



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103566730 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201210284539. 5

CN 101418246 A, 2009. 04. 29,

(22) 申请日 2012. 08. 06

US 20040022721 A1, 2004. 02. 05,

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 窦雅玲

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

(72) 发明人 金洲 师彦俊 陈上访 周纲

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 王凤桐 周建秋

(51) Int. Cl.

B01D 53/76(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

B01D 53/48(2006. 01)

C01B 17/04(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2011120647 A1, 2011. 10. 06,

CN 1498674 A, 2004. 05. 26,

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

处理硫磺回收装置停工过程中产生的除硫吹扫尾气的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种处理硫磺回收装置停工过程中产生的除硫吹扫尾气的方法,该方法包括:将从克劳斯单元引出的除硫吹扫尾气送入克劳斯尾气加氢吸收单元的加氢反应器中,在加氢还原条件下与氢气和加氢还原催化剂接触得到加氢还原后的气体;其中,控制所述加氢还原条件使得加氢还原后的气体中的硫全部以硫化氢的形式存在。本发明的方法具有很好的工业应用价值,可广泛用于石油化工、煤化工、天然气处理领域的硫磺回收方法中。

1. 一种处理硫磺回收装置停工过程中产生的除硫吹扫尾气的方法,该方法包括:

将从克劳斯单元引出的除硫吹扫尾气送入克劳斯尾气加氢吸收单元的加氢反应器中,在加氢还原条件下与氢气和加氢还原催化剂接触得到加氢还原后的气体;

其中,控制所述加氢还原条件使得加氢还原后的气体中的硫全部以硫化氢的形式存在,所述加氢还原条件包括:氢气与所述除硫吹扫尾气中的硫元素的摩尔比为 2-5:1、温度为 260-350℃、压力为 0.002-0.012MPa 以及气时空速为 1500-2500h⁻¹,

所述除硫吹扫尾气中含有 SO₂1-1.5 体积%、H₂S 0.1-3 体积%、S_x 0.1-1 体积%、COS 0.1-0.15 体积%、CS₂0.05-0.1 体积%、N₂60-85 体积%、CO₂6-15 体积%、CO 0.01-2 体积% 以及 H₂O 7-30 体积%。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述加氢还原催化剂的活性组分中含有 Co 元素和 Mo 元素,且以催化剂总量为基准,以氧化物计,Co 元素的含量为 2.5 质量%以上,Mo 元素的含量为 11 质量%以上。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述加氢还原催化剂的堆积密度为 0.75-0.85kg/L。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述方法还包括:将所述加氢还原后的气体冷却后送入克劳斯尾气加氢吸收单元的吸收塔中与含有甲基二乙醇胺的吸收液接触,得到剩余气体和吸收了硫化氢的含有甲基二乙醇胺的吸收液。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述方法还包括:将所述剩余气体送入焚烧炉中进行燃烧然后经烟囱排放。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中,所述方法还包括:将所述吸收了硫化氢的含有甲基二乙醇胺的吸收液送入再生塔中进行再生,得到低硫含量的含有甲基二乙醇胺的吸收液和含硫化氢的酸性气体。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述方法还包括:将所述含硫化氢的酸性气体返回所述克劳斯单元作为所述克劳斯单元的部分酸性气体源。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,所述方法还包括:将所述含有甲基二乙醇胺的吸收液部分或全部返回所述吸收塔用于吸收。

9. 根据权利要求 6-8 中任意一项所述的方法,其中,所述再生塔内的操作条件包括:塔底温度控制在 115-122℃,塔顶温度控制在 100-110℃以及塔顶操作压力控制在 60-70kPa。

10. 根据权利要求 4-8 中任意一项所述的方法,其中,控制所述冷却的条件使得加氢还原后的气体的温度为 35-45℃。

11. 根据权利要求 4-8 中任意一项所述的方法,其中,所述吸收塔的塔顶操作压力控制在 7-20kPa,温度控制在 25-35℃,吸收塔中的所述吸收液中甲基二乙醇胺的质量浓度为 25-35%、水的质量浓度为 65-75%,吸收液液位控制在吸收塔总高度的 50-60%处。

