



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105329861 B

(45)授权公告日 2018.06.26

(21)申请号 201510898289.8

(22)申请日 2015.12.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105329861 A

(43)申请公布日 2016.02.17

(73)专利权人 上海东化环境工程有限公司

地址 200135 上海市浦东新区浦东大道

1200号巨洋大厦2001-2008室

(72)发明人 赵小平 熊孟 杨峰 张松

顾井丽 钟晓城 罗莹

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋 侯潇潇

(51)Int. Cl.

C01B 17/76(2006.01)

(56)对比文件

CN 102910593 A,2013.02.06,说明书0116-0129段.

CN 101062463 A,2007.10.31,全文.

CN 104879760 A,2015.09.02,全文.

王爱群等.用硫化氢气体制造硫酸.《硫酸工业》.2001,(第3期),20-24.

审查员 王蕾

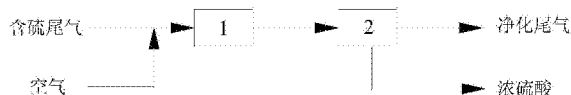
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种利用工业低浓度含硫尾气制备硫酸的工艺

(57)摘要

本发明涉及一种利用工业低浓度含硫尾气制备硫酸的工艺,其包括:含硫尾气和空气混合后进入蓄热式热力氧化反应器(RTO),经蓄热陶瓷加热后在燃烧室中进行热氧化反应,尾气中H₂S、CS₂、COS和S等转化为SO₂、CO₂和水,尾气经过蓄热陶瓷换热后,进入催化剂层发生催化氧化反应,尾气中的SO₂被氧化成SO₃,SO₃与H₂O反应生成硫酸,尾气再经过蓄热陶瓷换热后进入冷凝器冷凝分离得到净化尾气和质量分数为50~90%的硫酸;其中,所述含硫尾气包括H₂S、CS₂、COS、S和SO₂。本发明所提供的工艺能广泛应用于煤化工、石油化工等企业产生的含硫尾气处理中,将尾气中的低浓度含硫化合物转化为质量分数为50~90%的硫酸,并使H₂S的转化率可达到99.2%;净化尾气中其它组分含量为:SO₂≤50mg/Nm³,酸雾≤30mg/Nm³。



CN 105329861 B

1. 一种利用工业低浓度含硫尾气制备硫酸的工艺,其特征在于,所述工艺包括以下步骤:

(1) 含硫尾气和空气混合后进入蓄热式热力氧化反应器,经蓄热陶瓷加热后在燃烧室内进行热氧化反应,以将尾气中的含硫化合物转化为 SO_3 、 CO_2 和水,再经蓄热陶瓷换热后,进入催化剂床层发生催化氧化反应,尾气中的 SO_2 被氧化成 SO_3 , SO_3 与 H_2O 反应生成硫酸;

(2) 将步骤(1)中的尾气再经过蓄热陶瓷换热后,进入冷凝器冷凝分离得到净化尾气和质量分数为50~90%的硫酸;

其中,步骤(1)中所述燃烧室的温度为600~1200℃,所述催化剂床层的反应温度为350~550℃;

其中,步骤(1)中所述蓄热式热力氧化反应器的进口温度为30~80℃,出口温度为50~180℃。

2. 如权利要求1所述的工艺,其特征在于,步骤(1)中所述含硫尾气包括 H_2S 、 CS_2 、 COS 、 S 和 SO_2 。

3. 如权利要求1所述的工艺,其特征在于,步骤(2)中所述冷凝器的出口温度为50~100℃,操作压力为0~50kPa。

4. 如权利要求1所述的工艺,其特征在于,步骤(1)中所述蓄热式热力氧化反应器采用旋转式或固定两床、三床或多床式热氧化反应器。

5. 如权利要求1所述的工艺,其特征在于,步骤(2)中所述冷凝器配有电除雾或丝网除雾设备。

6. 如权利要求1所述的工艺,其特征在于,步骤(1)中所述催化剂床层用到的催化剂为钒系催化剂、铁系催化剂或贵金属催化剂中的任意一种或至少两种的混合物。

7. 如权利要求1-6任一项所述的工艺,其特征在于,所述工艺包括以下步骤:

