



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109114577 B

(45) 授权公告日 2020.11.06

(21) 申请号 201810694977.6

(22) 申请日 2018.06.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109114577 A

(43) 申请公布日 2019.01.01

(73) 专利权人 山东三维石化工程股份有限公司
地址 255434 山东省淄博市临淄区炼厂中
路22号

(72) 发明人 张鑫 蒋国霞 郝郑平 曲思秋
高炬

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有
限公司 37212
代理人 巩同海

(51) Int. Cl.
F23G 7/07 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1473065 A, 2004.02.04
CN 105983333 A, 2016.10.05
DE 2639651 A1, 1978.03.09

审查员 邹鸿

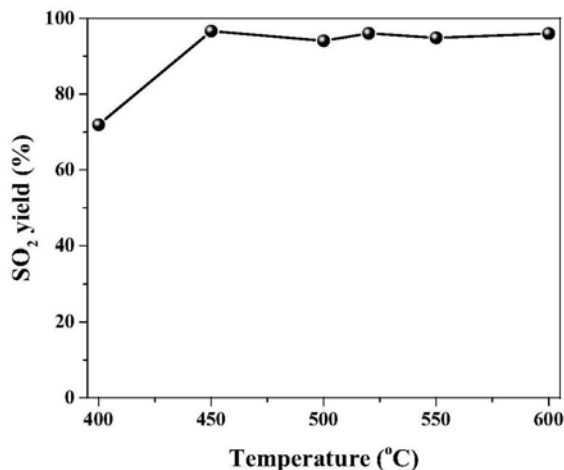
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种Claus工艺H₂S酸性气催化燃烧方法

(57) 摘要

本发明涉及一种Claus工艺H₂S酸性气催化燃烧方法,属于硫资源回收技术领域。包括如下步骤:H₂S原料气和一定比例的空气首先通过预混系统,实现气体的混合;混合气体然后通过维持在特定温度范围的六铝酸盐复合氧化物催化床层,在催化剂的作用下,H₂S按设计量被氧化为SO₂,NH₃被高效催化分解为N₂,烃类被催化氧化为CO₂;通过催化床层的净化气体进入后续工序,发生Claus反应。该方法采用催化燃烧的方法,不需点火与火焰燃烧,能有效降低燃烧温度、设备投资和运行成本,操作简单安全。



1. 一种Claus工艺H₂S酸性气催化燃烧方法,其特征在于,包括如下步骤:

首先,H₂S酸性气和空气通过预混系统,实现气体的混合;然后,混合气体通过催化床层,在催化剂的作用下,H₂S被催化氧化为SO₂,NH₃被催化氧化为N₂;CH被催化氧化为CO₂;

所述催化剂为六铝酸盐复合氧化物,化学式为A_{1-x}A'_xB_yAl_{12-y}O₁₉,其中:0<x<1,0<y<12,A和A'为Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ln系或An系离子;B为Fe、Cu、Co、Ni、Zn、Mn、Cr、Zr、Ti、V、Ir、Ru、Pd或Rh;

还包括如下步骤:通过催化床层的净化气体进入后续工序,发生Claus反应;所述催化床层的温度为450-1000℃;H₂S酸性气与空气的混合比例为:H₂S/O₂^a=1.5-3,NH₃/O₂^b=0.75-1.5,CH/O₂^c=2-4,CH以甲烷计,O₂^总=O₂^a+O₂^b+O₂^c。

一种Claus工艺H₂S酸性气催化燃烧方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种Claus工艺H₂S酸性气催化燃烧方法,属于硫资源回收技术领域。

