



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108310964 A

(43)申请公布日 2018.07.24

(21)申请号 201710033153.X

(22)申请日 2017.01.16

(71)申请人 托普索公司

地址 丹麦灵比市

(72)发明人 吴琼笑 卞祥 R·特灵-瑞斯托普

N·B·贾科布森 S·萨迪

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 吴小璜

(51) Int. Cl.

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/90(2006.01)

B01D 53/48(2006.01)

B01D 53/52(2006.01)

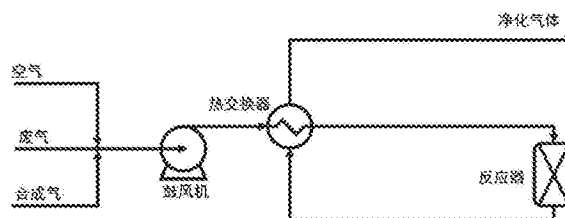
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

催化氧化贫H<sub>2</sub>S流的方法和系统

(57)摘要

本发明涉及用于催化氧化贫H<sub>2</sub>S流的方法和系统。更具体地,本发明涉及出于从气体中除去H<sub>2</sub>S的目的而除去由催化氧化硫化氢(H<sub>2</sub>S)所形成的二氧化硫(SO<sub>2</sub>)的新型方式。通过使用已知的催化剂(所谓的SMC催化剂)对H<sub>2</sub>S的这种催化氧化产生二氧化硫(SO<sub>2</sub>)。具体地,本发明涉及用于将硫化氢、羰基硫或二硫化碳氧化成二氧化硫的方法,所述方法包括以下步骤:-提供贫H<sub>2</sub>S的进料气;-向所述进料气添加空气或O<sub>2</sub>;-将所述进料气加热至所需的入口温度;-将气体混合物进料至氧化反应器,所述氧化反应器含有氧化催化剂;以及-回收净化气体,其中在将气体混合物进料至氧化反应器之前向所述气体混合物添加合成气。



1. 用于将硫化氢、羰基硫或二硫化碳氧化成二氧化硫的方法,所述方法包括以下步骤:
  - 提供贫H<sub>2</sub>S的进料气;
  - 向所述进料气添加空气或O<sub>2</sub>;
  - 将所述进料气加热至所需的入口温度;
  - 将气体混合物进料至氧化反应器,所述氧化反应器含有氧化催化剂;以及
  - 回收净化气体,其中在将气体混合物进料至氧化反应器之前向所述气体混合物添加合成气。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氧化催化剂是硫整体式催化剂。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中经由热交换器将所述气体混合物进料至所述氧化反应器。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中H<sub>2</sub>S的氧化在到达催化剂的入口温度为200℃至450℃下进行。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中到达催化剂的入口温度为200℃至400℃,优选250℃至300℃。
6. 实施根据权利要求1至5中任一项所述的方法的系统,所述系统包括气体鼓风机、热交换器和氧化反应器,所述氧化反应器含有催化剂,优选硫整体式催化剂。

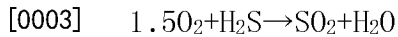
## 催化氧化贫H<sub>2</sub>S流的方法和系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化氧化贫H<sub>2</sub>S流的方法和系统。更具体地,本发明涉及出于从气体中除去H<sub>2</sub>S的目的而除去由催化氧化硫化氢(H<sub>2</sub>S)所形成的二氧化硫(SO<sub>2</sub>)的新途径。通过使用已知的催化剂(所谓的SMC催化剂,其将在下文中进行描述)对H<sub>2</sub>S的这种催化氧化产生二氧化硫(SO<sub>2</sub>)。

### 背景技术

[0002] 从气体中除去H<sub>2</sub>S的过程可以示意性地总结如下所示:将任选地预热的含H<sub>2</sub>S的气体与空气或氧气混合,然后将混合物经由热交换器进料至含催化剂的反应器。在该反应器中,根据以下反应式将H<sub>2</sub>S氧化成二氧化硫(SO<sub>2</sub>):



### 发明内容

[0004] 本发明所涉及的理念在于向待通过如上所述的催化氧化处理的贫H<sub>2</sub>S流添加合成气,从而获得SO<sub>2</sub>。所述处理是在SMC(硫整体式催化剂)单元中进行。

[0005] 因此,本发明涉及一种将硫化氢、羰基硫或二硫化碳氧化成二氧化硫的方法,所述方法包括以下步骤:

[0006] -提供贫H<sub>2</sub>S的进料气;

[0007] -向该进料气添加空气或O<sub>2</sub>;

[0008] -将该进料气加热至所需的入口温度;

