



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103950900 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201410186024. 0

审查员 程维高

(22) 申请日 2014. 05. 04

(73) 专利权人 田晓良

地址 116000 辽宁省大连市西岗区唐山街
34 号

(72) 发明人 田晓良

(74) 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 翁若莹 柏子霖

(51) Int. Cl.

C01B 17/04(2006. 01)

B01D 53/75(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 202754802 U, 2013. 02. 27,

CN 101693164 A, 2010. 04. 14,

CN 201832555 U, 2011. 05. 18,

US 5676921 A, 1997. 10. 14,

CN 103495333 A, 2014. 01. 08,

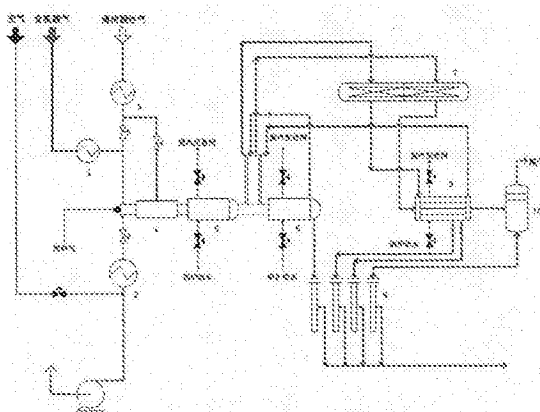
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种克劳斯加 HOV 尾气处理的硫磺回收工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种克劳斯加 HOV 尾气处理的硫磺回收工艺,其是一种低能耗、高尾气净化率的硫磺回收工艺:包括二级克劳斯反应、中温掺和,克劳斯尾气加氢还原-空气直接氧化。硫回收率达 99.7% 以上,氧化尾气经湿法洗涤净化后排大气,尾气中 SO₂ 浓度低于 50mg/Nm³-dry,洗涤部分外排污水达到直排标准,装置能耗为负值,约 -100kgE0/t 硫~ -300kgE0/t 硫。



1. 一种克劳斯加 HOV 尾气处理的硫磺回收工艺, 步骤为:

第一步、按照常规克劳斯工艺流程对含氨酸性废气进行处理, 反应生成的尾气进入第二步的加氢 - 直接氧化部分处理, 其特征在于:

在所述第一步的克劳斯工艺流程中采用中温掺合工艺, 具体为:

原料酸性废气经过制硫燃烧炉及废热锅炉后, 由废热锅炉出口约 800℃ 的过程气中的大部分进入一级冷凝冷却器被冷却到 160℃, 在制硫燃烧炉中生成的单质硫被冷凝冷却后与过程气分离, 分离单质硫后的过程气送入两级克劳斯反应器, 同时, 废热锅炉出口产生的约 800℃ 过程气中的剩余部分从废热锅炉的出口分为两股, 经掺合阀加热两级克劳斯反应器入口的气体, 达到两级克劳斯反应器要求的入口温度, 过程气通过两级克劳斯反应、三级冷凝冷却器后分离出单质硫;

第二步、加氢 - 直接氧化部分: 经过克劳斯工艺流程生成的尾气被加热后送至加氢反应器, 在加氢反应器内送入氢气, 根据 $\text{SO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, 尾气中的 SO_2 被还原为 H_2S , 从加氢反应器出来的过程气经冷却后进入直接氧化反应器, 在直接氧化反应器内同步通入空气, 通过 $\text{H}_2\text{S} + 1/2\text{O}_2 = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 反应, 95% 以上 H_2S 生成单质硫, 其余 H_2S 通过 $\text{H}_2\text{S} + 3/2\text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反应生成 SO_2 , 从直接氧化反应器出来的含有微量 H_2S 和 SO_2 的过程气经过冷却后进入第三步的湿法洗涤部分;

在所述第二步中, 从加氢反应器出来的过程气经冷却至 150℃ ~ 180℃ 后进入直接氧化反应器;

