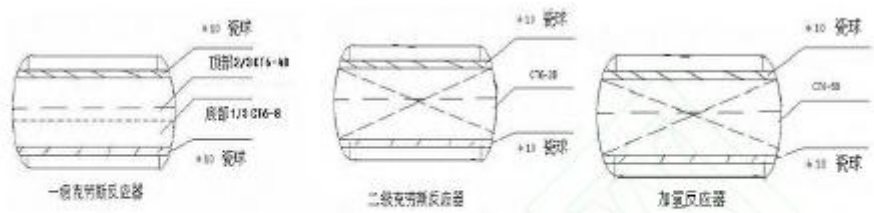


图 2 CT 系列催化剂装填示意图

Figure 2 CT series catalyst loading

3 装置运行情况

在硫磺回收及尾气处理系统运行1 年的过程中，出现了诸如制硫燃烧炉衬里坍塌、高温掺和阀阀芯脱落、H₂S/SO₂ 在线分析仪故障、pH 在线分析仪故障、DCS 瘫痪、酸性气组分波动、装置负荷不稳定等问题，催化剂承受了各种较苛刻条件的冲击，但通过采取相应的处理措施，有效地避免了排放尾气中SO₂ 超标、酸性气排放至火炬等恶性环保事故的发生。

3.1 酸性气组分波动、装置负荷不稳定

四川石化硫磺回收装置采用 2 套同等规模设计。由于受原油性质及上游装置的影响，制硫装置采取一开一备的运行模式，使得在运装置一度超负荷运行，负荷最高达到 120%，炉头压力达到 50 kPa，风机满负荷运行。若两套装置同时运行，则均处于低负荷状态，从而增加操作难度。在此期间，酸性气组分波动较大，10 月 23 日清洁酸性气杂质分析数据列于表 2。

表 2 清洁酸性气杂质组分数据

Table 2 Composition data of clean acid gas φ/%

C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	N ₂	CH ₄	H ₂	i-C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₆	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	O ₂
7.56	0.01	5.55	6.67	72.25	1.75	4.15	0.54	1.15	0.29	0.08

12 月 10 日至 12 月 13 日，经过 3 天的连续分析发现，清洁酸性气中 H₂S 含量较低（见表 3），制硫燃烧炉一区温度难以维持在 1 250 ℃以上，故采用开大中部阀门的方式提高配风量，但这样容易将多余 O₂ 带入催化剂床层，易使催化剂发生硫酸盐化[4]，故存在一定的风险。

表 3 清洁酸性气中 H₂S 含量监测数据

Table 3 Monitoring data of hydrogen sulfide content in clean acid gas

分析时间	12 月 10 日	12 月 12 日	12 月 13 日
清洁酸性气中 φ (H ₂ S) /%	28	35	43

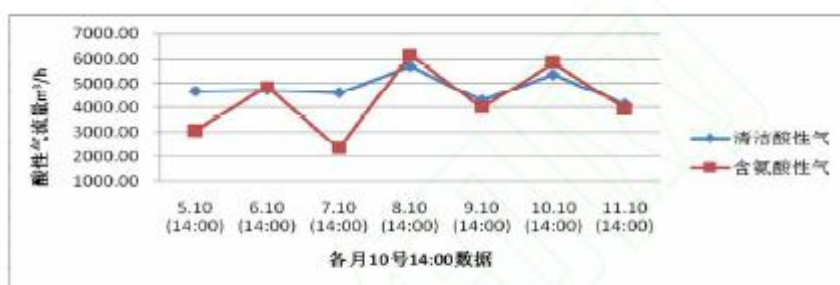


图3 酸性气量波动情况

Figure 3 Flow rate change of acid gas

再者由于上游装置设计原因定期向富胺液撇油操作。撇油操作主要是针对循环氢脱硫塔 C2001-1/2 及富胺液闪蒸罐 V2010，尤其是循环氢脱硫塔 C2001-1/2，若塔内积油易引起雾沫夹带，引起循环氢压缩机入口分液罐液位高高，而循环氢入口分液罐设计较小，易导致循环机停车装置停工。渣油加氢装置富胺液系统撇油地点共 3 处，其中 2 处为反应 1、2 系列循环氢脱硫塔，第 3 处为富胺液闪蒸罐，流程如图 4 所示。

