



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105347311 B

(45)授权公告日 2018.05.08

(21)申请号 201510814964.4

(22)申请日 2015.11.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105347311 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(73)专利权人 山东迅达化工集团有限公司

地址 255416 山东省淄博市临淄区敬仲工  
业园

(72)发明人 胡文宾 崔国栋 王强

(51)Int.Cl.

C01B 17/04(2006.01)

审查员 刘佳

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的工艺方法

(57)摘要

本发明提供一种H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的工艺方法,包括加热器、选择性氧化反应器、中温冷凝器和低温冷凝器、液体硫磺槽;反应器中装填平均孔直径30-50nm的5-12%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/氧化硅H<sub>2</sub>S选择性氧化催化剂,催化剂分多层装填,层间各设一路空气喷入口及一路降温盘管;通过适当控制各催化剂床层温度、空气的配入总量及在各空气入口的分配量,将含H<sub>2</sub>S 0.5-2%的工艺气中的H<sub>2</sub>S全部氧化,除了生成≤200 mg/m<sup>3</sup>的SO<sub>2</sub>,其余全部转化为单质硫,从而达到所在行业或地区可能存在较为严格的排放标准。本发明工艺较为简短,SO<sub>2</sub>排放浓度较低,工艺运行稳定。

1. 一种H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的工艺方法,包括加热器、选择性氧化反应器、中温冷凝器和低温冷凝器、液体硫磺槽;反应器中装填平均孔直径30-50nm的5-12%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/氧化硅H<sub>2</sub>S选择性氧化催化剂,催化剂分多层装填,层间各设一路空气喷入口及一路降温盘管;通过适当控制各催化剂床层温度、空气的配入总量及在各空气入口的分配量,将过程气中的H<sub>2</sub>S全部氧化,除了生成 $\leq 200 \text{ mg/m}^3$ 的SO<sub>2</sub>,其余全部转化为单质硫;含H<sub>2</sub>S原料气在Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/氧化硅催化剂床层中的气时空速为200h<sup>-1</sup>;

含H<sub>2</sub>S体积含量 0.5-2%的原料气,和计量配入的空气混合,经加热器预热到180~210℃后,由顶部进入选择性氧化反应器,催化剂层间入口喷入计量的空气;调节各床层的空气量和盘管降温程度,控制中上部床层温度180-220℃,下部床层温度220-240℃,使出口气中不含H<sub>2</sub>S,SO<sub>2</sub>的体积含量 $\leq 200 \text{ mg/m}^3$ ;出口气进入中温冷凝器,冷却到140-160℃,生成的单质硫分离进入液体硫磺槽,中温冷凝器顶部出口气,再经低温冷凝器冷却至40-60℃除去剩余微量单质硫后,经烟囱排空。

2. 如权利要求1所述的H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的工艺方法,其特征在于,氧化反应器内催化剂分4-10层装填,层间设3-9路空气入口,连同加热器前配入原料气的空气入口,共设4-10路空气入口

3. 如权利要求1所述的H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的工艺方法,其特征在于,选择性氧化反应器内催化剂层间所设的空气喷入口,具有高速喷口,所述高速喷口具有和空气喷入量相匹配的喷口尺寸。

4. 如权利要求3所述的H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的工艺方法,其特征在于,所述高速喷口为超音速喷口。

5. 如权利要求1-4所述的任一H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的工艺方法,其特征在于,选择性氧化反应器内催化剂层间所设的每路空气入口具有多个支口。

## H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的工艺方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种硫磺回收工艺方法,具体涉及一种H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的工艺方法。

### 背景技术

[0002] 石油化工、煤化工、煤气化过程中,原料所含的一部分硫通常会转化成H<sub>2</sub>S,经分离形成含H<sub>2</sub>S的酸性气,该酸性气一般经硫磺回收工艺进行处理,将H<sub>2</sub>S尽可能多地转化为单质硫。

[0003] 硫磺回收工艺装置,在运营过程中,经烟囱排空的尾气,其SO<sub>2</sub>浓度为连续监测项目,虽然现行大气污染物综合排放标准GB16297-1996的上限值如700mg/m<sup>3</sup>不难达到,但所在行业或所在地区还可能存在更为严格的排放标准;H<sub>2</sub>S是恶臭污染物排放标准GB14554-93所包括的恶臭污染物质之一,排放限值更为严格,厂界标准上限值如三级为0.45/0.80mg/m<sup>3</sup>,100米烟囱排放量上限值为14kg/h。

[0004] 随着环保标准的提高,对硫磺回收工艺尾气的要求日趋严格,因而,当前处理酸性气的硫磺回收工艺,其后段常包含H<sub>2</sub>S选择性氧化的步骤,将来自于前面步骤过程气中含量较低如0.5-2%的H<sub>2</sub>S,和配入的O<sub>2</sub>反应,选择性氧化生成单质硫。

