



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109529578 A

(43)申请公布日 2019.03.29

(21)申请号 201710857845.6

(22)申请日 2017.09.21

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司大连石  
油化工研究院

(72)发明人 李磊 齐慧敏 王海波 金平  
方向晨 刘炬 石平利 王昊辰

(51) Int. Cl.

B01D 53/78(2006.01)

B01D 53/52(2006.01)

C01B 17/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

硫化氢和二氧化硫液相反应脱硫的工艺装置及工艺方法

(57)摘要

硫化氢和二氧化硫液相反应脱硫的工艺装置及工艺方法,包括反应器和分离器,反应器由上至下依次为尾气吸收区、反应区、沉降区;所述沉降区连接分离器,分离器的另一端连接至反应器的尾气吸收区顶部;所述反应区设置有气体管,由气体主管和气体支管组成,所述气体管内各管路互相连通,主管Ⅱ两端封闭。利用上述装置进行硫化氢和二氧化硫脱硫反应,反应溶液包括水和至少一种能溶于水的有机碱性化合物,使所述溶液的pH值 $\geq 7.2$ 。本发明的装置和方法,可使进入该反应器的反应气体形成有一定弧度的喷射,推动液体自搅拌,有利于气体在反应溶液内的均匀分散,极大的增加了气体在反应溶液内的溶解速率及反应速率;硫化氢和二氧化硫反应的响应时间在15s以下,反应条件温和,所得硫磺无需精制,纯度高,设备简单易加工、投资低廉、操作安全。

1. 硫化氢和二氧化硫液相反应脱硫的工艺装置,包括反应器和分离器,所述反应器由上至下依次为尾气吸收区、反应区和沉降区;所述沉降区连接分离器,分离器的另一端连接至反应器的尾气吸收区顶部;所述反应区设置有气体管,其固定于反应区器壁上,所述气体管由气体主管和气体支管组成,所述气体主管为由主管I和主管II组成的丁字形管,主管I开口于反应区器壁上,水平延伸至反应器中心并连通主管II,主管II设置于反应器中心并垂直于主管I,所述主管II由上至下连接有若干组气体支管,每组气体支管沿水平方向向器壁伸展并对称分布,所述气体管内各管路互相连通,主管II两端封闭。

2. 根据权利要求1所述的工艺装置,其特征在于,所述气体支管设置1~6组,优选设置2~4组。

3. 根据权利要求1所述的工艺装置,其特征在于,每组气体支管设置有2~8根支管,每根支管为圆弧型管。

4. 根据权利要求1所述的工艺装置,其特征在于,所述的尾气吸收区与反应区的直径比为0.1:1~1:1,尾气吸收区直径小于反应区时,两者通过锥体形变径相连。

5. 根据权利要求1所述的工艺装置,其特征在于,所述的尾气吸收区内设置有塔盘和/或填料。

6. 根据权利要求1所述的工艺装置,其特征在于,所述的沉降区为圆柱形、碟形、半球形、椭球形或倒圆锥形,优选为半球形、椭球形或倒圆锥形。

7. 利用权利要求1~6任意一项所述的工艺装置进行硫化氢和二氧化硫液相反应脱硫的工艺方法,是将含硫化氢的气体与含二氧化硫的气体由气体管通入反应区,反应区及沉降区内装有反应溶液,所述反应溶液包括水和至少一种能溶于水的有机碱性化合物,所述有机碱性化合物使所述溶液的pH值 $\geq 7.2$ ;硫化氢与二氧化硫反应产生的硫磺沉至沉降区,进入分离器,经液固分离得到硫磺和反应溶液,反应溶液回流至尾气吸收区的顶部,与反应区的反应尾气逆流接触,对未反应完全的反应气体进行吸收后,进入反应区,经吸收后的尾气排出。

8. 根据权利要求7所述的工艺方法,其特征在于,反应区内反应溶液的pH值为7.2~13.0,优选为8.0~12.0。

9. 根据权利要求7所述的工艺方法,其特征在于,反应区内的反应溶液按其总重量计,其中有机碱性化合物的质量分数为0.1%~30%;优选为2%~30%。

10. 根据权利要求7所述的工艺方法,其特征在于,所选的有机碱性化合物在水中的溶解度 $\geq 0.1\text{g}/100\text{g}$ 水,优选溶解度 $\geq 1\text{g}/100\text{g}$ 水。