[0009] -将以上步骤获得的气体混合物进料至氧化反应器,该氧化反应器含有催化剂;以及

[0010] -回收净化气体,

[0011] 其中在将气体混合物进料至氧化反应器之前向该气体混合物添加合成气。

[0012] 催化剂优选是硫整体式催化剂。

[0013] 优选地,经由热交换器将气体混合物进料至氧化反应器。

[0014] 此外,本发明涉及一种系统,在该系统中进行将硫化氢氧化成二氧化硫的方法。此系统包括气体鼓风机、热交换器和氧化反应器,该氧化反应器含有催化剂,优选硫整体式催化剂。

[0015] SMC技术的目的在于消除具有低燃料值的气体中的硫。处理此类气体的常规方式在于使用辅助性燃料(support fuel)并结合热氧化。另一种方式是在Claus装置或硫酸装置混合具有低燃料值的气体和进料气,然而,这经常导致对辅助性燃料的需求增加并大幅度地增大了此类单元的尺寸。

[0016] SMC技术的核心是SMC催化剂,其选择性地将H<sub>2</sub>S和其他硫化合物(如羰基硫(COS)和二硫化碳(CS<sub>2</sub>))氧化成SO<sub>2</sub>,并将高级烃、氢气和CO氧化成CO<sub>2</sub>和水。SMC催化剂能够在200℃以上的温度下工作,并且该催化剂的独特设计使其能够以非常低的压降、低氧气余量、低

SO<sub>3</sub>形成量且不形成NO<sub>x</sub>的情况下工作。如果需要,形成的SO<sub>2</sub>能够在碱洗气器中被除去。

[0017] 在本发明的方法中,H<sub>2</sub>S的氧化是在到达催化剂的入口温度为200℃至450℃下进行。优选地,到达催化剂的入口温度为250℃至400℃,更优选为250℃至300℃。

[0018] 在本发明中,合成气的添加在以下情况中是令人感兴趣的,其中经SMC催化剂的温升小于40℃,这对应于低于2000-3000ppm H<sub>2</sub>S的H<sub>2</sub>S浓度(取决于其余组分以及是否存在其他可燃化合物如CO或H<sub>2</sub>)。低热值(LHV)应当小于大约22kCal/h。

### 附图说明

[0019] 图1举例说明了在常规的气体处理方式中使用的典型设计。除了催化氧化反应器之外,该设计还包括两个气体鼓风机、一个热交换器和一个燃烧器,该燃烧器用于在进入催化反应器之前升高进料气的温度。

[0020] 图2举例说明了待在进行本发明的工艺时使用的SMC单元的设计。这一设计仅包括一个气体鼓风机,并且不需要使用气体燃烧器来升高进料气的温度。

### 具体实施方式

[0021] 通过向待通过催化氧化处理的贫H<sub>2</sub>S流添加合成气,气体的热值将增大。而且,所需设备的量被最小化,个体设备件的尺寸、尤其是构成SMC单元中最昂贵部分的进料/出料热交换器的尺寸也被最小化。此外,OPEX(经营费用)降低,因为昂贵的进料气或天然气能够在较低的空气余量下也被氧化的便宜的燃气(fuel gas)代替。这降低了空气需要量和鼓风机的任务。

[0022] 基本上,SMC技术是H<sub>2</sub>S在200℃至450℃的温度下的催化氧化。根据气体组成,氧化反应能够使跨反应器的温度增加10℃至150℃。进料气经常在环境温度下输送,并且能够通过进料/出料热交换器实现进料气的加热。然而,如果该气体是贫乏的(低温升),此类热交换器由于用于热交换过程的驱动力低而将变得很大,这是不经济的。热交换器自身经常占SMC单元总CAPEX(资本支出)的大部分。因此,有时将使用燃气或天然气的火焰加热器用于升高温度。这同时增加了CAPEX和OPEX,因为需要燃烧器以及燃烧空气鼓风机,以及连续消耗燃气或天然气。此外,在燃烧器中可能形成NO<sub>x</sub>(即NO和/或NO<sub>2</sub>)。如上所述,在本发明的工艺中不需要使用燃烧器。

[0023] 根据本发明的方法尤其与煤气化单元相关,该方法包括添加小部分的合成气(含有H<sub>2</sub>、CO和CO<sub>2</sub>)以增加跨反应器的温升,因为CO和H<sub>2</sub>均能够经SMC催化剂被氧化。这种方法具有降低热交换器尺寸的益处,且无需向装置添加更多的设备。此外,氧气消耗量以及空气鼓风机功耗都将降低,因为SMC单元与燃烧器相比在较低的空气余量下工作,并且避免形成NO<sub>x</sub>。合成气在大多数时候都比燃气或天然气便宜,藉此减少OPEX。

