



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104208992 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201410482673. 5

(22) 申请日 2014. 09. 17

(71) 申请人 宁波市化工研究设计院有限公司

地址 315040 浙江省宁波市江东北路 435 号
宁波和丰创意广场 E 幢 8 楼

(72) 发明人 项裕桥 项文裕 马广海

(51) Int. Cl.

B01D 53/75 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/52 (2006. 01)

C01B 17/04 (2006. 01)

F23G 7/06 (2006. 01)

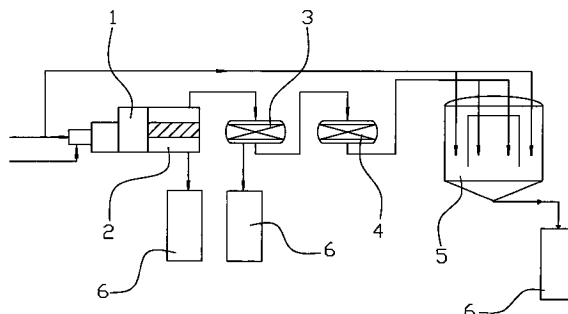
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

对含有硫化氢的酸性气体进行脱硫并回收硫的方法

(57) 摘要

一种对含有硫化氢的酸性气体进行脱硫并回收硫的方法,依次包括如下步骤:将酸性气体通入燃烧炉中,与从另一管道通入的空气混合进行燃烧反应;在燃烧炉中反应后的气体进入到降温器中降温至 230 ~ 250℃,降温后液态硫从液体出口分离,而在燃烧炉中的混合气体进入催化剂反应器,在催化剂反应器中使硫化氢与二氧化硫之间反应生成硫与水,生成的液态硫从催化剂反应器的液体出口分离;催化剂反应器中混合气体进入至加氢反应器中,在加氢反应器中的二氧化硫与氢反应;加氢反应器中的气体进入到硫化氢吸收装置中,将硫化氢在碱性溶液、络合物催化剂和通入空气的作用下生成单质硫。其优点在于:工艺路线短,产生硫品质好,能耗低。能完全去除 SO₂ 气体,绿色环保。



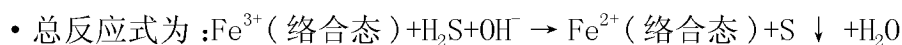
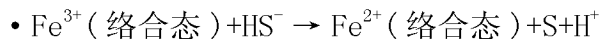
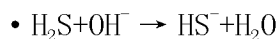
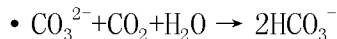
1. 一种对含有硫化氢的酸性气体进行脱硫并回收硫的方法,其特征在于:依次包括如下步骤:

步骤一、将含有硫化氢的酸性气体通入燃烧炉(1)中,与从另一管道通入燃烧炉(1)的空气混合进行燃烧反应,所述燃烧炉(1)中通入的酸性气体的进气压力保持为20~100KPa;反应式方程为: $2\text{H}_2\text{S}+\text{O}_2\rightarrow 2\text{S}\downarrow +2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{H}_2\text{S}+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{SO}_2+2\text{H}_2\text{O}$;

步骤二、在燃烧炉(1)中反应后的气体进入到降温器(2)中降温至230~250℃,降温后液态硫从液体出口分离出,而在燃烧炉(1)中未完全燃尽的硫化氢气体与燃烧后生成的二氧化硫气体的混合气体进入催化剂反应器(3),在催化剂反应器(3)中基触媒的作用下使硫化氢与二氧化硫之间反应生成硫与水,生成的液态硫从催化剂反应器(3)的液体出口分离,反应方程式为: $2\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2\rightarrow 3\text{S}\downarrow +2\text{H}_2\text{O}$;

步骤三、将催化剂反应器(3)中未反应完全的硫化氢与二氧化硫混合气体进入至压力保持在20~100KPa的加氢反应器(4)中,在加氢反应器(4)中混合气体的二氧化硫与氢反应而将二氧化硫还原成硫化氢,反应方程式为: $\text{SO}_2+3\text{H}_2\rightarrow \text{H}_2\text{S}+2\text{H}_2\text{O}$;

步骤四、将加氢反应器(4)中的硫化氢与二氧化硫被氢还原成硫化氢的气体进入到其内置有碱性溶液和络合物催化剂的硫化氢吸收装置(5)中,将硫化氢在碱性溶液、络合物催化剂和通入空气的作用下生成单质硫,反应方程式为:



