



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101693164 A

(43) 申请公布日 2010.04.14

(21) 申请号 200910210198.5

(22) 申请日 2009.10.30

(71) 申请人 邵志辉

地址 214200 江苏省宜兴市环科园绿园路 48 号

(72) 发明人 邵志辉

(51) Int. Cl.

B01D 53/48 (2006.01)

B01D 53/76 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

C01B 17/04 (2006.01)

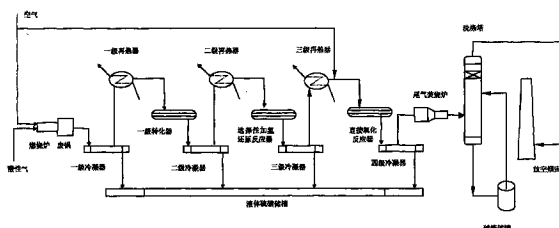
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种从克劳斯反应尾气中获得高纯硫的方法

(57) 摘要

本发明一种从克劳斯反应尾气中获得高纯硫的方法,属于环境保护技术领域,该方法包括以下步骤:(1)克劳斯尾气预热至 160℃~300℃;(2)预热后的气体进入装填有选择性还原催化剂的还原反应炉内进行还原反应;(3)反应后的过程气通过冷凝器析出液硫;(4)过程气重新配氧预热后在直接氧化反应器内进行直接氧化反应;(5)反应器出口气体经硫冷凝器、分离器析出液硫,尾气经焚烧后用碱性溶液冷却、洗涤后排空。本发明解决了传统的尾气加氢反应器不生成硫磺的缺点,提高了装置的单程总硫回收效率;并且具有节约能源、减少 H₂ 消耗量、减小吸收塔的体积,减少了设备的设置、降低制造成本,降低了整套装置的操作负荷的优点。



1. 一种从克劳斯反应尾气中获得高纯硫的方法,其包括以下步骤:
 - (1)、克劳斯尾气经预热至 $160^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$;
 - (2)、预热后的气体进入还原反应炉内进行还原反应,所述还原反应炉内装填有只对克劳斯尾气中 SO_2 的还原起推动作用的选择性还原催化剂,炉内主要反应为 $2\text{H}_2 + \text{SO}_2 = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$;
 - (3)、反应后的过程气通过冷凝器析出液硫 ;
 - (4)、从冷凝器中出来的过程气经重新配氧、预热后在装填有钛基催化剂的直接氧化反应器内进行直接氧化反应 ;
 - (5)、从直接氧化反应器出来气体经硫冷凝器、分离器析出液硫,尾气经焚烧后用碱性溶液冷却、洗涤后排空。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中的克劳斯尾气预热至 $180^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中的克劳斯尾气预热是通过中压蒸汽预热。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述步骤 (3) 中的过程气中的硫化氢和二氧化硫比值远远大于 2。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述步骤 (4) 中进行直接氧化反应时所采用的直接氧化反应器是绝热 - 等温一体反应器。
6. 根据权利要求 1 或 5 所述的方法,其特征在于:当所述步骤 (4) 中过程气中所含的硫化氢浓度在 1.2% 以下时,进行直接氧化反应所采用的直接氧化反应器是绝热反应器。

一种从克劳斯反应尾气中获得高纯硫的方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境保护技术领域,具体涉及从克劳斯尾气中获得高纯硫的方法。

背景技术

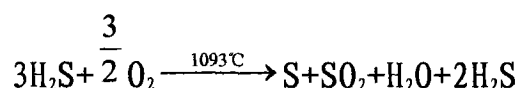
[0002] 原油或煤中的硫化物在加工过程中转化为 H_2S , 而 H_2S 是剧毒物质, 对人体和环境有极大的毒害作用, 必须进行无害化处理, 相应采用的最合适的工艺就是硫磺回收工艺。炼油厂的酸性气主要来源于催化干气脱硫、焦化干气脱硫、污水气体气提塔气、加氢精制装置脱硫等装置。

[0003] 炼油厂的酸性气的主要加工流程是: 原油中的硫 \rightarrow 石油加工 (常减压) \rightarrow 汽油 \ 煤油 \ 柴油 \rightarrow 加氢精制 $\rightarrow H_2S \rightarrow$ 硫磺回收 \rightarrow 硫磺;