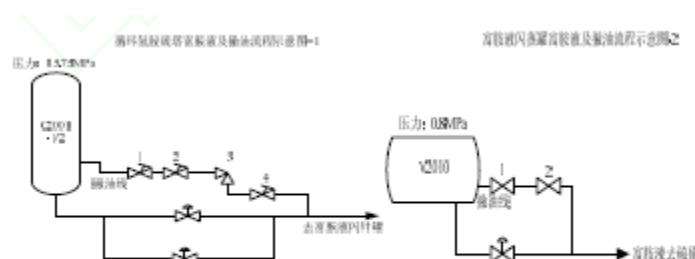


图4 上游装置撇油流程

Figure 4 Skimming oil flow of upstream device

由于此操作造成溶剂再生塔压剧烈波动，清洁酸性气带烃严重（烃类体积分数达到22.12%）。硫磺制硫燃烧炉前部温度快速上升至1 400 ℃，迅速调整操作维持温度稳定在1 360 ℃左右，对后续催化剂可能造成不利影响。

3.2 制硫燃烧炉衬里坍塌

2014 年2 月12 日20: 30，硫磺回收联合装置岗位操作工发现I 套制硫燃烧炉F1001 炉头锥体部位发生红热现象[5]。20: 44，启动制硫炉停车联锁按钮，班组按紧急停工预案实施紧急停炉，使装置平稳、安全地退守到稳定状态。成功地避免了制硫炉炉体烧穿、H₂S 大面积泄漏恶性事故的发生。随后，改用具有良好高温稳定性能、适合大炉径、利于快速修复的浇注结构衬里，装置运行1 年未再出现制硫燃烧炉外壁超温现象。在此处理期间，酸性气引入II 套制硫系统，调整上游操作，避免酸性气放空至火炬，以减少排放尾气中的SO₂[6]。

3.3 高温掺合阀阀芯脱落

2014 年4 月18 日22: 50，一套制硫炉高温掺和阀出口温度TIC10501 从245 ℃急剧下降至147 ℃，降温速度异常。将高温掺合阀改为手动操作，分仪表检查热电偶正常。随后将现场阀门切换至手动开关阀门，但高温掺合阀出口温度无明显变化，同时就将阀门改为自动，再次确认阀门开关情况，发现该阀门开度在DCS 上为40%时现场已完全关闭，而当阀门开度在DCS 上关至

0%时现场阀门无动作，表明该阀门阀芯已脱落，执行机构的动作无法调节阀门开度。1:00，制硫反应器催化剂床层温度开始缓慢下降。随即将6 700 m³/h (20 °C, 101.325 kPa) 的酸性气缓慢引入II 套制硫系统，成功地避免了因H₂S 直接排入火炬造成的环境污染恶性事故。

3.4 H₂S/SO₂、pH 在线分析仪故障

装置运行近1 年，在线仪表投用率较低。H₂S/SO₂ 在线分析仪故障频发，造成故障的直接原因是H₂S/SO₂ 在线分析仪取样管路伴热效果差、采样探头内的气体室玻片积硫严重以及在线仪表采用周期性反吹效果不明显。将伴热蒸汽压力由0.45 MPa 改为1.0 MPa 后，H₂S/SO₂ 在线分析仪运行良好。间接原因是上游装置处理量波动以及溶剂再生装置含油带烃严重，可通过稳定上游操作，适当稳定制硫系统处理量得到解决。pH 在线分析仪故障是由于该仪表自身损坏，配件缺失造成长时间难以恢复。其处理措施是加大尾气系统外供 H₂ 量，提高急冷水置换量，确保急冷水 pH 值稳定在 6~9 之间。故在日常操作时需确保仪器、仪表及关键设备备品、备件齐全。

3.5 DCS 瘫痪

12 月14 日上午9:11，硫磺回收联合装置DCS 中的I 套制硫及公用单元共12 个画面操作参数出现剧烈波动，控制阀全面失控。经现场确认各仪表正常后，立即启动硫磺回收装置DCS 黑屏事故应急预案。11:17，查明仪表故障原因，在试图恢复DCS 数据过程中触发了制硫炉F-1001 停车联锁及尾气焚烧炉F-1002 停车联锁。此后立即启动相关预案，并于18:45 恢复生产。造成此事件的主要原因是仪表人员缺乏经验，接近2 个小时无法确定故障原因，且在查到原因后未及时与工艺人员联系，造成联锁系统动作。除此之外，需特别注意在确定事故原因之前，应确保各阀位处于事故前的状态，以避免由于人为因素造成的误判。