即完成脱硫和回收硫步骤。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:在步骤四中的硫化氢吸收装置(5)有间隔地通入空气,直至不再产生沉淀。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:每次通入空气的时间为0.2~3秒。

4. 根据权利要求1至3中任一所述的方法,其特征在于:在步骤一的燃烧炉(1)中反应后的气体进入到压力为20~100KPa的降温器(2)中降温至230~250℃。

5. 根据权利要求1至3中任一所述的方法,其特征在于:在步骤三中,将催化剂反应器(3)中未反应完全的硫化氢与二氧化硫混合气体进入至压力保持在20~100KPa的加氢反应器(4)中。

6. 根据权利要求1至3中任一所述的方法,其特征在于:所述步骤四中的硫化氢吸收装置(5)内反应温度保持在50~60℃。

7. 根据权利要求1至3中任一所述的方法,其特征在于:所述燃烧炉(1)中气体燃烧的反应温度保持在980~1370℃,反应时间为0.5~3秒。

8. 根据权利要求1至3中任一所述的方法,其特征在于:所述催化剂反应器(3)中反应温度保持为265~275℃,反应时间为3~10秒。

9. 根据权利要求1至3中任一所述的方法,其特征在于:所述燃烧炉(1)和催化剂反应器(3)反应生成的液态硫分别通过管道统一收集到硫磺池(6)中,所述硫磺池(6)中的液态硫由硫磺泵输送至硫磺造粒机生产固体硫磺。

10. 根据权利要求1至3中任一所述的方法,其特征在于:所述催化剂为络合物催化

剂,所述基触媒为 Al_2O_3 ,所述碱性溶液为 Na_2CO_3 溶液。

对含有硫化氢的酸性气体进行脱硫并回收硫的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及工业废气处理技术领域,尤其指一种对含有硫化氢的酸性气体进行脱硫并回收硫的方法。

背景技术

[0002] 随着我国经济高速发展,对煤、石油、天然气等原材料需求量不断增加,由于我国石油和天然气量较小,大部分依赖于从国外进口。随着国家市场需求量加大,好品质原材料进口难度大、价格竞争激烈,为降低成本,进口原材料大多含硫量较高。为达到后续客户及市场需求,必须对硫进行脱除。硫回收工艺在国内经过近 40 年引进和发展,呈现国内自由技术和国际技术平行发展趋势。1883 年,英国科学家克劳斯首先提出从 H_2S 气体回收硫磺工艺方法,经过 100 多年发展,技术得到很大改进。据统计,2000-2003 年,中国硫回收装置从 62 套增至 100 多套,至 2014 年又有近 50 套大、中型装置投产。经济虽快速发展,但近几年环境污染严重,特别是雾霾天气对环境造成巨大危害,而 SO_2 对雾霾天气“贡献”较大,国家为了治理环境,排放气中 SO_2 含量将在 2015 年降低到 $50mg/m^3$ 以下。国内现在所有硫回收装置中 SO_2 排放 95% 不达标。多年来,硫回收工艺虽经过多次变革和改进,并且增加了尾气处理措施,但工艺原理未变,现在使用的技术多在改良克劳斯基基础上,在基础理论、工艺流程、催化剂研制、设备结构及材质、自控方案及连锁等多方面加以发展及改进,但最终没有彻底实现污染物零排放。现有一种申请号 CN96102799.1 名称为《一种含 H_2S 的混合气体中提取单质硫的方法》的中国发明专利公开了一种从一种含 H_2S 的混合气体中提取单质硫的方法,其中,该混合气体首先在一个克劳斯设备中被脱硫并同时产生单质硫,其次,在克劳斯废气中仍含有的硫化物通过氢化被转变成 H_2S ,接下来,氢化了的克劳斯废气进行 H_2S 的直接催化氧化并生成单质硫。然而,该发明不能完全去除 SO_2 , 气体的排放,而且 H_2S 的吸收处理能耗较大,因此,有必要对该方法作进一步地改进。

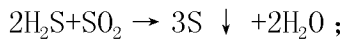
发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术现状而提供一种既能脱硫又能回收硫且酸性气体中的硫化氢能完全被去除的脱硫并回收硫的方法。

[0004] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:本对含有硫化氢的酸性气体进行脱硫并回收硫的方法,其特征在于:依次包括如下步骤:

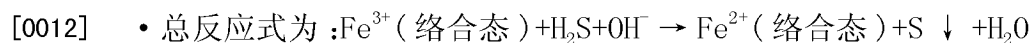
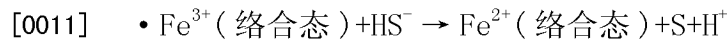
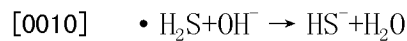
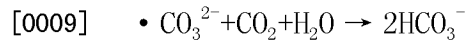
[0005] 步骤一、将含有硫化氢的酸性气体通入燃烧炉中,与从另一管道通入燃烧炉的空气混合进行燃烧反应,所述燃烧炉中通入的酸性气体的进气压力保持为 $20 \sim 100KPa$; 反应方程式为: $2H_2S+O_2 \rightarrow 2S \downarrow +2H_2O$; $2H_2S+3O_2 \rightarrow 2SO_2+2H_2O$;

[0006] 步骤二、在燃烧炉中反应后的气体进入到降温器中降温至 $230 \sim 250^\circ C$, 降温后液态硫从液体出口分离出,而在燃烧炉中未完全燃尽的硫化氢气体与燃烧后生成的二氧化硫气体的混合气体进入催化剂反应器,在催化剂反应器中基触媒的作用下使硫化氢与二氧化硫之间反应生成硫与水,生成的液态硫从催化剂反应器的液体出口分离,反应方程式为:



[0007] 步骤三、将催化剂反应器中未反应完全的硫化氢与二氧化硫混合气体进入至压力保持在 20 ~ 100KPa 的加氢反应器中,在加氢反应器中混合气体的二氧化硫与氢反应而将二氧化硫还原成硫化氢,反应方程式为: $\text{SO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$;

[0008] 步骤四、将加氢反应器中的硫化氢与二氧化硫被氢还原成硫化氢的气体进入到其内置有碱性溶液和络合物催化剂的硫化氢吸收装置中,将硫化氢在碱性溶液、络合物催化剂和通入空气的作用下生成单质硫,反应方程式为:



[0013] 即完成脱硫和回收硫步骤。

[0014] 作为改进,在步骤四中的硫化氢吸收装置有间隔地通入空气,直至不再产生沉淀。

[0015] 作为进一步改进,每次通入空气的时间为 0.2 ~ 3 秒。

[0016] 作为改进,在步骤一的燃烧炉中反应后的气体进入到压力为 20 ~ 100KPa 的降温器中降温至 230 ~ 250°C。

[0017] 作为改进,在步骤三中,将催化剂反应器中未反应完全的硫化氢与二氧化硫混合气体进入至压力保持在 20 ~ 100KPa 的加氢反应器中。

[0018] 作为改进,所述步骤四中的硫化氢吸收装置内反应温度保持在 50 ~ 60°C。

[0019] 作为改进,所述燃烧炉中气体燃烧的反应温度保持在 980 ~ 1370°C,反应时间为 0.5 ~ 3 秒。

[0020] 作为改进,所述催化剂反应器中反应温度保持为 265 ~ 275°C,反应时间为 3 ~ 10 秒。

[0021] 作为改进,所述燃烧炉和催化剂反应器反应生成的液态硫分别通过管道统一收集到硫磺池中,所述硫磺池中的液态硫由硫磺泵输送至硫磺造粒机生产固体硫磺。

[0022] 作为改进,所述催化剂为络合物催化剂,所述基触媒为 Al_2O_3 ,所述碱性溶液为 Na_2CO_3 溶液。

[0023] 与现有技术相比,本发明的对含有硫化氢的酸性气体进行脱硫并回收硫的方法具有如下优点:工艺路线短,所用设备制造加工简单,能完全实现国产化,催化剂活性好,产生硫品质好,能耗低,控制方便。经过本工艺脱硫操作后,气体中 95% 以上 H_2S 转化为单质硫,剩余气体中 SO_2 完全转化为 H_2S ,出第三反应器的气体含有少量 H_2S ,通过硫化氢吸收装置,吸收几乎全部的 H_2S ,使 H_2S 气体在 O_2 和催化剂作用下转化为单质硫,气体达到脱除 H_2S 目的,最终气体中 H_2S 含量小于 1ppm, SO_2 含量为零。催化剂采用变价金属铁的络合物,为两种金属铁的复配络合体系,用于含硫溶液时性能稳定,脱硫效率高,再生能力强,有效硫容可达 0.60g/L(以 H_2S 含量 $\leq 1500\text{mg}/\text{Nm}^3$ 计算)以上,脱硫后 H_2S 含量可达 $5\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下,并且催化剂中配有多种功能性助剂,能提高催化剂的稳定性,减少降解率,提高硫粒子的表面性能,使硫粒子长大,经中科院材料所激光粒度测定仪测定大部分硫颗粒粒径为 $11\mu\text{m}$,硫泡沫丰富稳定,易于清除;再生反应完全,形成二元催化剂氧化体系,加快再生反应速度,提高吸收后溶液中 HS^- 氧化速度,使离开硫化氢吸收装置的溶液中 HS^- 浓度降到最低;溶液中