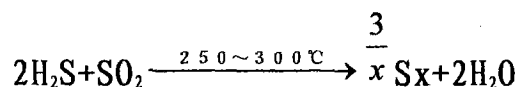
[0004] 在以煤为原料的化工厂中, 酸性气的加工流程主要是: 煤 \rightarrow 煤化工 \rightarrow 脱硫 $\rightarrow H_2S \rightarrow$ 硫磺回收 \rightarrow 硫磺;

[0005] 工业普遍采用改良克劳斯工艺处理炼油厂、化工厂等产生的含有 H_2S 的酸性气, 回收硫磺并保护环境, 其基本原理如下:

[0006]

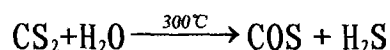


[0007]

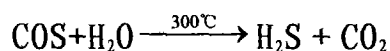


[0008] 由于酸性气中烃类的存在, 在燃烧炉的高温条件下, 不可避免的会有少量的有机硫化物 CS_2 和 COS 生成, 因此在催化反应器必须通过有机硫水解反应将其除去:

[0009]



[0010]



[0011] 克劳斯反应的基本工艺类型有三种: 直流法、分流法及硫循环法: 直流法是酸性气全部通过燃烧炉及废热锅炉, 在燃烧炉中生成大量的硫磺; 分流法是只有三分之一的酸性气通过燃烧炉燃烧成 SO_2 , 与其余部分在转化器前混合进入转化器, 炉中生成的硫磺很少; 硫循环法是酸性气不通过燃烧炉, 而硫磺在炉中燃烧生成 SO_2 并在第一转化器前与含有 H_2S 的酸性气混合进行反应。

[0012] 世界对清洁燃料的需求及来自日益严格的环保法规的压力对硫磺回收装置的总硫回收率提出了越来越高的要求, 一方面, 由于炼油厂加工能力的增加副产的 H_2S 越来越多, 而政府部门要求的装置排放量越来越低, 这就要求增加硫磺回收装置处理能力的同时提高装置的总硫回收率以满足双重要求。

[0013] 国家环境保护局制定了更加严格的大气污染物综合排放标准 (GB16297-1996) 并

规定从 1997 年 1 月 1 日开始强制性实施。GB16297 对 SO₂ 排放作了严格规定,新污染源 SO₂ ≤ 960mg/m³(336ppmv),现有污染源 SO₂ ≤ 1200mg/m³(420ppmv),并对硫化物排放量也作了规定。按此标准,要求炼油厂和化工厂硫磺回收总硫回收率要达到 99.7 ~ 99.9%。克劳斯硫磺回收装置只有采用还原吸收尾气处理工艺才能达到上述环保标准的要求。

[0014] 传统的克劳斯工艺主要包括酸性气燃烧炉、废热锅炉、两个或三个催化反应器及冷凝器、捕集器等设备组成。一般第二反应器后总硫转化率可以达到 94 ~ 97%。相应采用的催化剂主要有活性氧化铝性催化剂、助剂型氧化铝催化剂、以及二氧化钛催化剂等。

[0015] 为了满足更高的环保要求,必须对克劳斯装置排出的尾气作进一步的净化处理,过去采用的工艺主要有低温克劳斯工艺、超级克劳斯工艺、尾气加氢还原工艺等。在这些工艺中,只有尾气加氢还原工艺可以满足最严格的环保标准,总硫回收率可以达到 99.8% 以上,其工艺流程图见图 1,尾气加氢还原工艺的主要原理是采用氢气将硫磺回收装置尾气中的非 H₂S 的含硫化合物如 SO₂/COS/CS₂/S 等全部加氢为 H₂S,然后通过 MDEA 将 H₂S 吸收并解吸后返回到硫磺回收装置的酸性气燃烧炉进行进一步的硫磺回收。从吸收塔顶部排出的尾气仅含有微量的硫化物,通过焚烧炉高温焚烧后排入大气。烟气中 SO₂ 的排放量小于 960mg/m³,满足 GB16297-1996 的排放要求。