第三步、湿法洗涤部分: 含有微量 H_2S 和 SO_2 的过程气进入文丘里混合器后与同步流入的自洗涤塔泵出的循环碱液充分混合, 将过程气中的 H_2S 和 SO_2 吸收到液相中, 过程气出文丘里混合器后进入洗涤塔, 经洗涤塔内填料分液净化后, 生成的净化尾气直排大气, 洗涤塔同时收集吸收了 H_2S 和 SO_2 的碱液作为循环碱液, 大部分循环碱液泵回文丘里混合器, 剩余部分循环回位于洗涤塔底部的喷射曝气器, 与风机来的空气混合, 以降低循环碱液的 COD。

2. 如权利要求 1 所述的一种克劳斯加 HOV 尾气处理的硫磺回收工艺, 其特征在于, 在所述第二步中, 经过克劳斯工艺流程生成的尾气被加热至 200℃ ~ 240℃ 后送至加氢反应器。

一种克劳斯加 HOV 尾气处理的硫磺回收工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种两级克劳斯加 HOV 尾气处理的硫磺回收工艺,用于硫磺回收装置设计,属于硫磺回收及废气净化领域。

背景技术

[0002] 传统的克劳斯工艺主要包括制硫反应炉、废热锅炉、两级克劳斯反应器及冷凝冷却器、捕集器等设备组成,一般两级克劳斯反应总硫转化率可以达到 94 ~ 96%。为达到环保标准,必须对克劳斯尾气进行进一步的净化处理。目前采用的主流工艺为尾气加氢还原工艺,总硫回收率可以达到 99.5% ~ 99.8%。该工艺是采用氢气将克劳斯尾气中的非 H₂S 的含硫化合物如 SO₂/COS/S 等全部加氢为 H₂S,然后通过甲基二乙醇胺 (MDEA) 将 H₂S 吸收并通过加热解吸后循环回到硫磺回收装置。从吸收塔顶部排出的尾气仅含有少量的硫化物,通过焚烧炉高温焚烧后排入大气。

[0003] 按照现行的《大气污染物综合排放标准》,硫磺回收装置尾气中 SO₂的排放浓度小于 960mg/m³,而即将实施的《石油炼制工业污染物排放标准》(征求意见稿)规定:硫磺回收装置尾气中 SO₂的排放浓度小于 400mg/m³,特别限制区尾气排放浓度小于 300mg/m³,这是尾气加氢还原工艺难以达到的,另外该工艺需要加氢、胺吸收、富胺液解吸、尾气焚烧等操作过程,消耗 H₂、MDEA 胺液、蒸汽以及燃料气,操作费用高,能耗高。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种低能耗,高尾气净化率,能够长周期稳定操作运行的硫磺回收工艺。

[0005] 为了达到上述目的,本发明的技术方案是提供了一种克劳斯加 HOV 尾气处理的硫磺回收工艺,步骤为:

[0006] 第一步、按照常规克劳斯工艺流程对原料酸性废气进行处理,反应生成的尾气进入第二步的加氢-直接氧化部分处理,其特征在于:

[0007] 第二步、加氢-直接氧化部分:经过克劳斯工艺流程生成的尾气被加热后送至加氢反应器,在加氢反应器内送入氢气,根据 $SO_2+3H_2=H_2S+2H_2O$,尾气中的 SO₂被还原为 H₂S,从加氢反应器出来的过程气经冷却后进入直接氧化反应器,在直接氧化反应器内同步通入空气,通过 $H_2S+1/2O_2=S+H_2O$ 反应,95%以上 H₂S 生成单质硫,其余 H₂S 通过 $H_2S+3/2O_2=SO_2+H_2O$ 反应生成 SO₂,从直接氧化反应器出来的含有微量 H₂S 和 SO₂的过程气经过冷却后进入第三步的湿法洗涤部分;