11. 根据权利要求7所述的工艺方法,其特征在于,所述有机碱性化合物选自其结构式中含有至少1个氮原子的化合物。

12. 根据权利要求11所述的工艺方法,其特征在于,所述有机碱性化合物选自其结构式中含有1~3个氨基氮的化合物,优选为含有1个或2个氨基氮的化合物。

13. 根据权利要求11所述的工艺方法,其特征在于,所述有机碱性化合物选自以下化合物中的至少一种:羟胺、C1~C10的脂肪胺类、C1~C10的醇胺类、C1~C10的脂环胺类、C6~C10的芳胺类、吡啶、吡啶类衍生物、咪唑、咪唑类衍生物、吡嗪、吡嗪类衍生物、吡唑或吡唑类衍生物。

14. 根据权利要求13所述的工艺方法,其特征在于,所述吡啶类衍生物、咪唑类衍生物、

吡嗪类衍生物或吡啶类衍生物为吡啶、咪唑、吡嗪或吡啶中的H被烷基、氨基、烷基氨基、羟基或烷基醇取代的衍生物。

15. 根据权利要求13所述的工艺方法,其特征在于,所述脂肪胺类为C1~C6的脂肪胺类;所述醇胺类为C1~C6的醇胺类、所述脂环胺类为C1~C6的脂环胺类、所述芳胺类为C6~C8的芳胺类。

16. 根据权利要求13所述的工艺方法,其特征在于,所述有机碱性化合物选自羟胺、三甲胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甘醇胺、异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、苯甲胺、邻苯二甲胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、四氢吡咯、1-甲基-3-吡咯烷醇、六氢吡啶、吗啉、三亚乙基二胺、二亚乙基三胺、哌嗪、2-甲基哌嗪、吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、吡嗪、羟基吡嗪、氨基吡嗪、甲基吡嗪、咪唑和吡啶中的至少一种。

17. 根据权利要求7所述的工艺方法,其特征在于,通入的反应气中H<sub>2</sub>S或SO<sub>2</sub>的体积分数分别为0.1~100%。

18. 根据权利要求7所述的工艺方法,其特征在于,反应气中硫化氢和二氧化硫的比例为0.1:1~5:1。

19. 根据权利要求7所述的工艺方法,其特征在于,含硫化氢的气体和含二氧化硫的气体同时通入,或先通入一种反应气使反应器内反应溶液pH<7.0后,再通入另一种反应气。

## 硫化氢和二氧化硫液相反应脱硫的工艺装置及工艺方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于硫化氢和二氧化硫液相反应脱硫的工艺装置,及利用此工艺装置进行脱硫的方法,属于工业生产或工业废气净化领域。

### 背景技术

[0002] 由于我国经济的发展,对原油的需求量有增无减,国内原油已经不足以满足国民需求,所以进口原油正源源不断输入中国。2016年1-12月中国进口原油38101万吨,与去年同期相比增长13.6%。随着我国进口原油量的逐年增加,高含硫原油所占的比重越来越大,为此各大炼油企业开发了一系列的高硫原油加工工艺,高硫原油在加氢精制、加氢裂化、催化裂化等加工过程中产生大量的含H<sub>2</sub>S酸性气体及含SO<sub>2</sub>的烟气。

[0003] 对于含SO<sub>2</sub>的烟气的处理分为干法、半干法和湿法三种,目湿法脱硫具有脱硫率高、装置运行可靠、操作简单等优点,因而世界各国现有的烟气脱硫技术主要以湿法脱硫为主。传统的湿法脱硫技术主要有石灰石-石膏法、双碱法脱硫、钠碱法脱硫、氨法脱硫法等。

[0004] 对于含H<sub>2</sub>S酸性气体的处理,目前工业上比较常用的有两种回收技术,一种是采用固定床催化氧化,最常用的方法为克劳斯工艺;另一种为美国Merichem公司气体技术产品公司(GTP)开发的LO-CAT工艺。