[0016] 尾气加氢还原反应器采用的是普通的 CoO/MoO/Al₂O₃ 加氢催化剂,入口温度为 280 ~ 300℃,反应器床层温度一般为 300 ~ 330℃。

[0017] 由上所述可知,传统的加氢还原指的是将克劳斯反应尾气中的所有硫化物均还原成硫化氢,然后再通过各种渠道进行处理,而将所有硫化物转化成硫化氢,所需温度 300 度以上,中压蒸汽无法满足,需要外设加热炉;另外消耗的氢源也比较大,燃烧段裂解产生的氢气无法满足,需外加氢源。

发明内容

[0018] 本发明的目的是为了解决传统克劳斯反应中存在的上述问题,提供了在中压蒸汽条件下,无需外加氢源,就能将克劳斯尾气中的二氧化硫还原生成硫磺和水的一种获得高纯硫的方法。

[0019] 本发明的技术方案如下:

[0020] 一种从克劳斯反应尾气中获得高纯硫的方法,其包括以下步骤:

[0021] (1)、克劳斯尾气经预热至 160℃ ~ 300℃;

[0022] (2)、预热后的气体进入还原反应炉内进行还原反应,所述还原反应炉内装填有只对克劳斯尾气中 SO₂ 的还原起推动作用的选择性还原催化剂,炉内主要反应为 $2H_2+SO_2 = S+2H_2O$; ;其中所述选择性还原催化剂具有只对克劳斯尾气中 SO₂ 的还原起推动作用,而对尾气中的其他硫化物无推动作用的特性,该选择性还原催化剂可以从市场上购买也可以使用申请号为 200810237813.7、名称为“一种高效选择性还原催化剂”专利申请中的催化剂;

[0023] (3)、反应后的过程气通过冷凝器析出液硫;

[0024] (4)、从冷凝器中出来的过程气经重新配氧、预热后在装填有钛基催化剂的直接氧化反应器内进行直接氧化反应,在反应器内的主要反应为 $2H_2S+O_2 = 2S+2H_2O$ 和 $2H_2S+SO_2 = 3S+2H_2O$,在本步骤中所述的配氧是指检测过程气中的硫化氢含量,然后按照上述化学反应式中硫化氢与氧气的比值将硫化氢与氧气混合,这里的氧气可以是纯氧、富氧或者是空气,

本步骤中的预热是指预热至 200℃～220℃；

[0025] (5)、从直接氧化反应器出来气体经硫冷凝器、分离器析出液硫，尾气经焚烧后用碱性溶液冷却、洗涤后排空。

[0026] 上述技术方案中所述的方法，其中所述步骤(1)中的克劳斯尾气预热至 180℃～200℃。

[0027] 上述技术方案中所述的方法，其中所述步骤(1)中的克劳斯尾气预热是通过中压蒸汽预热，也可以选择在线加热炉、热掺合等方式进行加热。

[0028] 上述技术方案中所述的方法，其中所述步骤(2)中的过程气中的硫化氢和二氧化硫比值远远大于 2，即过程气中二氧化硫的量无限接近于 0。

[0029] 上述技术方案中所述的方法，其中所述步骤(4)中进行直接氧化反应时所采用的直接氧化反应器是装填有钛基催化剂的绝热-等温一体反应器。

[0030] 上述技术方案中所述的方法，其中当所述步骤(4)中过程气中所含的硫化氢浓度在 1.2% 以下时，进行直接氧化反应时所采用的直接氧化反应器是装填有钛基催化剂的绝热反应器。

[0031] 由于采用了上述的技术方案，本发明具有以下有益效果：

[0032] 1、本发明中的还原反应是在选择性还原催化剂的作用下进行反应的，该催化剂只对克劳斯尾气中二氧化硫的还原起推动作用，而对其他硫化物无推动作用，还原剂为燃烧段裂解产生的氢气，无需外加氢源，主要反应为氢气和二氧化硫反应生成硫磺和水；而传统的加氢还原指的是将尾气中的所有硫化物均还原成硫化氢，然后再通过各种渠道进行处理，而将所有硫化物转化成硫化氢消耗的氢源也比较大，需外加氢源因此在本发明处理克劳斯尾气的过程中无需令设加氢的设备和工艺，从而减少了工艺设计和工艺步骤，以及减少了设备的附加设备量，从而减少了成本；

