

Odsiarczanie gazów w instalacjach Clausa

Jacek Molenda

W rafineriach ropy naftowej i zakładach przyzłożowego oczyszczania gazu ziemnego wydobywanego z dużych złóż nieodzowna i typowa jest sekwencja procesów: absorpcyjne usuwanie siarkowodoru z gazów → utlenianie siarkowodoru do siarki (proces Clausa) → odsiarczanie gazów resztkowych.

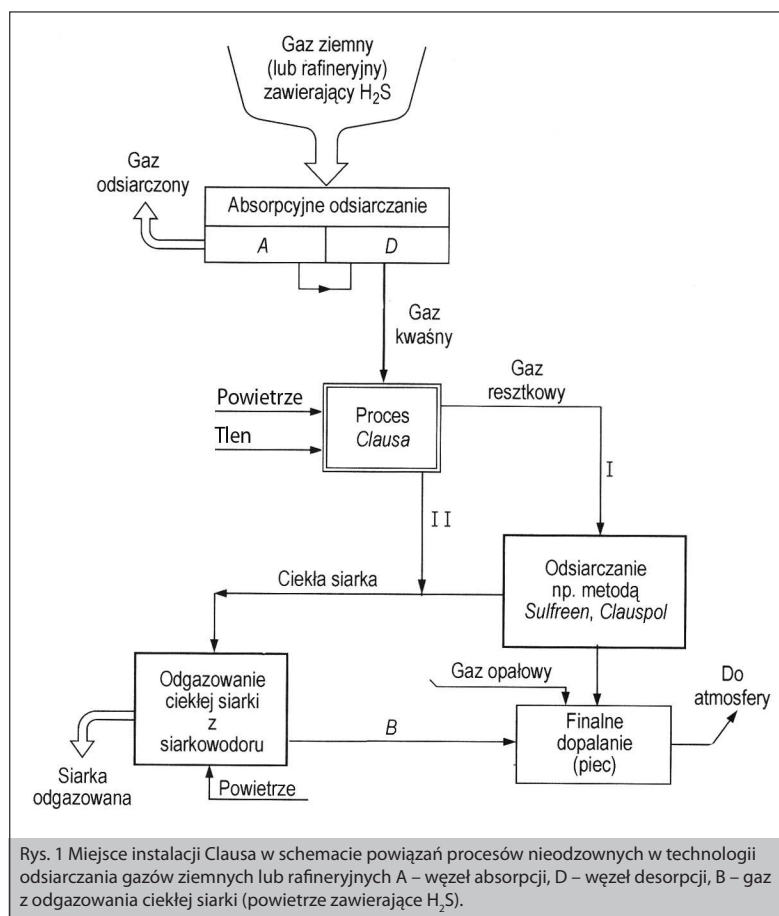
W rafineriach przerabia się coraz więcej rop zawierających organiczne związki siarki. Z powodu gazy rafineryjne wytwarzające się przy przeróbce takich rop zawierają siarkowodór. Dlatego zachodzi konieczność stosowania wspomnianej wyżej sekwencji (rys. 1), która jest również wykorzysty-