[0024] 用于将H<sub>2</sub>S氧化转化成SO<sub>2</sub>的方法以及催化剂是本领域中众所周知的。因此,属于本发明申请人的另一申请EP 2 878 367 A1涉及由在多孔载体上的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>组成的材料,该材料在180℃至450℃的温度下氧化硫化物(如将H<sub>2</sub>S氧化成SO<sub>2</sub>)时具有催化活性。

[0025] US 4.314.983描述了用包含至少5wt%的铋的固体催化剂将H<sub>2</sub>S转化成SO<sub>2</sub>的方法。在该催化过程中基本上不形成SO<sub>3</sub>。在此专利中阐述了为了稳定催化剂,至少5wt%的铋含量是必须的。

[0026] US 2014/0020399描述了由含有H<sub>2</sub>S的废气发电的方法。该废气可能在添加补充燃料的情况下燃烧,并且释放的热量用于发电。输送H<sub>2</sub>S燃烧后的气体中的SO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>进行脱硫。

[0027] 在RU 2.276.097 C中,公开了选择性催化氧化H<sub>2</sub>S的方法。该催化剂是被多孔氧化物负载的氧化铁。在RU 2.533.140 C中公开了类似的方法,其中使用不同的催化剂。

[0028] 在这些文献中均没有提及在进入含催化剂的氧化反应器之前向进料气添加合成气的可能性。

[0029] 消除硫的惯常途径是用于低浓度H<sub>2</sub>S的吸收剂型溶液,而较高浓度的H<sub>2</sub>S能够用于生产化学品,例如元素硫或硫酸。

[0030] 本发明利用了200℃至450℃、优选250℃至400℃、最优选250℃至300℃的温度下将H<sub>2</sub>S催化氧化成SO<sub>2</sub>。与在高于800℃的温度下进行的燃烧相比,催化氧化因此提供了减少使用补充燃料来升高温度的可能性,从而降低了操作成本。此外,H<sub>2</sub>S的催化氧化能够在低于2vol%的氧气浓度下进行,该氧气浓度是在H<sub>2</sub>S氧化反应器的出口处测量的,而H<sub>2</sub>S的燃烧通常要求在燃烧炉出口处的氧气浓度大于3vol%。这意味着与燃烧相比减少了工艺气体流量,从而减少投资成本和操作成本。

[0031] 在从气体中除去H<sub>2</sub>S的过程中,在将H<sub>2</sub>S转化成SO<sub>2</sub>的反应器中使用SMC催化剂,即整体式催化剂。这种催化剂是用负载性氧化物涂布的波纹状纤维整体式基材。其优选是用TiO<sub>2</sub>涂布,随后用V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和/或WO<sub>3</sub>浸渍。该波纹状整体式材料的通道直径为1mm至8mm,并且该波纹状整体式材料的壁厚度为0.1mm至0.8mm。

[0032] 整体式催化剂优选地由包含一种或多种选自铝、硅和钛的金属的氧化物的负载材料生产,并且活性催化组分优选地包含一种或多种选自钒、铬、钨、钼、铈、铈、铈、铈、铈和铜的金属的氧化物。所述材料有效地在低温下催化氧化硫化氢。

[0033] 整体式材料作为催化剂载体已越来越多地在诸如化学和精制工艺、催化氧化、臭氧消除等许多新的反应器应用中使用、开发和评价。当活性催化剂具有整体式结构时,其显示出已提到的低压降。

[0034] 在下面的实施例中进一步举例说明本发明。

[0035] 实施例

[0036] 合成气的添加在以下情况中是令人感兴趣的,其中经SMC催化剂的温升小于40℃,这对应于低于2000-3000ppm H<sub>2</sub>S的H<sub>2</sub>S浓度(取决于其余组分以及是否存在其他可燃化合物如CO或H<sub>2</sub>)。低热值(LHV)应当小于大约22kCal/h。

[0037] 研究了两种情况:一种是根据现有技术的情况,一种是根据本发明的情况,分别在图1和图2中举例说明。

[0038] 实施例1

[0039] 这一实施例示例了如图1所示的现有技术。

[0040] 在这一现有技术设计中,利用燃烧器来增加进料/出料温度热交换器(HEX)中的温度差(temperature approach)。实施例的基础是进料气,其具有下表1中给出的性质和组成:

[0041] 表1

[0042] 进料气的性质和组成

[0043]

性质	
温度 [°C]	10
压力 [mbar g]	150
流量 [Nm <sup>3</sup> /h]	100,000
组成	
N <sub>2</sub> [mol%]	14
CO <sub>2</sub> [mol%]	84.7
H <sub>2</sub> O [mol%]	1
H <sub>2</sub> S [ppm]	3000