(1) 含硫尾气和空气混合后进入蓄热式热力氧化反应器,经蓄热陶瓷加热后在燃烧室内进行热氧化反应,以将尾气中的含硫化合物转化为 SO_3 、 CO_2 和水,再经蓄热陶瓷换热后,进入催化剂床层发生催化氧化反应,尾气中的 SO_2 被氧化成 SO_3 , SO_3 与 H_2O 反应生成硫酸;其中,所述含硫尾气包括 H_2S 、 CS_2 、 COS 、 S 和 SO_2 ;所述蓄热式热力氧化反应器的进口温度为30~80℃,出口温度为50~180℃;所述燃烧室的温度为600~1200℃,所述催化剂床层的反应温度为350~550℃;所述催化剂床层用到的催化剂为钒系催化剂、铁系催化剂或贵金属催化剂中的任意一种或至少两种的混合物;

(2) 将步骤(1)中的尾气再经过蓄热陶瓷换热后,进入冷凝器冷凝分离得到净化尾气和质量分数为50~90%的硫酸;其中,所述冷凝器的出口温度为50~100℃,操作压力为0~50kPa。

一种利用工业低浓度含硫尾气制备硫酸的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种工业低浓度含硫尾气制备硫酸工艺,具体而言,本发明涉及含硫尾气经催化氧化后得到的含 SO_3 的工艺气在 H_2O 的存在下生成硫酸的工艺。

背景技术

[0002] 在煤、石油、天然气等含硫原料的使用过程中都会有含硫气体的产生,如果不经处理而排放,会对环境造成严重的污染进而对人自身造成伤害。过去为了便于储存和运输,多将含 H_2S 尾气加工成硫磺,如Claus工艺等。1934年德国鲁奇公司开发了直接由含 H_2S 气体制取硫酸的工艺,从此由含硫废气直接制酸的工艺也受到广泛应用。随着环保要求日益严格,对工业含硫尾气制酸工艺的改进一直是石油化工行业关注的重要课题。

[0003] 含硫尾气制酸工艺与传统的制酸工艺相比,含硫尾气制酸工艺中的原料多为含一定量的 H_2S 、 CS_2 、 COS 、 S 、 SO_2 等硫化物的工业废气,经催化氧化反应后转变成含 SO_3 的气体, SO_3 在 H_2O 的存在条件下水合冷凝制酸,而传统的硫酸工业采用硫磺、硫铁矿、冶炼烟气等原料焚烧产生含 SO_2 的气体,经净化干燥后,催化氧化成 SO_3 ,在制酸塔中采用浓硫酸吸收来制得浓硫酸。

[0004] 托普索湿法制酸工艺(WSA)是目前国内应用比较广泛的含硫废气制酸技术,主要特点是采用了其特有的硫酸冷凝器,是一种管壳式降膜冷凝器,用多根玻璃管组成,含 SO_3 和 H_2O 的工艺气走管程,冷空气走壳层,管中的 SO_3 不断水合冷凝生成硫酸,从管子下部流出。硫酸冷凝器前设有酸雾控制单元,管子上方悬有PTFE细线,均有助于硫酸的冷凝。但该工艺具有设备投资大,运行成本高等缺点。

发明内容

[0005] 针对现有技术的上述不足,本发明提供了一种利用工业低浓度含硫尾气制备硫酸的工艺,使尾气中的含硫化合物转化成 SO_3 后进一步转化成硫酸冷凝下来,净化后的尾气达到排放标准;本发明的工艺可同时实现设备投资低、较低能耗、稳定生产质量分数为50~90%的硫酸。

[0006] 本发明提供了一种利用工业低浓度含硫尾气制备硫酸的工艺,所述工艺包括以下步骤:

[0007] (1) 含硫尾气和空气混合后进入蓄热式热力氧化反应器,经蓄热陶瓷加热后在燃烧室内进行热氧化反应,以将尾气中的含硫化合物转化为 SO_3 、 CO_2 和水,再经蓄热陶瓷换热后,进入催化剂床层发生催化氧化反应,尾气中的 SO_2 被氧化成 SO_3 , SO_3 与 H_2O 反应生成硫酸;