[0033] 2、本发明的还原反应是克劳斯尾气预热至 160℃～300℃温度下，优选 180℃～200℃温度下进行的反应，可以用中压蒸汽进行预热，不需要再使用加热炉；而传统的加氢还原反应如果要将所有硫化物转化成硫化氢，所需温度 300 度以上，中压蒸汽无法满足，因此必须外设加热炉，而且本发明的温度范围跨度大，因此本发明的技术方案可采用多种预热方式进行预热，避免了单一预热方式可能会产生的不良后果；

[0034] 3、在本发明的技术方案中采用了选择性还原催化剂的催化作用，使得反应炉内的主反应为 $2\text{H}_2 + \text{SO}_2 = \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，即直接用选择性还原催化剂将 SO_2 还原为 S，解决了传统的尾气加氢反应器不生成硫磺的缺点，提高了装置的单程总硫回收效率；

[0035] 4、采用专门的选择性还原催化剂，加氢还原反应器的操作温度更低，实际操作温度为 160℃～400℃，加氢反应器入口温度可以控制在 160℃～200℃，因此只需要通过换热就完全可以达到反应器入口温度的要求，不需要再使用加热炉，大大节约了能源；

[0036] 5、由于选择性尾气加氢反应器只对 SO_2 进行加氢反应，可以至少减少 30% H_2 的消耗量；

[0037] 6、由于尾气中的 SO_2 在加氢还原反应器中转化为 S 并收集到液硫储槽中，因此，尾气吸收塔的负荷可以降低 30% 以上；

[0038] 7、由于尾气吸收塔负荷降低，相应的减小了吸收塔的体积，与传统的尾气加氢还原工艺相比，减少了设备的设置、工艺过程简单、降低了制造成本；

[0039] 8、由于单程总硫回收率提高,相当于降低了整套装置的操作负荷。

附图说明:

[0040] 图 1 为传统的克劳斯反应尾气加氢还原工艺流程图;

[0041] 图 2 为本发明的克劳斯反应尾气还原工艺流程图。

具体实施方式:

[0042] 为使本发明的技术方案便于理解,以下结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。

实施例 1:

[0044] 一种从克劳斯反应尾气中获得高纯硫的方法,其包括以下步骤:

[0045] (1)、克劳斯尾气通过热交换预热至 180℃~200℃;

[0046] (2)、预热后的气体进入装填有选择性还原催化剂的还原反应炉内进行主要反应为 $2\text{H}_2+\text{SO}_2=\text{S}+2\text{H}_2\text{O}$ 的还原反应,其中选择性还原催化剂为从山东迅达化工集团有限公司的规格为 A999 的硫磺回收催化剂;

[0047] (3)、反应后的过程气通过冷凝器析出液硫;

[0048] (4)、从冷凝器中出来的过程气经重新配氧、预热后进入装填有钛基催化剂的绝热-等温一体反应器进行直接氧化反应;

[0049] (5)、从反应器出来气体经硫冷凝器、分离器析出液硫,尾气经焚烧后用碱性溶液冷却、洗涤后排空。

实施例 2:

[0051] 本实施例的操作过程与实施例 1 相同,其区别在于:在步骤(4)中当过程气中的硫化氢浓度在 1.2% 以下,氧化反应是在装填有钛基催化剂的绝热反应器内进行。

实施例 3:

[0053] 本实施例的操作过程与实施例 1 相同,其区别在于:在步骤(4)中当过程气中的硫化氢浓度在 1% 以下,氧化反应是在装填有钛基催化剂的绝热反应器内进行。

[0054] 以上所述,仅为本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何形式上和实质上的限制,凡熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用以上所揭示的技术内容,而做出的些许更动、修饰与演变的等同变化,均为本发明的等效实施例;同时,凡依据本发明的实质技术对以上实施例所作的任何等同变化的更动、修饰与演变,均仍属于本发明的技术方案的范围。