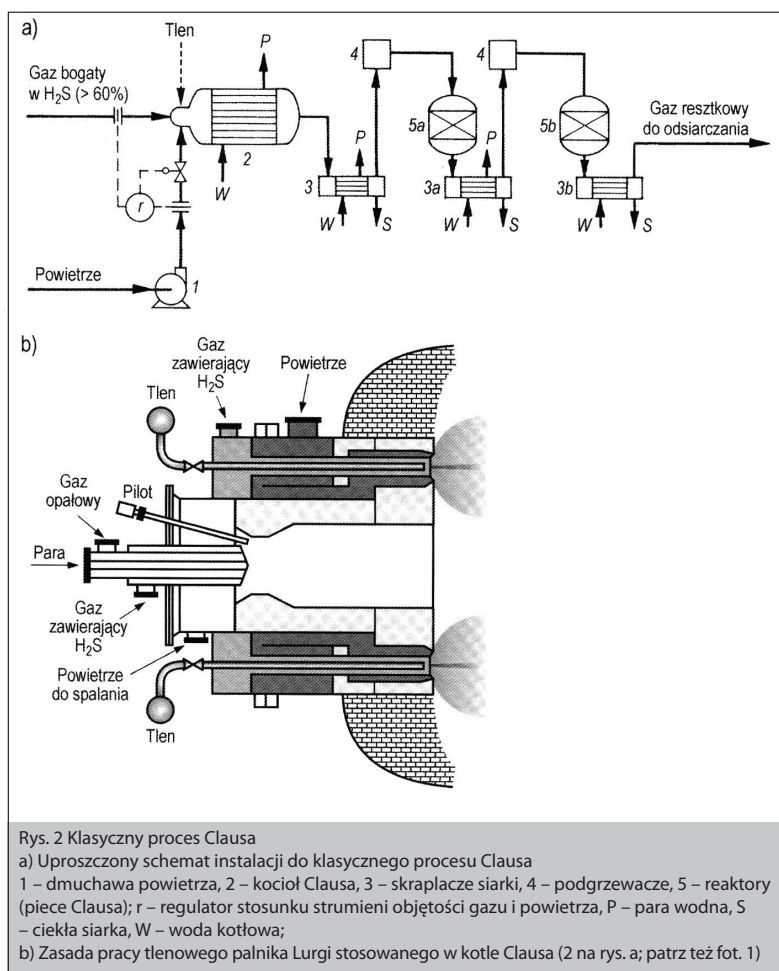
wana w przypadku oczyszczania dużych strumieni objętości gazu ziemnego po jego wydobyciu ze złóż. „Przy okazji” produkuje się znaczne ilości czystej siarki elementarnej – surowca dla wytwórni kwasu siarkowego (dół rys. 1).

Należy podkreślić, że gaz resztkowy z klasycznego procesu *Clausa* (rys. 2) zawiera około 1,0 obj. ditlenku siarki. Jeśli zastosuje się sprawdzony już w skali przemysłowej proces *Superclaus-99,5* to staje się możliwe otrzymywanie gazu resztkowego praktycznie niezawierającego SO_2 , co upraszcza jego dalszą przeróbkę. W określonej rafinerii podejmuje się decyzje zależnie od lokalnych uwarunkowań i wyników analiz ekonomicznych, w których trzeba brać pod uwagę, że technologia *Superclaus-99,5* wprowadza dwa dodatkowe reaktory do schematu przedstawionego na rys. 2. Informacje o tej technologii można znaleźć w monografii [3].

Stopień odzysku siarki

W rafineriach ocenia się tzw. „stopień odzysku siarki” liczony w odniesieniu do „ładunku” siarki w przerobionej ropie (nazywa się tak masę siarki związanej organicznie, tys. ton/rok). Osiągany stopień odzysku siarki jest dobrą miarą technologicznej nowoczesności rafinerii. Uruchomienie około r. 2000 w Rafinerii LOTOS w Gdańsku instalacji hydrokrakingu, innych instalacji realizujących procesy „wodorowe” oraz jednocześnie stosownych kompleksów odsiarczania





gazów przyniosło m.in. skokowy wzrost stopnia odzysku siarki z ok. 15% do ok. 60% (przy ładunku siarki w przerobionej ropie wynoszącym 20-25 tys. ton/rok) [1], [4]. Jednocześnie nastąpiło zmniejszenie wskaźników energochłonności produkcji (do 1,3 na 1 tonę przerobionej ropy) oraz wskaźnika emisji SO₂ do ok. 1,4 na 1 tonę ropy.

W przyłożonych zakładach rozdzielania i oczyszczania (przede wszystkim odsiarczania, ale także niskotemperaturowego odazotowania czy odgazolinowania w przypadkach wydobywania gazów ziemnych zwanych zaazotowanymi czy kondensatowymi) ważną rolę odgrywają instalacje w których usuwa się kwaśne składniki gazów (H₂S, CO₂). Chroni to przed korozją gazociągi rozprowadzające do odbiorców gaz, który musi odpowiadać normom.

Wybór technologii usuwania siarkowodoru zależy zawsze od skali instalacji. W przypadku małej skali wybierane bywają

coraz częściej bardzo efektywne i czyste ekologicznie procesy *redox* (zwłaszcza „chelatywne”), których przegląd zawarto w [1] i [3]. Te procesy tzw. bezpośredniego odsiarczania gazów ziemnych (rzadziej rafineryjnych), zwane *absorpcyjno-utleniającymi*, wprowadzono do praktyki przemysłowej jako rozwiązanie alternatywne do odsiarczania absorpcyjnego powiązane z instalacją *Claus*a w sposób uwidoczony na rys. 1. Ich istota polega na absorbowaniu siarkowodoru jednoczesnym jego utlenianiem do siarki. Przebiega to w fazie ciekłej. W przypadku małych strumieni objętości gazu procesy te dają możliwość odsiarczania bez instalacji *Claus*a w schemacie. Stosuje się je także do utleniania siarkowodoru zawartego w strumieniu gazów kwaśnych (rys. 1).