含有离子型表面活性物质,可以降低溶液的表面张力,使单质硫磺相对富集,非常容易从硫液中析出,悬浮硫含量低,不易堆积堵塞。硫化氢吸收装置温度保持在 50 ~ 60℃,温度为 50-60℃时,溶液对 CO₂ 的吸收量小,有利于 H₂S 的脱除。高温吸收可加速 HCO₃⁻ 的解吸,生成 CO₃²⁻,稳定溶液酸碱度,降低碱耗。

附图说明

[0024] 图 1 为应用本发明的装置的结构示意图。

具体实施方式

[0025] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

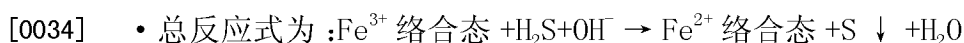
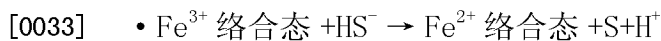
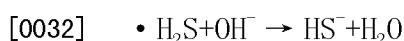
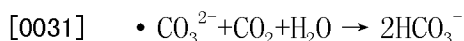
[0026] 如图 1 所示,本发明的对含有硫化氢的酸性气体进行脱硫并回收硫的方法,依次包括如下步骤:

[0027] 步骤一、将含有硫化氢的酸性气体通入燃烧炉 1 中,与从另一管道通入燃烧炉 1 的空气混合进行燃烧反应,所述燃烧炉 1 中通入的酸性气体的进气压力保持为 20 ~ 100KPa; 反应式方程为: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

[0028] 步骤二、在燃烧炉 1 中反应后的气体进入到降温器 2 中降温至 230 ~ 250℃,降温后液态硫从液体出口分离出,而在燃烧炉 1 中未完全燃尽的硫化氢气体与燃烧后生成的二氧化硫气体的混合气体进入催化剂反应器 3,在催化剂反应器 3 中基触媒的作用下使硫化氢与二氧化硫之间反应生成硫与水,生成的液态硫从催化剂反应器 3 的液体出口分离,反应方程式为: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$;

[0029] 步骤三、将催化剂反应器 3 中未反应完全的硫化氢与二氧化硫混合气体进入至压力保持在 20 ~ 100KPa 的加氢反应器 4 中,在加氢反应器 4 中混合气体的二氧化硫与氢反应而将二氧化硫还原成硫化氢,反应方程式为: $\text{SO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$;

[0030] 步骤四、将加氢反应器 4 中的硫化氢与二氧化硫被氢还原成硫化氢的气体进入到其内置有碱性溶液和络合物催化剂的硫化氢吸收装置 5 中,将硫化氢在碱性溶液、络合物催化剂和通入空气的作用下生成单质硫,反应方程式为:



[0035] 即完成脱硫和回收硫步骤。

[0036] 在步骤四中的硫化氢吸收装置 5 有间隔地通入空气,直至不再产生沉淀。每次通入空气的时间为 0.2 ~ 3 秒。在步骤一的燃烧炉 1 中反应后的气体进入到压力为 20 ~ 100KPa 的降温器 2 中降温至 230 ~ 250℃。在步骤三中,将催化剂反应器 3 中未反应完全的硫化氢与二氧化硫混合气体进入至压力保持在 20 ~ 100KPa 的加氢反应器 4 中。所述步骤四中的硫化氢吸收装置 5 内反应温度保持在 50 ~ 60℃。所述燃烧炉 1 中气体燃烧的反应温度保持在 980 ~ 1370℃,反应时间为 0.5 ~ 3 秒。所述催化剂反应器 3 中反应温度保持为 265 ~ 275℃,反应时间为 3 ~ 10 秒。所述燃烧炉 1 和催化剂反应器 3 反应生成的液态硫分别通过管道统一收集到硫磺池 6 中,所述硫磺池 6 中的液态硫由硫磺泵输送至硫磺