[0008] 第三步、湿法洗涤部分:含有微量 H₂S 和 SO₂的过程气进入文丘里混合器后与同步通入的自洗涤塔泵出的循环碱液充分混合,将过程气中的 H₂S 和 SO₂吸收到液相中,过程气出文丘里混合器后进入洗涤塔,经洗涤塔内填料分液净化后,生成的净化尾气直排大气,洗涤塔同时收集吸收了 H₂S 和 SO₂的碱液作为循环碱液,大部分循环碱液泵回文丘里混合器,剩余部分循环回位于洗涤塔底部的喷射曝气器,与风机来的空气混合,以降低循环碱液的

COD。

[0009] 优选地,在所述第一步的克劳斯工艺流程中采用中温掺合工艺,具体为:

[0010] 原料酸性废气经过制硫燃烧炉及废热锅炉后,由废热锅炉出口约 800℃的过程气中的大部分进入一级冷凝冷却器被冷却到 160℃,在制硫燃烧炉中生成的单质硫被冷凝冷却后与过程气分离,分离单质硫后的过程气送入两级克劳斯反应器,同时,废热锅炉出口产生的约 800℃过程气中的剩余部分从废热锅炉的出口分为两股,经掺合阀加热两级克劳斯反应器入口的气体,达到两级克劳斯反应器要求的入口温度,过程气通过两级克劳斯反应、三级冷凝冷却器后分离出单质硫。

[0011] 优选地,在所述第二步中,经过克劳斯工艺流程生成的尾气被加热至 200℃~240℃后送至加氢反应器。

[0012] 优选地,在所述第二步中,从加氢反应器出来的过程气经冷却至 150℃~180℃后进入直接氧化反应器。

[0013] 与传统的其它硫磺回收技术相比,本发明提供的两级克劳斯+HOV 尾气处理的硫磺回收工艺具有如下创新点:

[0014] 1) 克劳斯部分采用中温掺合工艺,保证掺合阀的工作寿命;

[0015] 2) HOV(Tail Gas Hydrogenation+Direct Oxidation+High Energy Venturi Scrubbing,尾气加氢-直接氧化-湿法洗涤) 尾气处理部分采用尾气先加氢,然后直接氧化,累计硫收率达到 99.7%以上;该技术成熟简单,低能耗,保证长周期稳定运行;工艺过程无胺液循环、无含硫污水排放、无尾气焚烧等。

[0016] 3) HOV 尾气处理部分的尾气最终采用湿法洗涤技术,将尾气中的污染物控制在如下指标: $SO_2 < 50\text{mg}/\text{Nm}^3\text{-dry}$; $H_2S + COS < 5\text{mg}/\text{Nm}^3\text{-dry}$,符合国内外最严格的环保排放标准;湿法洗涤部分流程简单,洗涤塔内集 SO_2 吸收、分液、亚硫酸盐氧化于一体,含盐污水 COD 等指标符合直排标准。

附图说明

[0017] 图 1 为两级克劳斯部分工艺流程图;

[0018] 图 2 为尾气加氢-直接氧化部分工艺流程图;

[0019] 图 3 为尾气湿法洗涤部分工艺流程图。

具体实施方式

[0020] 为使本发明更明显易懂,兹以优选实施例,并配合附图作详细说明如下。

[0021] 本发明提供了一种克劳斯加 HOV 尾气处理的硫磺回收工艺,其步骤为:

[0022] 第一步、两级克劳斯部分:结合图 1,与常规的克劳斯工艺类似,含有 H_2S 的含氮酸性废气、化学计量的空气或富氧空气及清洁酸性气体分别经过含氮酸性废气加热器、空气加热器及清洁酸性气体加热后再混合后进入制硫燃烧炉 4 进行燃烧。在制硫燃烧炉 4 内,含有 H_2S 的含氮酸性废气中的氮、烃类等被完全分解,约 30%的 H_2S 转化为 SO_2 ,生成的 SO_2 继续与其余的 H_2S 通过高温克劳斯反应生成单质硫,制硫燃烧炉 4 产生的含有单质硫、 H_2S 、 SO_2 等组分的过程气进入废热锅炉 5 后冷却到约 800℃,废热锅炉 5 同时产生 4.0Mpa 蒸汽,大部分过程气从废热锅炉 5 出口进入一级冷凝冷却器 6 被冷却到 160℃,另外一部分过程气