[0008] (2) 将步骤(1)中的尾气再经过蓄热陶瓷换热后,进入冷凝器冷凝分离得到净化尾气和质量分数为50~90%的硫酸。

[0009] 本发明主要采用蓄热陶瓷可以回收利用部分热量,反应后的热气体可以加热冷原料气,从而减少了燃料消耗。

[0010] 本发明步骤(1)中所述含硫尾气包括 H_2S 、 CS_2 、 COS 、 S 和 SO_2 ,也可以包含其它含硫化

合物,在此不做特别限定。

[0011] 优选地,步骤(1)中所述蓄热式热力氧化反应器的进口温度为30~80℃,例如可以是30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、80℃,出口温度为50~180℃,例如可以是50℃、55℃、60℃、65℃、80℃、90℃、100℃、120℃、140℃、160℃、180℃。

[0012] 优选地,步骤(1)中所述燃烧室的温度为600~1200℃,例如可以是600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、900℃、1000℃、1050℃、1100℃、1200℃;所述催化剂床层的反应温度为350~550℃,例如可以是350℃、400℃、420℃、480℃、500℃、510℃、520℃、530℃、540℃、550℃。

[0013] 通过对蓄热陶瓷的温度分布进行计算分析,将催化剂放置在适宜温度区间内,既可以有效利用热量,减少燃料消耗,又可以使SO₂充分转化为SO₃。此处所指的适宜温度区间是指催化剂有较高活性的温度区间。

[0014] 优选地,步骤(2)中所述冷凝器的出口温度为50~100℃,例如可以是50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、95℃、100℃,操作压力为0~50kPa。

[0015] 本发明步骤(1)中所述蓄热式热力氧化反应器可以采用旋转式或固定两床、三床或多床式催化氧化反应器。根据含硫尾气量的多少,可以选择不同形式的床层型式,一般来说多床(五床、七床) > 三床 > 两床。在尾气流量较大时采用旋转式反应器经济性更好。

[0016] 本发明步骤(2)中所述冷凝器配有电除雾或丝网除雾设备。

[0017] 本发明步骤(1)中所述催化剂床层用到的催化剂为钒系催化剂、铁系催化剂或贵金属催化剂中的任意一种或至少两种的混合物。

[0018] 本发明所采用的催化剂可以降低反应温度,提高SO₂反应生成SO₃的转化率,提高硫酸回收率。

[0019] 作为优选的技术方案,本发明所述工艺包括以下步骤:

[0020] (1) 含硫尾气和空气混合后进入蓄热式热力氧化反应器,经蓄热陶瓷加热后在燃烧室内进行热氧化反应,以将尾气中的含硫化合物转化为SO₃、CO₂和水,再经蓄热陶瓷换热后,进入催化剂床层发生催化氧化反应,尾气中的SO₂被氧化成SO₃,SO₃与H₂O反应生成硫酸;其中,所述含硫尾气包括H₂S、CS₂、COS、S和SO₂;所述蓄热式热力氧化反应器的进口温度为30~80℃,出口温度为50~180℃;所述燃烧室的温度为600~1200℃,所述催化剂床层的反应温度为350~550℃;所述催化剂床层用到的催化剂为钒系催化剂、铁系催化剂或贵金属催化剂中的任意一种或至少两种的混合物;

[0021] (2) 将步骤(1)中的尾气再经过蓄热陶瓷换热后,进入冷凝器冷凝分离得到净化尾气和质量分数为50~90%的硫酸;其中,所述冷凝器的出口温度为50~100℃,操作压力为0~50kPa。

[0022] 与现有技术相比,本发明至少具有以下有益效果:

[0023] 1、相比于其它含硫尾气制酸工艺,本发明工艺能广泛应用于煤化工、石油化工等企业产生的含硫尾气处理中,将尾气中的含硫化合物转化为质量分数为50~90%的硫酸。与其它含硫尾气制酸工艺相比,适用的原料气中硫化物和烃类物质的浓度范围更大,可将原料气中难处理的硫化物、恶臭气体H₂S等污染物处理达标,同时获得质量分数为50~90%的硫酸、不消耗燃料、运行费用低,具有非常好的经济效益和社会效益。

[0024] 2、采用本发明的工艺,将尾气中的低浓度含硫化合物转化为质量分数为50~90%

的硫酸,并使 H_2S 的转化率可达到99.2%;净化尾气中其它组分含量为: $\text{SO}_2 \leq 50\text{mg}/\text{Nm}^3$,酸雾 $\leq 30\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