[0005] 传统克劳斯装置由一个高温段及二个或三个转化段构成。高温段包括H<sub>2</sub>S燃烧炉和废热锅炉,克劳斯法是利用气体中的H<sub>2</sub>S在克劳斯燃烧炉内使H<sub>2</sub>S部分氧化生成SO<sub>2</sub>,燃烧反应方程式为 $H_2S + 1.5O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$ ,约有1/3的H<sub>2</sub>S于1200℃左右温度下与空气在燃烧炉内反应生成SO<sub>2</sub>,其余未反应的H<sub>2</sub>S同SO<sub>2</sub>在温度较低的转化段借助于催化剂继续完成克劳斯反应生成硫磺。在克劳斯转化器中的反应方程式为 $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$ 。

[0006] LO-CAT工艺的反应过程在一种弱碱性的液相体系中进行,使用螯合铁催化剂将H<sub>2</sub>S转化为单质硫。其反应原理为:H<sub>2</sub>S气体溶于水后,电离成H<sup>+</sup>和HS<sup>-</sup>: $H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$ 。溶液中的催化剂Fe<sup>3+</sup>与HS<sup>-</sup>发生氧化还原反应,HS<sup>-</sup>被转化成单质硫,Fe<sup>3+</sup>则被还原为Fe<sup>2+</sup>: $HS^- + 2Fe^{3+} \rightarrow S + 2Fe^{2+} + H^+$ 。该工艺采用空气(氧气)作为铁催化剂的再生介质,将Fe<sup>2+</sup>氧化为Fe<sup>3+</sup>,使催化剂恢复活性,其过程为: $2Fe^{2+} + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^-$ 。总的化学反应方程式为: $H_2S + 1/2O_2 \rightarrow S + H_2O$

LO-CAT工艺只能处理含H<sub>2</sub>S的酸性气,将H<sub>2</sub>S转化为单质硫。克劳斯工艺及各种改良后的克劳斯工艺对原料气中H<sub>2</sub>S含量均有要求,原料气中H<sub>2</sub>S含量至少要达到10%以上,若原料气中H<sub>2</sub>S含量较低则需经提浓处理后进入克劳斯装置;由于克劳斯工艺采用燃烧的方法处理含H<sub>2</sub>S的酸性气,因而待处理的气体如果具有可燃性则不能直接进入克劳斯燃烧炉,必须先经过胺精制等工艺将H<sub>2</sub>S脱除出来然后进入克劳斯炉;克劳斯工艺需先使H<sub>2</sub>S部分氧化生成SO<sub>2</sub>然后两者反应生成硫磺,由于克劳斯工艺脱硫效率有限,需多台反应器串级反应,反应温度较高;随着环保排放指标越来越苛刻,必须配套克劳斯尾气处理装置以满足环保要求。另外,LO-CAT工艺和克劳斯工艺只能处理含H<sub>2</sub>S的酸性气,均难以同时处理H<sub>2</sub>S气体和SO<sub>2</sub>气体,针对两种工艺的不足,开发了一些可以同时处理含H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>气体的工艺。

[0007] 日挥株式会社在CN86101352公开了一种在无任何添加剂的纯水中进行的克劳斯反应,当反应器中水介质的pH值低于2时 $H_2S$ 和 $SO_2$ 液相生成硫磺的反应最为强烈,因而采用反应压力 $>5kg/cm^2$ (表压)、pH值 $<2$ 、温度 $>120^\circ C$ 的条件下进行液相克劳斯反应回收硫磺。

[0008] CN201310546164.X公开了一种用水雾及水蒸汽作为催化剂处理硫化氢气体的方法,采用水雾及水蒸汽作为催化剂,使 $H_2S$ 与 $SO_2$ 发生反应,最佳反应温度为 $50\sim 60^\circ C$ ,硫的转化率可达到90%左右。

[0009] CN201310071884.5公开了一种工业含硫废气脱硫处理的催化体系及其工艺,该催化体系包含多元醇、酸性催化剂和水,反应过程采用低温水相反应,同时对两股分别含 $H_2S$ 和 $SO_2$ 的废气进行处理,总硫脱除率提高至99.95%。

[0010] CN201610841891.2公开了一种硫纳米颗粒分散液的制备方法,该方法主要在溶液相中进行 $H_2S$ 与 $SO_2$ 的氧化还原反应,溶液相为水或易溶于水的小分子有机溶剂与水的混合溶液,其加入的小分子有机溶剂为乙醇、甲醇、二甲基甲酰胺等,目的是为了使得到的硫纳米颗粒具有更好的分散稳定性;上述体系反应温度 $40\sim 80^\circ C$ ,在反应过程中使溶液相处于搅拌状态,以使 $H_2S$ 与 $SO_2$ 充分且均匀地混合在溶液相中,可以制得尺寸小而均一的硫纳米颗粒分散液,作为二次电源技术(锂硫电池等)的硫活性物质。