4 CT 系列催化剂运行情况

硫磺回收装置自开工以来，酸性气波动较大，装置设计标准负荷140 205 m³/h，实际负荷通常为40%~85%，带烃严重，经历过多次非正常工况下的开、停工，多次进行停工吹硫、热浸泡等操作，但CT 系列催化剂表现出了活性稳定、抗冲击能力强、效率高等一系列优点。自2014 年1 月开工以来，酸性气流量因受上游渣油加氢装置影响波动频繁。开工初期制硫炉炉温异常（1 396 °C），造成制硫炉衬里坍塌事故，而一、二级反应器床层温升并未发生大的波动，催化剂床层压降稳定，表明CT 系列制硫催化剂具有良好的抗热冲击性能。由于酸性气流量大幅度波动，燃烧炉一直采用手动配风，炼油区装置处于低负荷生产状态。为了保证主燃烧炉炉温，经常在O₂ 过量的情况下进行燃烧，表明CT 系列硫磺回收催化剂具有良好的抗漏氧及抗硫酸盐化性能。

一、二级转化器及加氢反应器床层温升情况如图 5 所示，其中一级转化器床层温升在 70~85 °C，二级转化器床层温升在 10~22 °C。加氢反应器床层温升平均在 20~32 °C 之间。催化剂床层温升变化平稳，表明此催化剂具有良好的抗冲击性，满足多种工况下的生产要求。

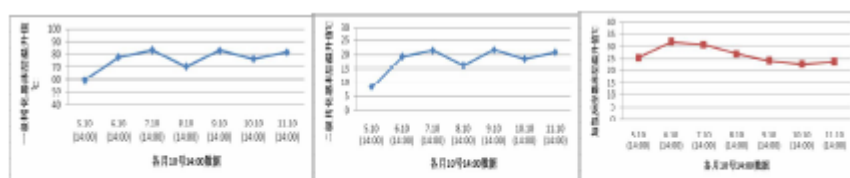


图 5 各级反应器催化剂床层温升

Figure 5 Catalyst bed temperature rise of the Reactors

对硫磺回收装置尾气中 SO₂ 排放量进行了连续 5 个月的监测，监测结果如图 6 所示。由图 6 可以看出，在各种工况下，特

别是在因上游装置波动造成酸性气带烃严重等恶劣工况下，排放尾气中 SO₂ 的质量浓度仍小于 400 mg/m₃，远低于 GB 16297-1996《大气污染物综合排放标准》中所规定的 960 mg/m₃。

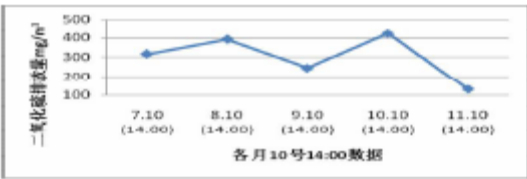


图 6 排放尾气中 SO₂ 质量浓度

Figure 6 Sulfur dioxide mass concentration in tail gas

5 结语

硫磺回收及尾气处理装置是炼油厂环保装置中的重要组成部分，通过对四川石化硫磺回收及尾气处理装置运行情况的总结及对尾气中SO₂排放情况的连续监测，表明CT系列催化剂具有良好的性能。特别是在因上游装置波动造成酸性气带烃严重等恶劣工况下，排放尾气中SO₂的质量浓度仍小于400 mg/m₃，远低于GB 16297-1996《大气污染物综合排放标准》中规定的960 mg/m₃。CT系列催化剂组合使用，性能发挥更充分，效率更高，运行更经济，可满足大型炼化企业的生产要求，实现尾气达标排放。装置运行过程中所积累的经验为新安全环保法的实施奠定了基础。

[参考文献]

[1] 单宝贵, 戴学海, 衣凤城, 等. CT6-4B 硫磺回收催化剂的应用探讨[J]. 石油与天然气化工, 2012, 41 (5) :479-483.

[2] 裴古堂, 唐忠怀, 张健, 等. CT6-4B 和CT6-5B 硫磺回收催化剂的应用分析[J]. 石油与天然气化工, 2012, 41 (1) :32-34.

[3] 师彦俊, 吴晓琴, 邓晓峰. CT6-5B 尾气加氢催化剂在镇海炼化的工业应用[J]. 石油与天然气化工, 2011, (5) :456-459.

[4] 胡孔彪, 唐忠怀等. CT6-4B 和CT6-5B 硫磺回收催化剂使用情况总结 [J]. 石油与天然气化工, 2012, 41 (3) : 268-272.

[5] 王会强, 文冰, 彭亮. 制硫炉浇注衬里结构的应用 [A]. 中外能源, 2014, 19 (10) : 83-87.

[6] 金洲. 降低硫磺回收装置烟气中SO₂ 排放问题探讨[J]. 石油与天然气化工, 2012, 41 (5) :473-478.