[0005] H<sub>2</sub>S选择性氧化反应,目的产物为单质硫,分离进入液态硫磺槽,最终形成硫磺产品;副反应为SO<sub>2</sub>。通常对尾气中H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>含量的要求,一般是尽量不含H<sub>2</sub>S,SO<sub>2</sub>含量尽量低,因而,如果选择性氧化之后没有其它处理步骤如催化氧化吸附脱硫等步骤而直接排放,则应在H<sub>2</sub>S选择性氧化步骤将H<sub>2</sub>S全转化,尽可能多地转化为单质硫,同时尽量降低SO<sub>2</sub>的选择性。

[0006] H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的反应中,降低副产物SO<sub>2</sub>选择性的方法,除了适当控制O<sub>2</sub>的配入量和反应温度,还要采用克劳斯活性较低的催化剂如孔径较大的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/氧化硅催化剂,但在保证H<sub>2</sub>S全转化的同时,现有技术不易做到SO<sub>2</sub>含量低于200mg/m<sup>3</sup>乃至100mg/m<sup>3</sup>、50mg/m<sup>3</sup>的水平,因而不易达到所在行业或地区可能存在较为严格的排放标准。

### 发明内容

[0007] 为克服上述技术缺陷,本发明提供一种H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的工艺方法,用于处理含H<sub>2</sub>S 0.5-2%的工艺气,在保证H<sub>2</sub>S全转化的同时,使SO<sub>2</sub>含量低于200mg/m<sup>3</sup>乃至100mg/m<sup>3</sup>、50mg/m<sup>3</sup>,从而达到所在行业或地区可能存在较为严格的排放标准。

[0008] 本发明的技术方案是:一种H<sub>2</sub>S选择性氧化生成单质硫的工艺方法,包括加热器、选择性氧化反应器、中温冷凝器和低温冷凝器、液体硫磺槽;反应器中装填平均孔直径30-50nm的5-12%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/氧化硅H<sub>2</sub>S选择性氧化催化剂,催化剂分多层装填,层间各设一路空气喷入口及一路降温盘管;通过适当控制各催化剂床层温度、空气的配入总量及在各空气入口的分配量,将过程气中的H<sub>2</sub>S全部氧化,除了生成≤200mg/m<sup>3</sup>的SO<sub>2</sub>,其余全部转化为单质硫;

[0009] 含 $H_2S$ 体积含量0.5-2%的原料气,和计量配入的空气混合,经加热器预热到180~210℃后,由顶部进入选择性氧化反应器,催化剂层间入口喷入计量的空气;调节各床层的空气量和盘管降温程度,控制中上部床层温度180-220℃,下部床层温度220-240℃,使出口气中不含 $H_2S$ , $SO_2$ 的体积含量 $\leq 200mg/m^3$ ;出口气进入中温冷凝器,冷却到140-160℃,生成的单质硫分离进入液体硫磺槽,中温冷凝器顶部出口气,再经低温冷凝器冷却至40-60℃除去剩余微量单质硫后,经烟囱排空。

[0010] 本发明 $H_2S$ 选择性氧化生成单质硫的工艺方法中,优选地,选择性氧化反应器内催化剂分4-10层装填,层间设3-9路空气入口,连同加热器前配入原料气的空气入口,共设4-10路空气入口。

[0011] 本发明 $H_2S$ 选择性氧化生成单质硫的工艺方法中,优选地,选择性氧化反应器内催化剂层间所设的空气喷入口,具有高速喷口,超音速喷口更好,更优选每路空气入口具有多个支口,以便使所喷入空气能够和过程气更好更快的混合,所述高速喷口、超音速喷口具有和空气喷入量相匹配的喷口尺寸。

[0012] 本发明 $H_2S$ 选择性氧化生成单质硫的工艺方法,具有以下优点:

[0013] 1) 工艺较为简短, $SO_2$ 排放浓度较低

[0014] 反应器中装填平均孔直径30-50nm的5-12% $Fe_2O_3$ /氧化硅 $H_2S$ 选择性氧化催化剂,并且催化剂分多层装填,层间各设一路空气喷入口及一路降温盘管;通过适当控制各催化剂床层温度、空气的配入总量及在各空气入口的分配量,使反应温度较低,使反应气体中 $O_2$ 的浓度较低,从而在将过程气中的 $H_2S$ 全部氧化的同时,实现了较低的 $SO_2$ 产生量,其余全部转化为单质硫,排空尾气中 $SO_2$ 含量低于 $200mg/m^3$ 乃至 $100mg/m^3$ 、 $50mg/m^3$ ,不含其它硫化物,从而达到所在行业或地区可能存在较为严格的排放标准;所用 $Fe_2O_3$ /氧化硅催化剂具有较低的克劳斯活性,是一个关键;

[0015] 2) 工艺运行稳定

[0016] 反应器中所装填 $Fe_2O_3$ /氧化硅催化剂,能够在较长的运行过程中发挥出选择性氧化 $H_2S$ 生成单质硫的稳定性能,原因在于其氧化硅载体的稳定性、催化剂30-50nm的平均孔直径和低温低 $O_2$ 条件下 $Fe_2O_3$ 不易发生硫酸盐化的性质:氧化硅载体耐酸性、耐水性较好,在180~240℃反应温度条件下不受 $H_2S$ 、 $SO_2$ 的侵蚀;催化剂所具有30-50nm的平均孔直径,使内部孔道中形成的液态硫较少,所形成的堵塞较少;在本工艺方法的低温低 $O_2$ 条件下,催化剂的 $Fe_2O_3$ 活性组分可在几年的运行中较少发生硫酸盐化。