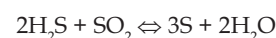
Proces Clausa

W instalacjach absorpcyjnych usuwa się najpierw siarkowodor z gazów ziemnych lub rafineryjnych, uzyskując przy tym

z węzła desorpcji (D na rys. 1) gaz zwany kwaśnym zawierający 65-80% obj. H₂S. Kieruje się go następnie do palników kotła Clausa 2 (rys. 2b, fot. 1) z powietrzem z dmuchawy 1. Powietrze z dodatkiem tlenu jest stosowane w tzw. normalnych warunkach eksploatacyjnych (gaz zasilaający o zawartości ok. 60%obj. H₂S).

W kotle przebiega tzw. termiczny etap procesu, w którym 1/3 siarkowodoru zawartego w gazie spala się z wytworzeniem SO₂.

Pozostały siarkowodor reaguje z SO₂ z wytwarzaniem siarki (tzw. reakcja *Claus*a).



Ta egzotermiczna reakcja odwracalna zaczyna przebiegać na etapie termicznym, ale głównie zachodzi dopiero na etapie katalitycznym procesu realizowanym w reaktorach 5.

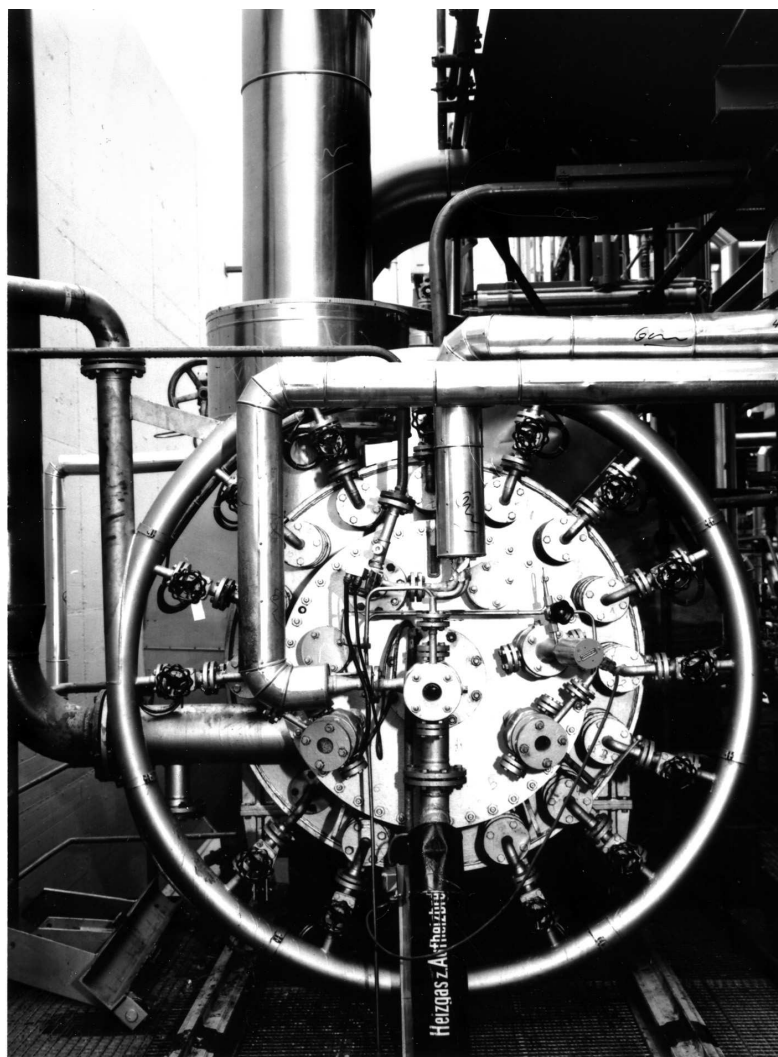
Gazy spalinowe ochłodzone w kotle 2 i w pierwszym ze skraplaczy 3 do temp. ok. 300°C wprowadza się do reaktora 5a wypełnionego masą kontaktową (tlenkami glinu i żelaza). W wyniku reakcji Clausa gaz podgrzewa się do temp. ok. 350°C i następnie jest chłodzony wodą (produkcja pary). Następuje skroplenie par siarki unoszonych przez gaz poreakcyjny. Ciekła siarka ze wszystkich skraplaczy spływa przez zamknięcie wodne do kolektora zbiorczego odprowadzającego ją do ogrzewanego zbiornika.