附图说明

- [0025] 图1是本发明工业含硫尾气制硫酸的工艺流程图;
[0026] 图2为旋转蓄热式热力氧化反应器结构简图;
[0027] 图3为两床式蓄热式热力氧化反应器结构简图;
[0028] 图4为三床式蓄热式热力氧化反应器结构简图;
[0029] 图5为冷凝器结构简图;
[0030] 其中,1-蓄热式热力氧化反应器,2-冷凝器,3-除雾器。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图和具体实施例,进一步阐述本发明。这些实施例应理解为仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的保护范围。在阅读了本发明记载的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等效变化和修饰同样落入本发明权利要求所限定的范围。

[0032] 如图1所示,本发明以下实施例中工业含硫尾气制硫酸工艺的工艺流程为:含硫尾气和空气混合后进入蓄热式热力氧化反应器(RTO反应器)1,经蓄热陶瓷加热后在燃烧室中进行热氧化反应,将尾气中的 H_2S 、 CS_2 、 COS 和 S 转化为 SO_2 、 CO_2 和水,尾气经过蓄热陶瓷换热后进入催化剂层进行催化氧化反应,将 SO_2 转化为 SO_3 , SO_3 与 H_2O 反应生成硫酸,再经过蓄热陶瓷换热后,进入冷凝器2冷凝分离得到净化尾气和质量分数为50~90%的硫酸。

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例中使用某装置排放的含硫废气数据,经测定该尾气的气量为 $2000\text{km}^3/\text{h}$,温度为 60°C ,压力为 10kPa ,摩尔组成为: H_2S 0.1%, N_2 85.75%, O_2 3.0%, CO_2 10.6%, SO_2 0.05%, H_2O 0.5%。

[0035] 如图2所示,含硫尾气和空气进入旋转式反应器1,经蓄热陶瓷加热后在燃烧室中进行热氧化反应,燃烧室温度控制在 800°C ,尾气经过蓄热陶瓷换热后进入催化剂层进行催化氧化反应,催化反应温度控制在 $400\sim 405^\circ\text{C}$,尾气再经过蓄热陶瓷换热后,反应器1出口温度控制在 80°C ,之后进入冷凝器2经冷凝分离后得到硫酸,冷凝器2出口温度控制在 60°C ,操作压力控制在 5kPa ,催化剂为钒系催化剂, H_2S 的转化率为99.0%。

[0036] 经测定,冷凝器2流出的硫酸质量百分浓度为50~70%,净化尾气中其它组分含量为: $\text{SO}_2 \leq 50\text{mg}/\text{Nm}^3$,酸雾 $\leq 30\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

[0037] 实施例2

[0038] 本实施例中使用某装置排放的含硫废气数据,经测定该尾气的气量为 $2000\text{km}^3/\text{h}$,温度为 50°C ,压力为 10kPa ,摩尔组成为: H_2S 0.2%, N_2 84.65%, O_2 4.0%, CO_2 10.6%, SO_2 0.05%, H_2O 0.5%。

[0039] 如图3所示,含硫尾气和空气进入固定两床式反应器1,经蓄热陶瓷加热后在燃烧室中进行热氧化反应,燃烧室温度控制在 800°C ,尾气经过蓄热陶瓷换热后进入催化剂层进行催化氧化反应,催化反应温度控制在 $400\sim 410^\circ\text{C}$,尾气再经过蓄热陶瓷换热后,反应器1

出口温度控制在90℃,之后进入冷凝器2经冷凝分离后得到硫酸,冷凝器2出口温度控制在60℃,操作压力控制在5kPa,催化剂为铁系催化剂和钒系催化剂,H₂S的转化率为99.0%。

[0040] 经测定,冷凝器2流出的硫酸质量百分浓度为60~80%,净化尾气中其它组分含量为:SO₂≤50mg/Nm³,酸雾≤30mg/Nm³。

[0041] 实施例3

[0042] 本实施例中使用某装置排放的含硫废气数据,经测定该尾气的气量为2000kmol/h,温度为40℃,压力为10kPa,摩尔组成为:H₂S 0.3%,N₂84.5%,O₂4.0%,CO₂10.6%,SO₂0.05%,H₂O 0.5%,CS₂0.05%。