处理硫磺回收装置停工过程中产生的除硫吹扫尾气的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及炼油化工、煤化工、天然气处理等石油化工领域的处理除硫吹扫尾气的方法,具体涉及一种处理硫磺回收装置停工过程中产生的除硫吹扫尾气的方法。

背景技术

[0002] 根据国外引进相关技术资料显示,炼油化工、煤化工、天然气处理等石油化工领域的硫磺回收装置停工过程需对系统和催化剂进行除硫吹扫,且吸附在催化剂表面的积硫需要完全燃烧酸性气体产生的热态二氧化硫气体进行吹扫置换得到高浓度的吹扫尾气,其通过克劳斯单元的跨线直接进入焚烧炉热焚烧后便通过烟囱排放,此阶段产生尾气的组分主要有: H_2S 、 SO_2 、 S_x 、 CO_2 以及 N_2 ,流量一般为 5000-6000kg/h,其中, SO_2 排放浓度可高达 40000-50000 mg/m^3 ,排放烟气浓度远远超过《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 1200 mg/m^3 的指标要求,对周边环境带来较大影响。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是针对上述的技术现状而提供一种可以降低硫磺回收装置停工过程中二氧化硫排放浓度的方法,其通过将除硫吹扫尾气连续送入尾气加氢吸收单元进行加氢吸收处理并控制加氢还原条件来实现排放的烟气中二氧化硫浓度的大幅降低,且可以保证在此过程中尾气加氢吸收单元的各个设备不受到污染与腐蚀。

[0004] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:一种处理硫磺回收装置停工过程中产生的除硫吹扫尾气的方法,该方法包括:

[0005] 将从克劳斯单元引出的除硫吹扫尾气送入克劳斯尾气加氢吸收单元的加氢反应器中,在加氢还原条件下与氢气和加氢还原催化剂接触得到加氢还原后的气体;其中,控制所述加氢还原条件使得加氢还原后的气体中的硫全部以硫化氢的形式存在。

[0006] 本发明通过将除硫吹扫尾气送入克劳斯尾气加氢吸收单元进行加氢还原和吸收,并通过控制加氢还原条件使得加氢还原后的气体中的硫全部以硫化氢的形式存在,从而可以大大降低后续依次经过吸收、焚烧然后经烟囱排放的烟气中 SO_2 的浓度(低至 1000-1100 mg/m^3),基本达到了《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)要求,即本发明的方法不仅有效解决了硫磺回收装置停工阶段二氧化硫排放浓度高,污染大气环境的问题,同时能够有效地利用大量的硫资源。再进一步,本发明的方法通过控制加氢还原条件使得加氢还原后的气体中的硫全部以硫化氢的形式存在(即在加氢还原过程中无不完全反应的物质如(SO_2 、 S_x 、 SO_3 等的产生),从而可以避免克劳斯单元的设备不受到污染与腐蚀。

[0007] 综上所述,本发明的方法具有很好的工业应用价值,可广泛用于石油化工、煤化工、天然气处理领域的硫磺回收方法中。

[0008] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0009] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0010] 本发明提供了一种处理硫磺回收装置停工过程中产生的除硫吹扫尾气的方法,该方法包括:将从克劳斯单元引出的除硫吹扫尾气送入克劳斯尾气加氢吸收单元的加氢反应器中,在加氢还原条件下与氢气和加氢还原催化剂接触得到加氢还原后的气体;其中,控制所述加氢还原条件使得加氢还原后的气体中的硫全部以硫化氢的形式存在。

[0011] 根据本发明的方法,按照前述技术方案即可实现本发明的目的,针对本发明,优选所述加氢还原条件包括:氢气与所述除硫吹扫尾气中的硫元素的摩尔比为 2-5:1,优选为 3-4:1;温度为 260-350℃,优选为 300-320℃;压力为 0.002-0.012MPa,优选为 0.005-0.01MPa;以及气时空速为 1500-2500h⁻¹,优选为 1800-2000h⁻¹。采用前述加氢还原条件可以实现加氢还原后的气体中的硫全部以硫化氢的形式存在。

[0012] 本发明中,气时空速为本领域技术人员所熟知的“气时空速”术语,其指的是单位时间内气体体积与催化剂的体积比,其中气体体积指的是加氢反应器中的总气体体积。