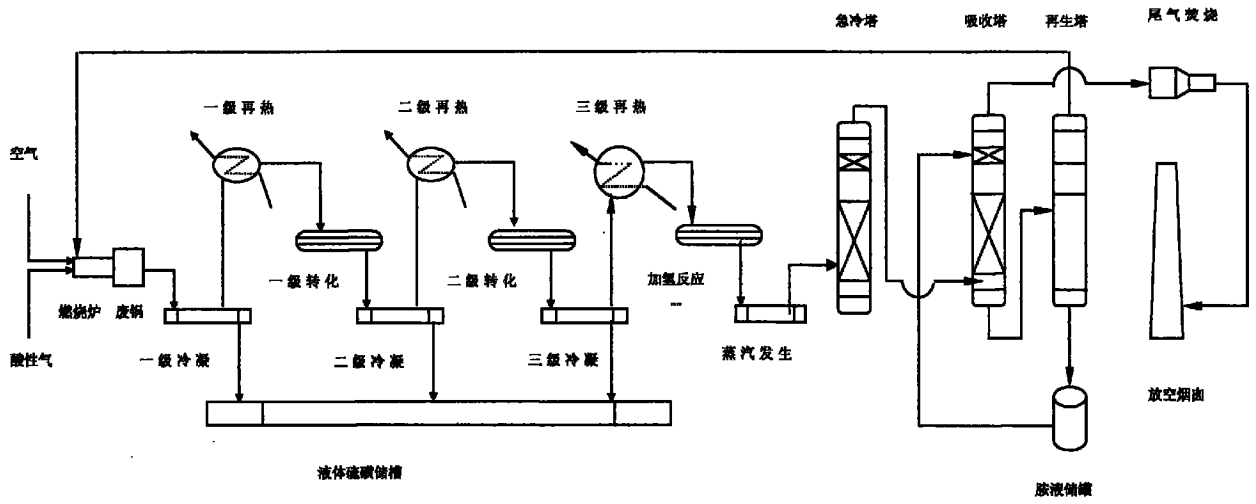


图 1

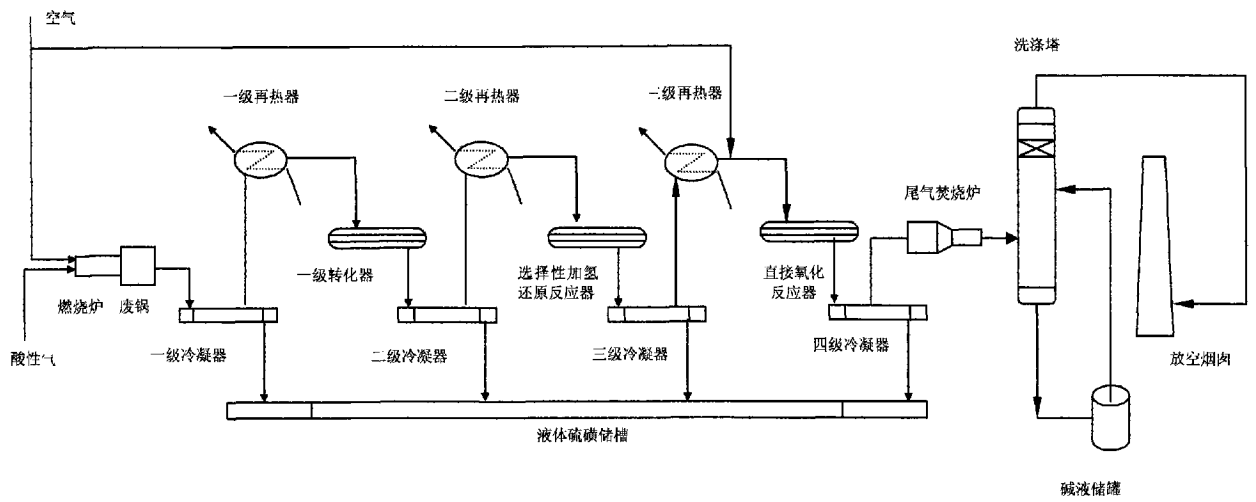


图 2