[0011] CN201110075021.6公开了一种含 $H_2S$ 混合气体的脱硫方法,在反应温度为 $0\sim 80^\circ C$ ,将含 $H_2S$ 与 $SO_2$ 混合气体通入注有四甲基胍羧酸盐复合脱硫剂的喷淋吸收塔或喷雾吸收塔中循环,两者在液相中反应生成硫磺。

[0012] 韩国科学技术研究院在CN200580018462.5公开了一种同时去除 $H_2S$ 与 $SO_2$ 的脱硫法,混合气体与水或含有用于脱硫的第一异相催化剂的水溶液接触,以利用 $SO_2$ 来氧化 $H_2S$ ,含3~5%硫的尾气的处理效率可以高达99%以上。

[0013] 法国石油公司申请了一系列含 $H_2S$ 与 $SO_2$ 混合气体的处理方法和设备,CN200610058953.9所公开方法中,混合气体与含有催化体系的溶剂相接触的温度为 $20\sim 160^\circ C$ ,催化体系至少含有具有至少一个由羧酸官能团构成的官能团A和具有至少一个官能团B的化合物,该官能团B具有至少一个氮原子并且在实施所述方法的条件下与至少一个官能团A进行酸碱类反应;CN97120663.5、CN96196144.9和CN97120546.9分别公开了对含有 $H_2S$ 与 $SO_2$ 混合气体的处理方法和设备。

[0014] 上述所公开的专利中, $H_2S$ 与 $SO_2$ 在纯水中反应所需的压力、温度及pH值均非常苛刻,在有机溶剂或水溶液中反应均需加入缓冲溶液或催化剂,以保持有机溶剂或水溶液为酸性,酸性越强(pH值越低)越有利于反应的进行,装置运行时需定期补充缓冲溶液或催化剂以保持反应所需的酸性条件,因而装置运行费用增加;由于所得的液相硫磺溶液中含缓冲溶液或催化剂,硫磺产品的纯度无法满足市场需求,因而需配套硫磺精制装置以提高硫磺产品的纯度。

## 发明内容

[0015] 现有技术中硫化氢和二氧化硫在液相中反应条件苛刻,一般需要催化剂或缓冲液,过程中易发生副反应,得到的硫磺产品杂质多,给精制带来难度,为解决以上问题,本发明拟提供硫化氢和二氧化硫液相反应脱硫的工艺装置及工艺方法,所述工艺装置针对本发明的方法,可实现硫化氢和二氧化硫在反应溶液中的充分混合及反应,并同步实现产物硫

磺的分离,得到纯度高的硫磺,并将反应溶液循环利用,该工艺系统可安全、稳定、长周期运行。

[0016] 为实现上述技术目的,本发明采用的技术方案如下:

本发明第一方面的技术目的是提供硫化氢和二氧化硫液相反应脱硫的工艺装置,包括反应器和分离器,所述反应器由上至下依次为尾气吸收区、反应区和沉降区;所述沉降区连接分离器,分离器的另一端连接至反应器的尾气吸收区顶部;所述反应区设置有气体管,其固定于反应器上,所述气体管由气体主管和气体支管组成,所述气体主管为由主管I和主管II组成的丁字形管,主管I开口于反应区器壁上,水平延伸至反应器中心并连通主管II,主管II设置于反应器中心并垂直于主管I,所述主管II由上至下连接有若干组气体支管,每组气体支管沿水平方向向器壁伸展并对称分布,所述气体管内各管路互相连通,主管II两端封闭。

[0017] 在上述工艺装置中,进一步的,所述气体支管设置1~6组,优选设置2~4组。

[0018] 在上述工艺装置中,进一步的,每组气体支管设置有2~8根支管,每根支管为圆弧型管。圆弧型管的设计有利于反应气体从其中喷出后对反应溶液形成推动力,促使反应溶液在反应器内旋转,形成自搅拌效果,可极大地增加气体在反应溶液内的溶解,并使其分散均匀,提高反应速率。