[0013] 本发明中所述加氢还原催化剂的种类的可选范围较宽,本领域常规使用的加氢还原催化剂均可用于本发明,即常用于克劳斯尾气加氢吸收单元的加氢反应器中的加氢还原催化剂(本领域通常也称为克劳斯尾气加氢催化剂)均可用于本发明,针对本发明,优选所述加氢还原催化剂的活性组分中含有 Co 元素和 Mo 元素,且以催化剂总量为基准,以氧化物计,Co 元素的含量为 2.5 质量%以上,优选为 3-5 质量%;Mo 元素的含量为 11 质量%以上,优选为 14-16 质量%。进一步优选,所述加氢还原催化剂的堆积密度为 0.75-0.85kg/L。具体地所述加氢还原催化剂例如可以为 LS-951T 克劳斯尾气加氢催化剂、LS-951Q 克劳斯尾气加氢催化剂等克劳斯尾气加氢催化剂,在本发明的具体实施例中使用的为 LS-951Q 克劳斯尾气加氢催化剂。

[0014] 针对本发明,优选本发明的方法还包括:将所述加氢还原后的气体冷却后送入克劳斯尾气加氢吸收单元的吸收塔中与含有甲基二乙醇胺的吸收液接触,得到剩余气体和吸收了硫化氢的含有甲基二乙醇胺的吸收液。如此可以实现加氢还原后的气体中的大部分硫化氢气体被所述含有甲基二乙醇胺的吸收液吸收。

[0015] 针对本发明,优选本发明的方法还包括:将所述剩余气体送入焚烧炉中进行燃烧然后经烟囱排放。由于按照本发明的方法,从克劳斯单元引出的除硫吹扫尾气经过加氢还原后得到的加氢还原后的气体中的硫全部以硫化氢形式存在,且加氢还原后的气体经含有甲基二乙醇胺的吸收液吸收,因此所述剩余气体中硫元素含量甚微,因此经焚烧炉燃烧后经烟囱排放的烟气中 SO₂ 的浓度低(低至 1000-1100mg/m³,而在原始硫磺回收装置停工阶段,克劳斯单元除硫吹扫过程中,尾气排放二氧化硫浓度约在 40000-50000mg/m³,即本发明的方法二氧化硫排放浓度大大降低),基本达到了《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)要求,即本发明的方法有效解决了硫磺回收装置停工阶段二氧化硫排放浓度高,污染大气环境的问题。

[0016] 针对本发明,为了有效利用所述吸收液,优选本发明的方法还包括:将所述吸收了硫化氢的含有甲基二乙醇胺的吸收液送入再生塔中进行再生得到低硫含量的含有甲基二乙醇胺的吸收液和含硫化氢的酸性气体(此处所述含硫化氢的酸性气体通常也称为再生气)。然后依据需要,可以将所述含硫化氢的酸性气体返回所述克劳斯单元作为所述克劳斯

单元的部分或全部酸性气体源；同时也可以将所述含有甲基二乙醇胺的吸收液部分或全部返回所述吸收塔用于吸收。由此可见，本发明的方法不仅有效解决了硫磺回收装置停工阶段二氧化硫排放浓度高，污染大气环境的问题，且由于还原后的气体中的硫全部以硫化氢的形式存在，因此经过吸收再生后可以将所述还原后的气体循环回用作为所述克劳斯单元的部分酸性气体源，由此使得本发明的方法有效的利用了大量的硫资源。且由于再生得到的酸性气体浓度较低，将其循环回用作为克劳斯单元的部分酸性气体源时可以对进克劳斯单元的制硫燃烧炉的低流量高浓度酸性气起到一定稀释作用，从而可以进一步解决停工阶段由于低流量高浓度酸性气导致不易配风而造成克劳斯反应炉火嘴超温的问题。

[0017] 根据本发明的方法，所述再生的条件的可选范围较宽，其可以为本领域的常规选择，针对本发明，优选所述再生塔内的操作条件包括：塔底温度控制在 115-122℃，塔顶温度控制在 100-110℃ 以及塔顶操作压力控制在 60-70kPa。按照前述条件进行再生，可以使得所述吸收了硫化氢的含有甲基二乙醇胺的吸收液得到良好的再生，再生后的含硫化氢的酸性气体流量一般为 0.7-1.2t/h，再生后的含硫化氢的酸性气体中硫化氢的体积浓度一般为 45-55%。