[0043] 如图4所示,含硫尾气和空气进入固定三床式反应器1,经蓄热陶瓷加热后在燃烧室中进行热氧化反应,燃烧室温度控制在1000℃,尾气经过蓄热陶瓷换热后进入催化剂层进行催化氧化反应,催化反应温度控制在380~400℃,尾气再经过蓄热陶瓷换热后,反应器1出口温度控制在100℃,之后进入冷凝器2经冷凝分离后得到硫酸,冷凝器2出口温度控制在70℃,操作压力控制在5kPa,催化剂为贵金属催化剂和钒系催化剂,H₂S的转化率为99.0%。

[0044] 经测定,冷凝器2流出的硫酸质量百分浓度为70~90%,净化尾气中其它组分含量为:SO₂≤50mg/Nm³,酸雾≤30mg/Nm³,CS₂≤20mg/Nm³。

[0045] 实施例4

[0046] 本实施例中使用某装置排放的含硫废气数据,经测定该尾气的气量为2000kmol/h,温度为30℃,压力为10kPaG,摩尔组成为:H₂S 0.5%,N₂84.35%,O₂4.0%,CO₂10.5%,SO₂0.05%,H₂O 0.6%。

[0047] 含硫尾气和空气进入固定五床式反应器1,经蓄热陶瓷加热后在燃烧室中进行热氧化反应,燃烧室温度控制在1000℃,尾气经过蓄热陶瓷换热后进入催化剂层进行催化氧化反应,催化反应温度控制在370~400℃,尾气再经过蓄热陶瓷换热后,反应器1出口温度控制在130℃,之后进入冷凝器2经冷凝分离后得到硫酸,冷凝器2出口温度控制在70℃,操作压力控制在5kPa,催化剂为铁系催化剂和钒系催化剂,H₂S的转化率为99.2%。

[0048] 经测定,冷凝器2流出的硫酸质量百分浓度为80~90%,净化尾气中其它组分含量为:SO₂≤50mg/Nm³,酸雾≤30mg/Nm³。

[0049] 图5是冷凝器的示意图,冷凝器上部增加电除雾或丝网除雾设备,进冷凝器的气体夹带有大量硫酸雾,经冷凝得到硫酸,从冷凝器底部排出,净化气经除雾设备捕集酸雾后排放。

[0050] 通过上述实施例可以看出,采用本发明的工艺,将尾气中的低浓度含硫化合物转化为质量分数为50~90%的硫酸,并使H₂S的转化率可高达99.2%;净化尾气中其它组分含量为:SO₂≤50mg/Nm³,酸雾≤30mg/Nm³,具有重要的应用价值。