Tak zwana siarka odzyskiwana odbierana w postaci ciekłej z procesu *Claus*a oraz innych procesów odsiarczania gazów (np. z procesu *Sulfreen*) zawiera 200 do 300 ppm (mas.) nieprzereagowanego siarkowodoru. Jest on rozpuszczony w ciekłej siarce co stwarza zagrożenia (toksyczność H₂S, wybuchowość jego mieszanin z powietrzem). Chcąc do minimum ograniczyć niekontrolowaną emisję siarkowodoru z ciekłej siarki (np. podczas jej transportu czy magazynowania) integruje się instalacje *Claus*a z instalacjami odgazowania siarki z siarkowodoru (dół rys. 1).

W siarce handlowej zawartość H₂S nie może przekraczać 10 ppm (mas.).

Procesy odsiarczania gazów odlotowych z procesu Clausa

Gazy resztkowe z instalacji *Claus*a zawierają do 1% obj. siarkowodoru, ubocz-



Fot. 1 Palnik kotła Clausa (Werk-foto Lurgi Stolljes)

nie tworzący się disiarczki i tlenosiarczki węgla oraz ditlenek i inne związki siarki. Zachodzi więc konieczność oczyszczania tych gazów przed ich wypuszczeniem do atmosfery. Wśród procesów finalnego odsiarczania gazów resztkowych z instalacji Clausa najbardziej rozpowszechnione są procesy wymienione w tabeli. Są one szerzej omówione m.in. w [1] i [3]. W przypadku zastosowania technologii *Superclaus-99,5* gazy resztkowe można skierować bezpośrednio do finalnego dopalania (rys. 1).

W zintegrowanym kompleksie instalacji *Claus-Sulfreen* stopień usunięcia siarki nie przekracza 99,5% przede wszystkim z tego powodu, że w procesie *Sulfreen* disiarczki węgla praktycznie nie wchodzi

w reakcje. Natomiast w procesie *Clauspol II* kilkanaście procent tego disiarczku ulega hydrolizie, co istotnie przyczynia się do osiągnięcia w kompleksie *Claus-Clauspol II* stopnia usunięcia siarki na wysokim poziomie: $A = 99,8 - 99,9\%$ (tab.).

Zawarte w gazie resztkowym (strumień I na rys. 1) COS i CS_2 nie występowały w strumieniu gazu kwaśnego (środek rys. 1), gdyż tworzą się dopiero w trakcie procesu *Claus*a w wyniku reakcji ubocznych pomiędzy składnikami tego gazu (H_2S , CO_2 , węglowodory). Problem bywa rozwiązywany przez uwodornienie COS , CS_2 w specjalnym węźle zainstalowanym dodatkowo w instalacjach realizujących procesy wymienione w tabeli. Stosuje się również rozwiązania przynoszące zwią-

szczenie stopnia przereagowania CS_2 i COS w katalitycznym stadium procesu Clausa (TiO_2 jako katalizator, obniżona do około 320°C temperatura w reaktorze).

Zamiast podsumowania

Modernizacje technologiczne w instalacjach produkcyjnych i schematach ich integracji stymulowane są w rafineriach ropy naftowej przede wszystkim przez:

- zaostrzenie wymagań norm UE co do maksymalnie dopuszczalnej zawartości siarki związanej organicznie w olejach napędowych (maks. 30 mg/kg), w benzynach wysokooktanowych tzw. nowej formuły (maks. 10 ppm) czy benzenu w tych benzynach (maks. 1% obj.);
- konieczność dostosowania struktury wydajności produktów i półproduktów naftowych do zmian zapotrzebowania;
- konieczność osiągnięcia pożądanej wielkości produkcji określonych indywidualnych węglowodorów jako surowców do syntez petrochemicznych (zwłaszcza duży jest wzrost zapotrzebowania na propylen [5a] i p-ksylen [5b], [5c]);
- konieczność sprostania wymaganiom ochrony powietrza atmosferycznego – przede wszystkim dążenie do dalszego wzrostu stopnia odzysku siarki (np. do ponad 60%).