[0044] 在这一实施例中,燃气的消耗量合计为541Nm<sup>3</sup>/h。

[0045] 实施例2

[0046] 这一实施例示例了如图2所示的本发明。在本发明的设计中,不需要使用燃烧器来增加热交换器(HEX)中的温度差。

[0047] 添加合成气来升高SMC反应器中的温升,从而也提高了进料/出料热交换器中的温度差。

[0048] 可以在下表2中看到燃气和合成气的消耗量以及基于燃气价格为3RMB/Nm<sup>3</sup>和合成气价格为0.5RMB/Nm<sup>3</sup>估算的OPEX。需要更多的合成气,因为热值较低。然而,合成气的成本与实施例1相比低得多。

[0049] 表2

[0050] 实施例1和实施例2的比较

[0051]

	气体消耗量 [Nm <sup>3</sup> /h]	价格 [mRMB/yr]	相对值[%]
实施例 1	541	13	100
实施例 2	1380	5.5	44

[0052] 关于该设备,在根据本发明的设计中,省去了鼓风机以及燃烧器,如图1和图2中能够看到的。

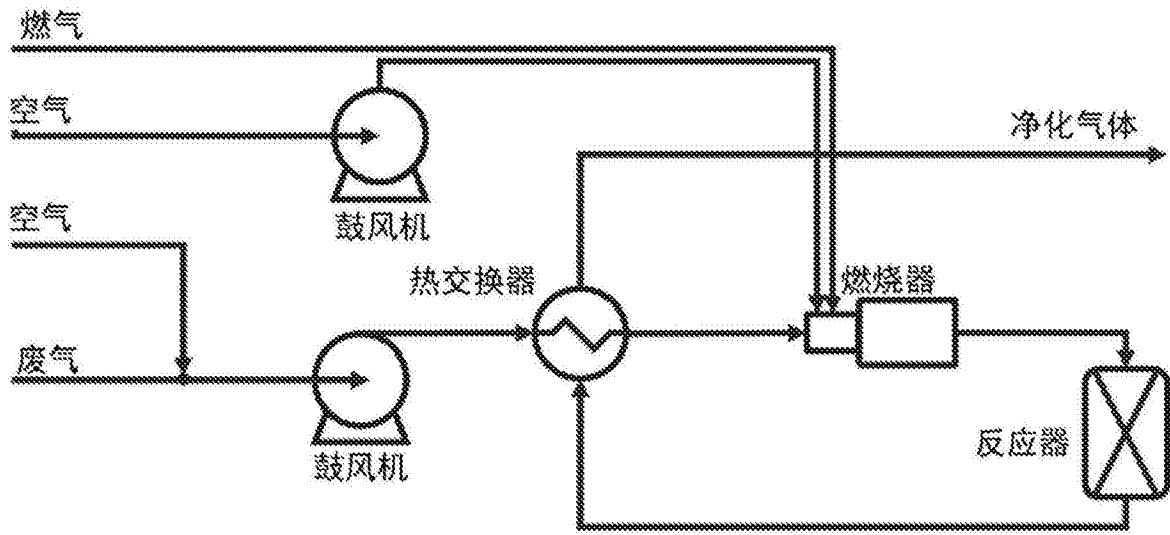


图1

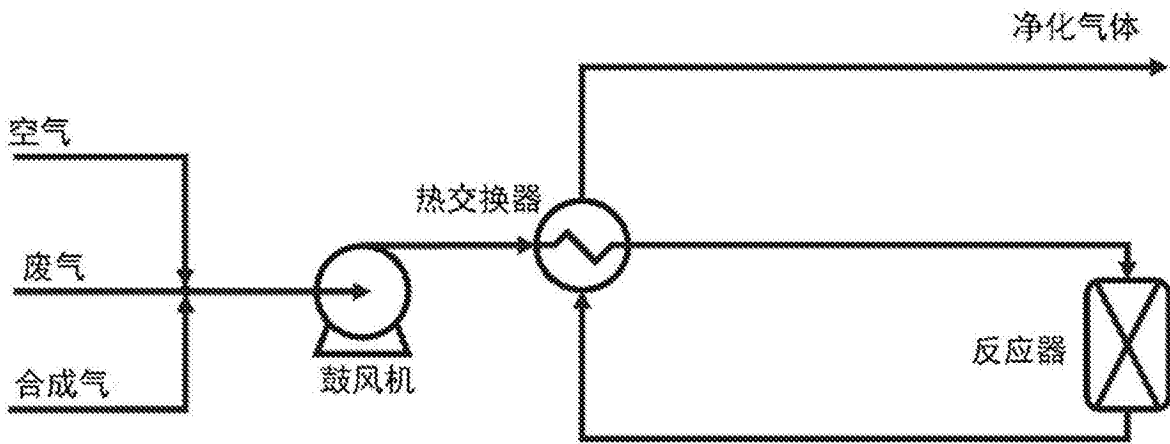


图2