[0051] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

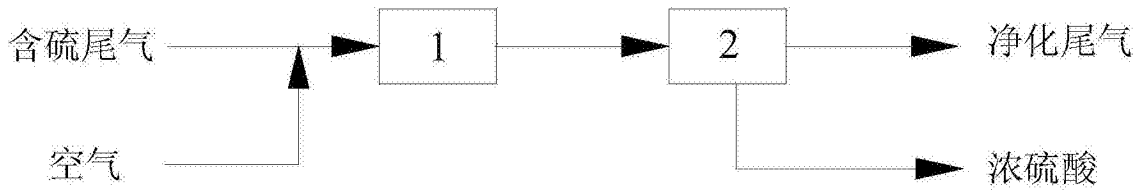


图1

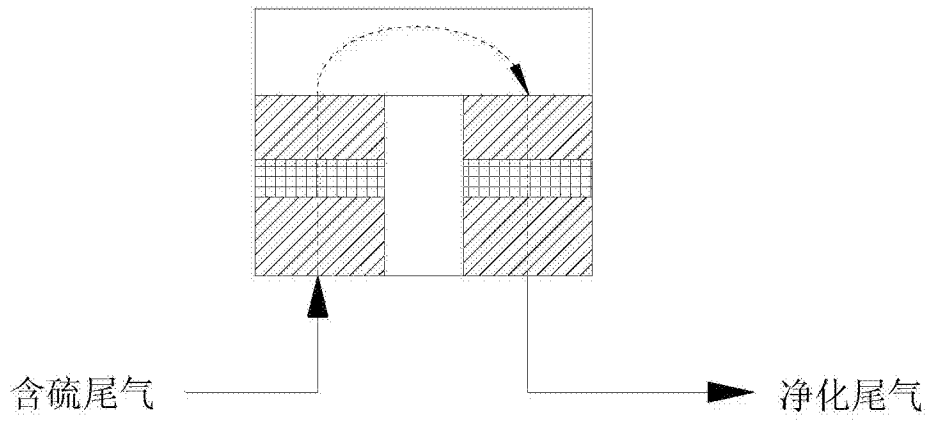


图2

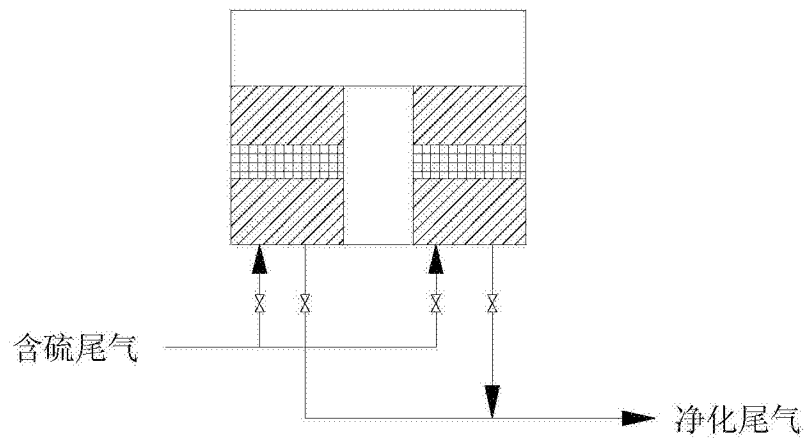


图3

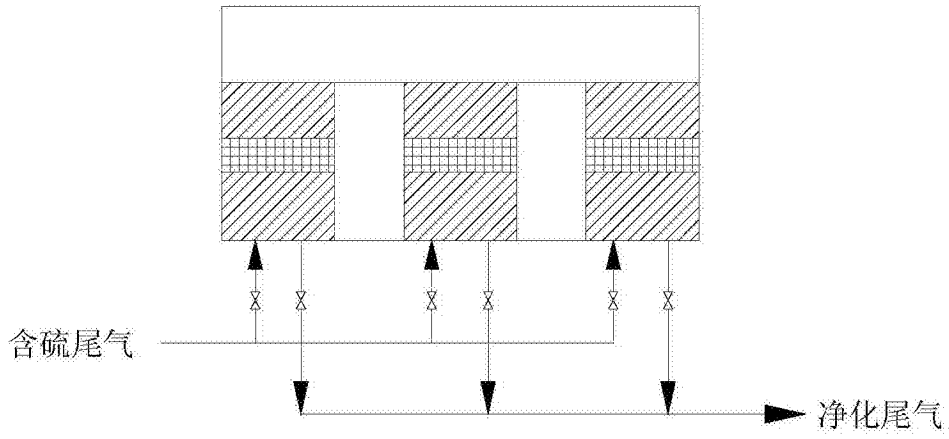


图4

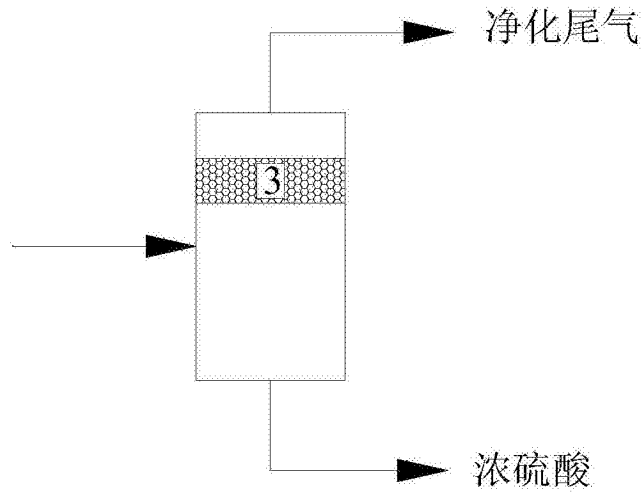


图5