## 附图说明

[0017] 附图1为本发明 $H_2S$ 选择性氧化生成单质硫的工艺方法的简要流程,其中设备编号依次为1加热器,2选择性氧化反应器,3中温冷凝器,4低温冷凝器,5液体硫磺槽,6烟囱。

## 具体实施方式

[0018] 实施例1

[0019] 一套硫磺回收装置,包括加热器、选择性氧化反应器、中温冷凝器和低温冷凝器、液体硫磺槽;选择性氧化反应器装填 $Fe_2O_3$ /氧化硅 $H_2S$ 选择性氧化催化剂 $60m^3$ ,催化剂分6层各装 $10m^3$ ,层间各设一路空气入口及降温盘管,每路空气具有5个高速喷口;所述 $Fe_2O_3$ /氧

化硅催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量5%，平均孔直径50nm，外形为 $\Phi 3 \times 5-10\text{mm}$ 的柱状条；该装置的基本操作条件为：

[0020] 原料气 $20000\text{m}^3/\text{hr}$ ， $\text{H}_2\text{S}$ 体积含量0.5%，其余主要是 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ ， $\text{COS} \leq 20\text{mg}/\text{m}^3$ ，无其它硫化物，配入空气总量 $250\text{m}^3/\text{hr}$ 左右反应；原料气配入 $70\text{m}^3/\text{hr}$ 左右的空气，预热到 $210^\circ\text{C}$ 后由顶部进入选择性氧化反应器，其余 $180\text{m}^3/\text{hr}$ 左右的空气在催化剂层间5路入口间分配，计量喷入；调节各床层的空气量和盘管降温程度，控制上半部分3个床层温度 $210-220^\circ\text{C}$ ，下半部分3个床层温度 $230-240^\circ\text{C}$ ，使出口气中不含 $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{SO}_2$ 的体积含量 $\leq 100\text{mg}/\text{m}^3$ ，不含其它硫化物；出口气进入中温冷凝器，冷却到 $150^\circ\text{C}$ ，生成的单质硫分离进入液体硫磺槽；中温冷凝器顶部出口气，经低温冷凝器冷却至 $40^\circ\text{C}$ 除去剩余微量单质硫，经烟囱排空。

[0021] 该硫磺回收装置，在投入运转的一年中，该硫磺回收装置运转平稳，排空气中不含 $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{SO}_2$ 的体积含量 $\leq 100\text{mg}/\text{m}^3$ ，其中大部分时间 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$ ，不含其它硫化物。

[0022] 实施例2

[0023] 一套硫磺回收装置，包括加热器、选择性氧化反应器、中温冷凝器和低温冷凝器、液体硫磺槽；选择性氧化反应器装填 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /氧化硅 $\text{H}_2\text{S}$ 选择性氧化催化剂 $50\text{m}^3$ ，催化剂分8层各装 $6.25\text{m}^3$ ，层间各设一路空气入口及降温盘管，每路空气具有5个高速喷口；所述 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /氧化硅催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量12%，平均孔直径30nm，外形为 $\Phi 3 \times 5-10\text{mm}$ 的柱状条；该装置的基本操作条件为：

[0024] 原料气 $10000\text{m}^3/\text{hr}$ ， $\text{H}_2\text{S}$ 体积含量1.8%，其余主要是 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ ， $\text{COS} \leq 20\text{mg}/\text{m}^3$ ，无其它硫化物，配入空气总量 $450\text{m}^3/\text{hr}$ 左右反应；原料气配入 $100\text{m}^3/\text{hr}$ 左右的空气，预热到 $180^\circ\text{C}$ 后由顶部进入选择性氧化反应器，其余 $350\text{m}^3/\text{hr}$ 左右的空气在催化剂层间7路入口间分配，计量喷入；调节各床层的空气量和盘管降温程度，控制中上部5个床层温度 $200-220^\circ\text{C}$ ，下部3个床层温度 $230-240^\circ\text{C}$ ，使出口气中不含 $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{SO}_2$ 的体积含量 $\leq 100\text{mg}/\text{m}^3$ ，不含其它硫化物；出口气进入中温冷凝器，冷却到 $150^\circ\text{C}$ ，生成的单质硫分离进入液体硫磺槽；中温冷凝器顶部出口气，经低温冷凝器冷却至 $60^\circ\text{C}$ 除去剩余微量单质硫，经烟囱排空。

[0025] 该硫磺回收装置，在投入运转的一年中，该硫磺回收装置运转平稳，排空气中不含 $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{SO}_2$ 的体积含量 $\leq 100\text{mg}/\text{m}^3$ ，其中大部分时间 $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$ ，不含其它硫化物。