[0018] 根据本发明的方法，为了能够使得所述含有甲基二乙醇胺的吸收液对所述加氢还原后的气体吸收的较为充分，优选控制所述冷却的条件使得加氢还原后的气体的温度为 35-45℃。

[0019] 本发明中，所述冷却可以在克劳斯反应单元的急冷塔中进行，所述急冷塔的操作条件可以依据具体需要进行调整，只要保证控制所述冷却的条件使得加氢还原后的气体的温度为 35-45℃ 即可实现本发明的目的。针对前述要求，一般可以控制急冷塔的操作条件为：操作压力为 15-20kPa、循环冷却水流量为 200-300t/h、吸收塔塔底液位控制为吸收塔高度的 50-60% 处。由此可以实现冷却后的加氢还原后的气体的温度为 35-45℃。

[0020] 根据本发明的方法，所述含有甲基二乙醇胺的吸收液除了含有甲基二乙醇胺之外，剩余的一般为水，对此本领域技术人员均能知悉。

[0021] 根据本发明的方法，所述吸收塔中的操作条件可以为本领域的常规选择，其可以根据实际情况进行调整，针对本发明，优选所述吸收塔的塔顶操作压力控制在 7-20kPa，温度控制在 25-35℃，吸收塔中的所述吸收液中甲基二乙醇胺的质量浓度为 25-35%、水的质量浓度为 65-75%，吸收液液位控制在吸收塔总高度的 50-60% 处。

[0022] 根据本发明的方法，所述除硫吹扫尾气为本领域技术人员所熟知的除硫吹扫尾气，其一般指的是硫磺回收装置的克劳斯单元停工过程中，采用完全燃烧原料酸性气产生的二氧化硫对吸附在克劳斯单元的制硫燃烧炉和克劳斯反应炉中的催化剂上的积硫进行吹扫置换得到的吹扫尾气，本领域技术人员一般将其称为除硫吹扫尾气，其一般含有 SO₂ 1-1.5 体积%、H₂S 0.1-3 体积%、S_x 0.1-1 体积%、COS 0.1-0.15 体积%、CS₂ 0.05-0.1 体积%、N₂ 60-85 体积%、CO₂ 6-15 体积%、CO 0.01-2 体积% 以及 H₂O 7-30 体积%。本发明中，S_x 指的是各种形式的硫单质，一般为 S₂、S₄ 和 S₆ 中的一种或多种，对此本领域技术人员均能熟知。

[0023] 根据本发明的一种优选的实施方式，本发明的方法包括：

[0024] (1) 将从克劳斯单元引出的除硫吹扫尾气送入克劳斯尾气加氢吸收单元的加氢反应器中，在加氢还原条件下与氢气和加氢还原催化剂接触得到加氢还原后的气体；其中，控

制所述加氢还原条件使得加氢还原后的气体中的硫全部以硫化氢的形式存在；

[0025] (2) 将所述加氢还原后的气体冷却后送入克劳斯尾气加氢吸收单元的吸收塔中与含有甲基二乙醇胺的吸收液接触,得到剩余气体(本领域技术人员一般也将其称为甲基二乙醇胺吸收剂净化后尾气)和吸收了硫化氢的含有甲基二乙醇胺的吸收液；

[0026] (3) 将所述剩余气体送入焚烧炉中进行燃烧然后经烟囱排放；

[0027] (4) 将所述吸收了硫化氢的含有甲基二乙醇胺的吸收液送入再生塔中进行再生得到低硫含量的含有甲基二乙醇胺的吸收液和含硫化氢的酸性气体；

[0028] (5) 将所述含硫化氢的酸性气体返回所述克劳斯单元作为所述克劳斯单元的部分酸性气体源；将所述含有甲基二乙醇胺的吸收液部分或全部返回所述吸收塔用于吸收。

[0029] 根据本发明的方法,只要保证按照本发明前述的方法进行即可实现本发明的目的,具体对过程中使用的各种设备无特殊要求,其均可以采用本领域常用的相应设备进行,本发明在此不再进行详细的描述。