从废热锅炉 5 出口分为两股,经掺合阀加热两级克劳斯反应器 7 入口气体。在制硫燃烧炉 4 中生成的单质硫被冷凝冷却后与过程气分离进入经由硫封罐 8 后进入液硫储罐。单质硫被分离后的过程气经过两级克劳斯反应器 7 及二级冷凝冷却器 9,通过克劳斯反应,生成单质硫,二级冷凝冷却器 9 出来的过程气再进入三级冷凝冷却器 10,三级冷凝冷却器 10 出来的尾气进入第二步的加氢-直接氧化部分处理。

[0023] 第二步、加氢-直接氧化部分处理:结合图 2,从三级冷凝冷却器 10 顶部出来的尾气先经过尾气气-气换热器 11 再由电加热器 12 被加热到 220℃左右,进入加氢反应器 13,在加氢反应器 13 内同步通入氢气,根据下述反应 $\text{SO}_2+3\text{H}_2=\text{H}_2\text{S}+2\text{H}_2\text{O}$,尾气中 SO_2 被还原为 H_2S 。从加氢反应器 13 出来的过程气经第四冷却器 14,冷却到 150~180℃后进入直接氧化反应器 15,在直接氧化反应器 15 内同步通入空气,通过 $\text{H}_2\text{S}+1/2\text{O}_2=\text{S}+\text{H}_2\text{O}$ 反应,95%以上 H_2S 生成单质硫,其余少量 H_2S 通过 $\text{H}_2\text{S}+3/2\text{O}_2=\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$ 反应生成 SO_2 。从直接氧化反应器 15 出来的过程气进入第五冷凝冷却器 16 后进入加氢尾气分液罐 17,生成的单质硫与过程气分离后进入液硫储罐,过程气出加氢尾气分液罐 17 后进入第三步的湿法洗涤部分。

[0024] 第三步、湿法洗涤部分:结合图 3,从加氢尾气分液罐 17 出来的过程气仅含有微量的 H_2S 和 SO_2 ,进入湿法洗涤部分。过程气经由缓冲罐 18 后通过高能文丘里管 19 与自洗涤塔 20 泵入的循环碱液充分混合,将过程气中的 H_2S 和 SO_2 吸收到液相中,同时发生 $\text{SO}_2+2\text{NaOH}=\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{HS}^-+\text{SO}_3^{2-}+4\text{H}^+=3\text{H}_2\text{O}+3\text{S}$ 等反应。 H_2S 和 SO_2 吸收后的过程气再经洗涤塔 20 填料分液净化后,直排大气,排入大气的气体中 SO_2 的排放浓度小于 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。高能文丘里管 19 中吸收 H_2S 和 SO_2 后的碱液自流回洗涤塔 20 底部作为循环碱液重复利用。大部分循环碱液经循环泵 21 返回高能文丘里管 19,剩余部分循环碱液循环回洗涤塔 20 塔底喷射曝气器,与风机来的空气混合,发生 $\text{Na}_2\text{SO}_3+1/2\text{O}_2=\text{Na}_2\text{SO}_4$ 反应,降低循环碱液的 COD,使经由过滤器 22 外排含盐水符合直排标准。洗涤塔 20 适时补充碱液及新鲜水。