Wysoki wzrost tego stopnia jest zawsze skutkiem uruchomienia instalacji hydrokrawingu destylatów próżniowych (HK) plus ewentualnie instalacji HOG (hydroodsiarczania gudronu) [4]. Są one budowane najczęściej w integracji z nową wytwórnią wodoru (z gazu ziemnego) oraz z odpowiednimi nowymi liniami odzyskiwania siarki (analogicznymi do kompleksu przedstawionego w tym artykule na rys. 1). Przynosi to bezpośrednie korzyści ekologiczne w samej rafinerii (wysoki stopień odzysku siarki, niższe wartości wskaźników energochłonności przerobu ropy oraz emisji SO_2). Jednocześnie znaczące są korzyści u odbiorców produktów naftowych. W silnikach, piecach i kotłach spala się bowiem paliwa (benzyny, oleje: napędowe i opałowe) o lepszej jakości, w tym przede wszystkim o mniejszej wartości siarki. W tym kontekście warto przypomnieć, że np. w Polsce ok 75% ditlenku siarki emitowanego w gazach spalinowych do atmosfery pochodzi

| Proces finalnego odsiarczania | Firma dysponująca licencją | Technologiczna istota procesu | A |
|------------------------------------|--|--|------------|
| Sulfreen | SNEA oraz Lurgi GmbH | Technologia podobna jak proces Clausa, aktywowany Al_2O_3 jako katalizator | do 99,5% |
| Clauspol II | Instytut Français du Petrole (IFP) | przeciwprądowa absorpcja w roztworze polietylenoglikolu zawierającym rozpuszczony katalizator | 99,8-99,9% |
| SCOT | Shell Chem. Co. | 1) katalityczne uwodornienie SO_2 , COS i CS_2 do siarkowodoru, 2) absorpcyjne usuwanie H_2S , nawrót gazów kwaśnych do instalacji Clausa | 99,9% |
| Beavon – MDEA Beavon - Selectox | Pearsons Energy and Chem. Group oraz UOP | 1) katalityczne uwodornienie wodorem ze spalania gazu ziemnego z niedomiarem powietrza (etap Beavon) 2) usuwanie H_2S metodą MDEA, Selectox lub Hi-Activity | 99,9% |

Tab. Najważniejsze procesy finalnego odsiarczania gazów resztkowych z procesu Clausa [3].

z działalności produkcyjnej energetyki i metalurgii. Problem ograniczania emisji tego ditlenku jest co do istoty i skali zupełnie inny od poruszonego w tym artykule problemu oczyszczania z siarkowodoru ($->S$) strumieni węglowodorów gazowych w rafineriach lub przyzwożowych zakładach przeróbki gazu ziemnego.

Literatura:

- [1] E. Grzywa, J. Molenda, „Technologia syntez organicznych”, WNT, Warszawa 2008.
- [2] Materiały informacyjne Lurgi Oel Gas Chemie [3] J. Molenda, K. Steczko, „Ochrona środowiska w gazownictwie...”, WNT, Warszawa 2000.
- [4] J. Molenda, „Rafineryjne procesy wodorowe”, Chemia przemysłowa. 2009, 4, 45-48.
- [5] J. Molenda, Chemia przemysłowa: a. 2010, 2, 56-58; b. 2009, 2, 41-43; c. 2009, 3, 45-46 i 2009, 5, 40-41.
- [6] M. Nowak, J. Ogonowski, Chemik, 2002, 7, 212-219.

Od Redakcji. W pozycjach [4] i [5] przytoczono artykuły z kolejnych numerów Chemii Przemysłowej należące do cyklu publikowanego od połowy r. 2008. Artykuły te zawierają uproszczone informacje o wybranych problemach i technologiach przemysłu rafineryjno-petrochemicznego.



Fot. 2 Widok zakładu do uzdatniania gazu ziemnego w KRNiGZ Dębno (w środku: instalacje odsiarczania o schemacie analogicznym do przedstawionego na rys. 1). Źródło: ZZGNiG (foto: J. Mundry).