造粒机生产固体硫磺。所述催化剂为络合物催化剂,所述基触媒为 Al_2O_3 ,所述碱性溶液为 Na_2CO_3 溶液。

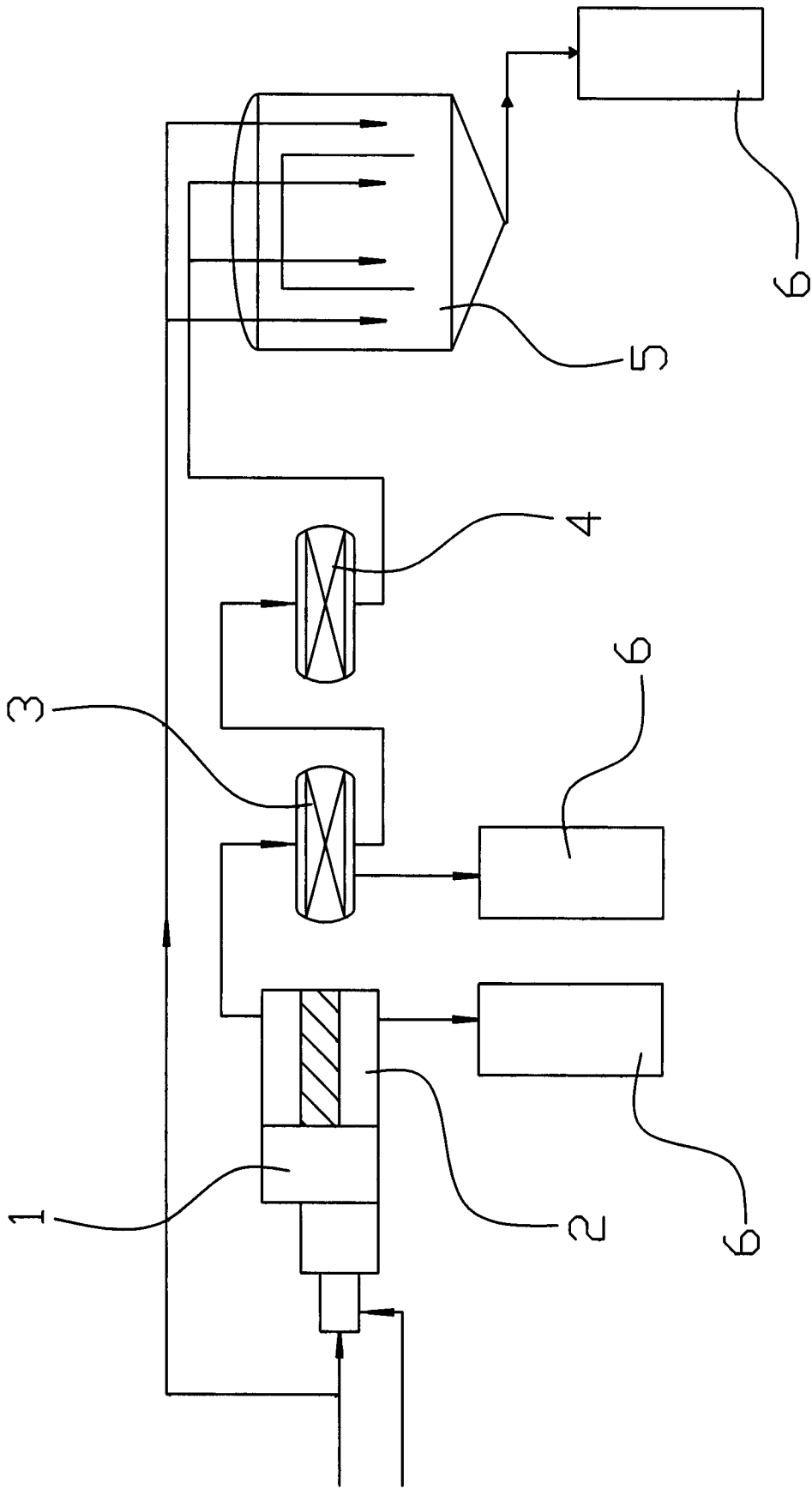


图 1