[0030] 下面依据具体实施例对本发明进行详细的说明,但本发明不局限于此。

[0031] 本发明中,气体组成通过微库伦分析法测得,测量仪器选用色谱分析仪,对此,本领域技术人员均能知悉,在此不详细描述。

[0032] 实施例 1

[0033] (1) 将从克劳斯单元引出的除硫吹扫尾气(18200kg/h)(组成见表 2)送入克劳斯尾气加氢吸收单元的加氢反应器中,在加氢还原条件下与氢气和加氢还原催化剂接触得到加氢还原后的气体(组成见表 3);加氢还原条件包括:氢气与所述除硫吹扫尾气中的硫元素的摩尔比为 4:1、温度为 300℃、压力为 0.008MPa 以及气时空速为 1800h⁻¹,加氢还原催化剂为钴钼加氢催化剂(LS-951Q 克劳斯尾气加氢催化剂,性质见表 1)；

[0034] (2) 将所述加氢还原后的气体冷却后(冷却后的加氢还原后的气体温度为 35℃)送入克劳斯尾气加氢吸收单元的吸收塔(塔径 3.2 米、塔高 26.6 米)中与含有甲基二乙醇胺的吸收液(吸收液中甲基二乙醇胺溶剂的质量浓度为 30%,其余为水)接触,吸收液液位控制在吸收塔总高度的 60%处,得到剩余气体和吸收了硫化氢的含有甲基二乙醇胺的吸收液；所述吸收塔的塔顶操作压力控制在 8kPa,温度控制在 35℃,冷却后加氢还原后的气体的气体量为 13678kg/h；

[0035] (3) 将所述剩余气体送入焚烧炉中进行燃烧然后经 100 米高的高空烟囱排放,排放的烟气的组成见表 4；

[0036] (4) 将所述吸收了硫化氢的含有甲基二乙醇胺的吸收液送入再生塔中进行再生得到低硫含量的含有甲基二乙醇胺的吸收液和含硫化氢的酸性气体；所述再生塔内的操作条件包括:塔底温度控制在 119℃,塔顶温度控制在 104℃以及塔顶操作压力控制在 65kPa；

[0037] (5) 将所述含硫化氢的酸性气体返回所述克劳斯单元作为所述克劳斯单元的部分酸性气体源；将所述甲基二乙醇胺部分或全部返回所述吸收塔用于吸收。

[0038] 表 1

[0039]

项目	数据
外形	Φ4-6mm,球形

CoO 含量(重量 / 重量)	≤ 2.5%
MoO ₃ 含量(重量 / 重量)	≤ 11%
堆积密度(kg/L)	0.75-0.85
BET 比表面积(m ² /g)	≥ 260
孔容(cm ³ /g)	≥ 0.35
磨耗率(重量 / 重量)	< 0.5%
平均压碎强度(N/ 颗)	≥ 120
灼烧失重(重量 / 重量, 482℃)	< 0.9%

[0040] 表 2

[0041]

除硫吹扫尾气组成	含量, 体积%
SO ₂	1.5
H ₂ S	0.5
S _x	0.3
COS	0.1
CS ₂	0.1
N ₂	65
CO ₂	11
CO	1
H ₂ O	20.5

[0042] 表 3

[0043]

加氢还原后的气体组成	含量, 体积%
H ₂ S	2.7

H ₂	1.5
CO ₂	12.2
N ₂	65.5
H ₂ O	18.1

[0044] 表 4

[0045]

烟气组成	含量, 体积%
SO ₂	0.039
H ₂ S	0.001
H ₂	1
CO ₂	10
O ₂	2
N ₂	75.62
H ₂ O	11.34

[0046] 由此可见,本发明的方法排放的烟气中 SO₂浓度低(满足国家规定的环保排放指标),且本发明的方法加氢还原后的气体中无 SO₃等气体的产生,即本发明的方法不会对克劳斯尾气加氢吸收单元的各个设备产生腐蚀。

[0047] 将本发明的方法应用于炼化公司的硫磺回收装置的停工过程中,跟踪催化剂除硫吹扫阶段,尾气二氧化硫排放浓度在 1000mg/m³上下波动,且相对于 150 吨的原料酸性气体处理量,减少二氧化硫排放总量在 35 吨多,即本发明的方法减排效果显著。

[0048] 综上所述,本发明的方法具有很好的工业应用价值,可广泛用于石油化工、煤化工、天然气处理领域的硫磺回收方法中。

[0049] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0050] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。

[0051] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。