背景技术

[0002] 目前工业上主要采用Claus工艺对含H₂S酸性气进行治理和硫资源回收。制硫炉是Claus工艺的核心装置,一方面,其不仅要严格保证燃烧后的H₂S/SO₂摩尔比等于或接近2,以保证后续Claus反应的顺利进行;另一方面,还要保证将酸性气中的杂质气体氨通过燃烧的方法使其完全氧化分解成N₂和H₂O,并且将烃、硫醇、氰等杂质完全燃烧转化成SO₂、CO₂、H₂O等。因为这些杂质气体(NH₃和HC)的存在会对Claus工艺产生极大的危害,尤其是氨。氨会和工艺气流中的各种酸性组分反应,生成铵盐,在装置的低温部位形成各种固体铵盐沉积,增加系统压降,严重时堵塞下游设备。而且,氨还会引起Claus反应相应副反应的增加,降低硫的转化率和回收率。在实际生产过程中制硫炉也存在一定的问题,主要是:(1) 为保证NH₃的分解,制硫炉的温度需维持在1200℃以上,由于反应温度较高,对于设备材质的要求苛刻,而且也存在较大的安全隐患;(2) 为保证气体的混合程度,采用的烧氨火嘴主要依靠进口,投资高;(3) 氨的燃烧需要在富氧条件下进行,而为保证燃烧后的H₂S/SO₂摩尔比等于或接近2,H₂S的燃烧需要欠氧燃烧。因此这就一方面使得炉子的配风量随两种酸气流量和组成的变化而变化,使制硫炉的配风调节更加复杂。另一方面会出现NH₃的燃烧,生成大量的NO_x,造成NO_x排放超标。同时,NO_x能促使SO₂氧化成SO₃,进一步与水反应生成硫酸,从而带来严重的腐蚀问题。

[0003] 若能提供一种方法在适宜的温度范围内将该火焰燃烧变为催化燃烧,将杂质(NH₃、HC等)高效催化氧化分解的同时,将一定量的H₂S按设计量氧化为SO₂,既能保证杂质气体的去除和Claus反应的顺利进行,也能降低反应温度,进而节省装置投资、减少运行费用和能耗。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的上述缺陷,本发明提供一种Claus工艺H₂S酸性气催化燃烧方法,能有效降低设备投资,大幅度降低操作温度,操作简单安全,可实现H₂S的催化氧化和NH₃等杂质的高效催化氧化分解去除。

[0005] 本发明是采用以下的技术方案实现的:

[0006] 一种Claus工艺H₂S酸性气催化燃烧方法,包括如下步骤:

[0007] (1) H₂S酸性气和空气通过预混系统,实现气体的混合;

[0008] (2) 混合气体通过催化床层,在催化剂的作用下,H₂S被催化氧化为SO₂,NH₃被催化氧化为N₂;CH被催化氧化为CO₂;

[0009] (3) 通过催化床层的净化气体进入后续工序,发生Claus反应。

[0010] 进一步地,所述催化剂为六铝酸盐复合氧化物,化学式为A_{1-x}A'_xB_yAl_{12-y}O₁₉,其中:0 ≤ x ≤ 1,0 ≤ y ≤ 12,A和A'为Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ln系或An系离子;B为Fe、Cu、Co、

Ni、Zn、Mn、Cr、Zr、Ti、V、Ir、Ru、Pd或Rh。

[0011] 该催化材料具有良好的热稳定性、耐硫性和耐温度波动,材料的制备方法如授权专利(公开号CN1680020A)所述;六铝酸盐复合氧化物材料能将一定量的H₂S按设计量氧化为SO₂ (H₂S/SO₂=2,或全部氧化为SO₂),同时具有良好的NH₃催化氧化性能和高的N₂选择性。NO_x的排放满足《石油化学工业污染物排放标准》GB31571-2015的排放要求。

[0012] 进一步地,该方法可耐气体浓度波动,H₂S酸性气中各组分的浓度范围为:H₂S 0-100 vol%,NH₃ 0-40vol%,烃类0-40vol%。

[0013] 进一步地,所述催化床层的温度为450-1000℃,避免低温发生H₂S选择氧化反应和过度氧化、高温增加能耗。

[0014] 进一步地,H₂S酸性气与空气的混合比例为:H₂S/O₂^a=1.5-3,NH₃/O₂^b=0.75-1.5,CH/O₂^c=2-4,CH以甲烷计,O₂^总=O₂^a+O₂^b+O₂^c。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0016] (1) 采用催化燃烧,不需要点火与火焰燃烧,对装置材质的要求较低,降低设备投资和运行成本。