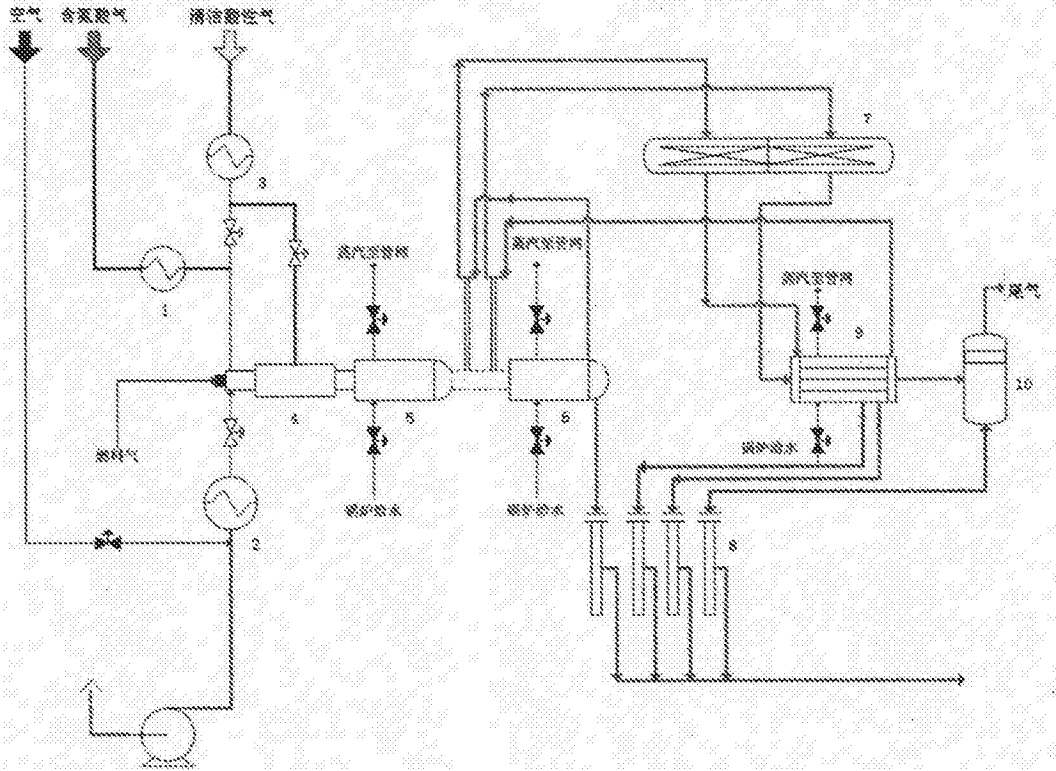


图 1

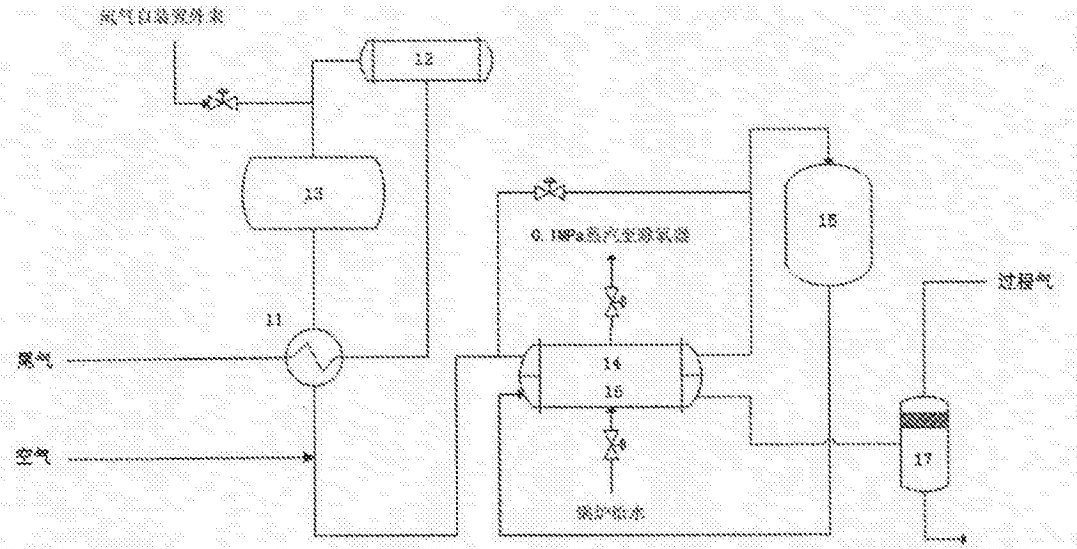


图 2