[0017] (2) 反应温度大幅降低,为450-1000℃,操作简单安全。

[0018] (3) 采用的六铝酸盐复合氧化物催化剂可实现NH₃的高效催化氧化分解和HC的催化氧化,避免NO_x的产生。

[0019] (4) 该方法解决了H₂S热燃烧需欠氧和NH₃氧化分解需富氧的矛盾,可耐空气波动。

附图说明

[0020] 图1为不同元素取代的六铝酸盐复合氧化物(LaB_yAl_{12-y}O₁₉,B=Mn、Fe、Cu、Co、Zn、Ni)上NH₃选择催化氧化的转化率曲线;

[0021] 图2为不同元素取代的六铝酸盐复合氧化物(LaB_yAl_{12-y}O₁₉,B=Mn、Fe、Cu、Co、Zn、Ni)上NH₃选择催化氧化过程中N₂选择性曲线;

[0022] 图3为LaCuAl₁₁O₁₉催化材料上CH₄催化氧化反应的转化率曲线;

[0023] 图4为LaCuAl₁₁O₁₉催化材料上H₂S催化氧化反应的转化率曲线;

[0024] 图5为LaCuAl₁₁O₁₉催化材料上H₂S催化氧化反应的SO₂产率曲线。

具体实施方式

[0025] 为了使本发明目的、技术方案更加清楚明白,下面通过实施例,对本发明作进一步详细说明。

[0026] 实施例一:

[0027] 不同元素取代的六铝酸盐复合氧化物(LaB_yAl_{12-y}O₁₉,B=Mn、Fe、Cu、Co、Zn、Ni)催化材料上NH₃的选择催化氧化反应的活性测试。

[0028] 六铝酸盐复合氧化物催化材料的制备方法如专利CN1680020A所述。使用固定床反应装置进行NH₃选择性催化氧化反应的活性测试,将质量为0.3g,粒径为40-60目的LaB_yAl_{12-y}O₁₉催化剂放入固定床反应管中。使用质量流量计控制反应气的流量,其中NH₃的浓度为10000ppm;O₂/NH₃=0.75;空速为24000h⁻¹。反应后的气体成分及浓度使用MultiGas™2030 红外连续气体分析仪来进行检测。在该反应中催化剂活性通过NH₃的转化

率及N₂选择性来表示。其中：

[0029] NH_3 的转化率 = (进口气中 NH_3 气体的浓度 - 出口气中剩余 NH_3 气体的浓度) / 进口气中 NH_3 气体的浓度 * 100%

[0030] N_2 选择性 = N_2 的生成浓度 * 2 / (进口气中 NH_3 气体的浓度 - 出口气中剩余 NH_3 气体的浓度) * 100%

[0031] 图1为不同元素取代的六铝酸盐复合氧化物 ($\text{LaB}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19}$, B=Mn、Fe、Cu、Co、Zn、Ni) 上 NH_3 选择催化氧化的转化率曲线, 图2为不同元素取代的六铝酸盐复合氧化物 ($\text{LaB}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19}$, B=Mn、Fe、Cu、Co、Zn、Ni) 上 NH_3 选择催化氧化过程中 N_2 选择性曲线; 活性测试表明, $\text{LaCuAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂表现出了最好的 NH_3 催化活性, 可在500℃获得100%的 NH_3 转化率, 且在整个温度区间维持90%以上的 N_2 选择性。

[0032] 实施例二:

[0033] $\text{LaCuAl}_{11}\text{O}_{19}$ 六铝酸盐催化材料上烃类(CH_4 计)的催化氧化反应的活性测试。

[0034] 使用实验室固定床反应装置进行 CH_4 的催化氧化反应的活性测试, 将质量为0.5g, 粒径为20-40目的 $\text{LaCuAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂放入固定床反应管中。使用质量流量计控制反应气的流量, 其中 CH_4 的浓度为10000ppm; $\text{O}_2/\text{CH}_4=2$; 空速为24000 h^{-1} 。反应前后的气体成分及浓度使用气相色谱来进行检测。在该反应中催化剂活性通过 CH_4 的转化率来表示。其中:

[0035] CH_4 的转化率 = (进口气中 CH_4 气体的浓度 - 出口气中剩余 CH_4 气体的浓度) / 进口气中 CH_4 气体的浓度 * 100%

[0036] 图3为 $\text{LaCuAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化材料上 CH_4 催化氧化反应的转化率曲线, 活性测试表明, $\text{LaCuAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂可在800℃实现 CH_4 的100%转化。

[0037] 实施例三:

[0038] $\text{LaCuAl}_{11}\text{O}_{19}$ 六铝酸盐催化材料上 H_2S 、 NH_3 和 CH_4 混合气的催化氧化反应的活性测试。

[0039] 使用固定床反应装置进行 H_2S 、 NH_3 和 CH_4 混合气的催化氧化反应的活性测试, 将质量为0.3g, 粒径为40-60目的 $\text{LaCuAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂放入固定床反应管中。使用质量流量计控制反应气的流量, 其中 H_2S 、 NH_3 和 CH_4 的浓度均为10000ppm; 按计量比通入氧气; 空速为24000 h^{-1} 。在该反应中催化剂活性通过 H_2S 的转化率及 SO_2 生成量来表示。其中:

[0040] H_2S 的转化率 = (进口气中 H_2S 气体的浓度 - 出口气中剩余 H_2S 气体的浓度) / 进口气中 H_2S 气体的浓度 * 100%

[0041] SO_2 的产率 = 出口气中 SO_2 生成量 / (进口气中 H_2S 气体的浓度 - 出口气中剩余 H_2S 气体的浓度) * 100%

[0042] 图4为 $\text{LaCuAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化材料上 H_2S 催化氧化反应的转化率曲线, 图5为 $\text{LaCuAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化材料上 H_2S 催化氧化反应的 SO_2 产率曲线; 活性测试表明, 在混合气氛条件下, $\text{LaCuAl}_{11}\text{O}_{19}$ 催化剂上 NH_3 的转化率、 N_2 的产率和 CH_4 的转化率表现出了和其单组份时相同的规律和活性数据。 H_2S 可在450℃时实现100%的转化和90%以上的 SO_2 产率。

[0043] 实施例四:

[0044] 参与Claus工艺制硫磺的 H_2S 酸性气催化燃烧方法, 包括如下步骤:

[0045] (1) H_2S 酸性气和一定比例的空气通过预混系统, 实现气体的混合; 酸性气组分及浓度 (体积比) 为 H_2S 20vol%, NH_3 10vol%, CH_4 1vol% (以甲烷计), $(\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3 + \text{CH}_4) / \text{O}_2 = 31 /$

19.5。

[0046] (2) 混合气体通过维持在450-1000℃的六铝酸盐基催化床层,在催化剂的作用下,H₂S 按设计量被氧化为SO₂,保证出口H₂S/SO₂为2,NH₃被高效催化氧化分解为N₂,烃类被催化氧化为CO₂;

[0047] (3) 通过催化床层的净化气体进入后续工序,发生Claus反应。

[0048] 主要反应方程式如下:

[0049] (1) $H_2S/S_x/COS/CS_2\cdots\cdots+O_2\rightarrow SO_2$

[0050] (2) $NH_3+O_2\rightarrow N_2+H_2O$

[0051] (3) $HC+O_2\rightarrow CO_2+H_2O$

[0052] 实施例五:

[0053] 参与Claus工艺制硫磺的H₂S酸性气催化燃烧方法,包括如下步骤:

[0054] (1) 1/3的H₂S酸性气和一定比例的空气通过预混系统,实现气体的混合;酸性气组分及浓度(体积比)为H₂S 20vol%,NH₃ 10vol%,CH 1vol%(以甲烷计),(H₂S+NH₃+CH) /O₂ =31/39.5。

[0055] (2) 混合气体通过维持在450-1000℃的六铝酸盐基催化床层,在催化剂的作用下,H₂S 被全部氧化为SO₂,NH₃被高效催化氧化分解为N₂,烃类被催化氧化为CO₂;

[0056] (3) 生成的SO₂气体和剩余的2/3的H₂S酸性气进入后续工序发生Claus反应。

[0057] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不以本发明为限制,凡在本发明的精神和原则之内所作的均等修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的专利涵盖范围内。

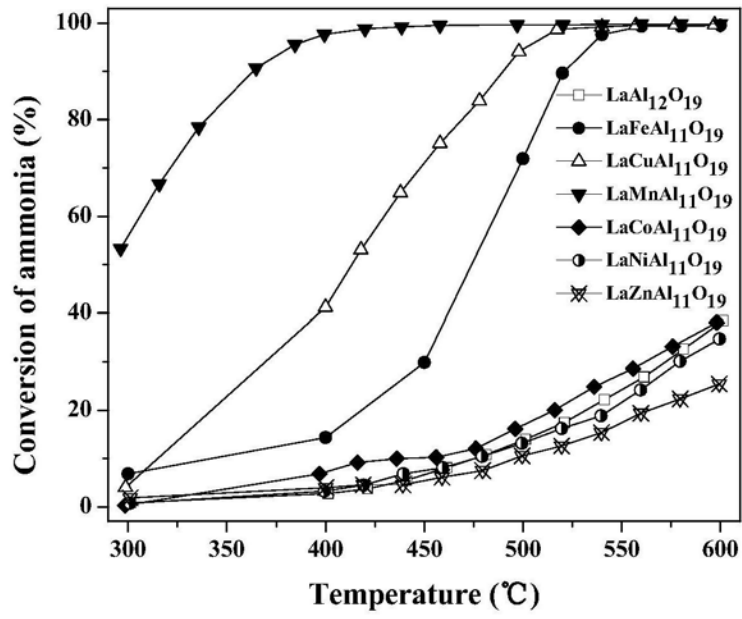


图1

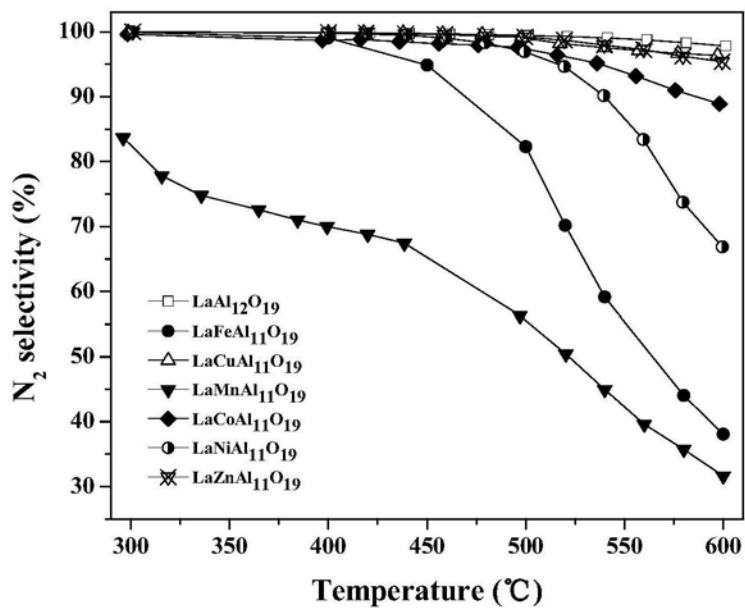


图2

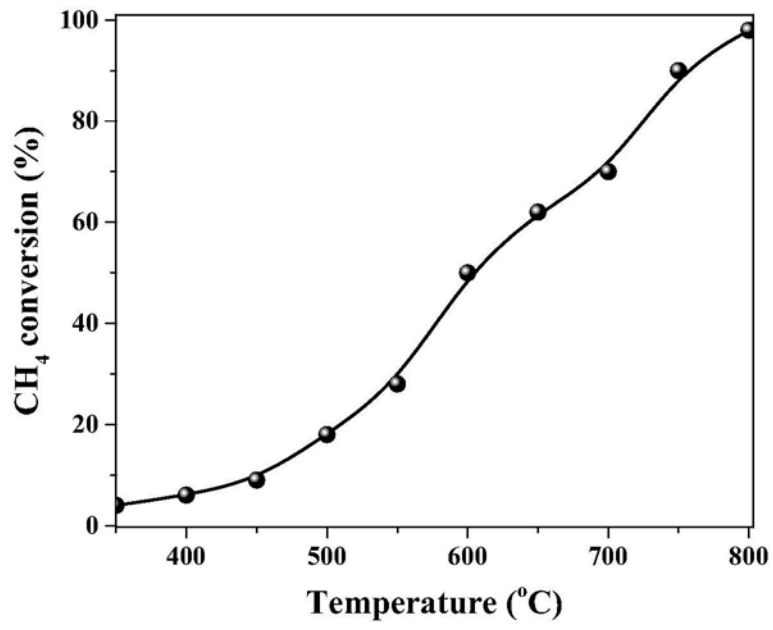


图3

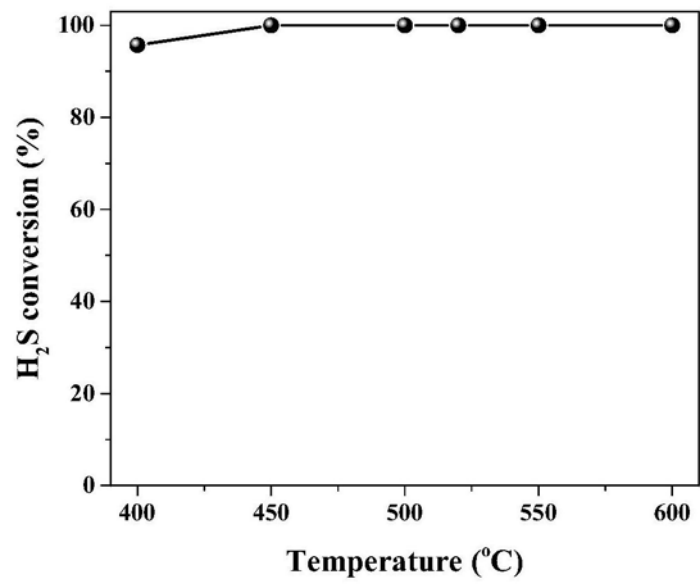


图4

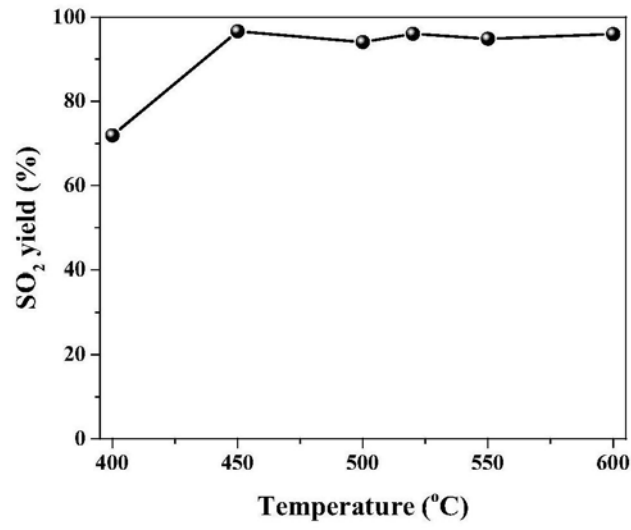


图5