[0019] 在上述工艺装置中,进一步的,所述的尾气吸收区与反应区的直径比为0.1:1~1:1,尾气吸收区直径小于反应区时,两者通过锥体形变径相连。

[0020] 在上述工艺装置中,进一步的,所述的尾气吸收区内设置有塔盘和/或填料。所述塔盘设置至少一层,所述塔盘选择抗堵塞性能优良的塔盘,选自浮阀塔盘、筛孔型塔盘、导向筛孔型塔盘、固舌塔盘、浮舌塔盘和立体传质塔盘中的至少一种;所述填料选自拉西环填料、鲍尔环填料、矩鞍填料、弧鞍填料、金属环矩鞍填料、阶梯环填料、纳特环填料、波纹板填料和格栅填料中的至少一种。

[0021] 在上述工艺装置中,进一步的,所述的沉降区为圆柱形、碟形、半球形、椭球形或倒圆锥形,优选为半球形、椭球形或倒圆锥形,最优选为倒圆锥形。

[0022]

本发明第二方面的技术目的是提供利用上述工艺装置进行硫化氢和二氧化硫液相反应脱硫的工艺方法,是将含硫化氢的气体与含二氧化硫的气体由气体管通入反应区,反应区及沉降区内装有反应溶液,所述反应溶液包括水和至少一种能溶于水的有机碱性化合物,所述有机碱性化合物使所述溶液的pH值 $\geq 7.2$ ;硫化氢与二氧化硫反应产生的硫磺沉至沉降区,进入分离器,经液固分离得到硫磺和反应溶液,反应溶液回流至尾气吸收区的顶部,与反应区的反应尾气逆流接触,对未反应完全的反应气体进行吸收后,进入反应区,经吸收后的尾气排出。

[0023] 在上述工艺方法中,优选反应区内反应溶液的pH值为7.2~13.0;更优选的,其pH值为8.0~12.0,最优选为8.0~10.0。

[0024] 在上述工艺方法中,作为进一步的优选,反应区内的反应溶液按其总重量计,其中有机碱性化合物的质量分数为0.1%~30%;优选为2%~30%;更优选为5%~20%。

[0025] 在上述工艺方法中,所选的有机碱性化合物在水中的溶解度 $\geq 0.1\text{g}/100\text{g}$ 水,优选溶解度 $\geq 1\text{g}/100\text{g}$ 水。

[0026] 在上述工艺方法中,需要说明的是,溶液中的有机碱性化合物的选择较为广泛,原则上能溶于水,并在水中有一定溶解度、使溶液呈现碱性的有机碱性化合物即可促进此脱硫反应的进行,那些能与水以任意比例互溶的有机碱性化合物可以达到更好的效果。

[0027] 在上述工艺方法中,作为进一步的优选,所述有机碱性化合物选自其结构式中含有至少1个氮原子的化合物;优选为其结构式中含有1~3个氨基氮的化合物,更优选为含有1个或2个氨基氮的化合物。

[0028] 在上述工艺方法中,作为进一步的优选,所述有机碱性化合物选自以下化合物中的至少一种:羟胺、C1~C10的脂肪胺类、C1~C10的醇胺类、C1~C10的脂环胺类、C6~C10的芳胺类、吡啶、吡啶类衍生物、咪唑、咪唑类衍生物、吡嗪、吡嗪类衍生物、吡唑或吡唑类衍生物。

[0029] 进一步的,所述吡啶类衍生物、咪唑类衍生物、吡嗪类衍生物或吡唑类衍生物为吡啶、咪唑、吡嗪或吡唑中的H被烷基、氨基、烷基氨基、羟基或烷基醇取代的衍生物。所述烷基、烷基氨基和烷基醇中的烷基为C1~C3的烷基。

[0030] 在上述工艺方法中,作为进一步的优选,所述脂肪胺类为C1~C6的脂肪胺类;所述醇胺类为C1~C6的醇胺类、所述脂环胺类为C1~C6的脂环胺类、所述芳胺类为C6~C8的芳胺类。

[0031] 在上述工艺方法中,作为更具体的实施方式,所述有机碱性化合物选自羟胺、三甲胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二甘醇胺、异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、苯甲胺、邻苯二甲胺、间苯二甲胺、对苯二甲胺、四氢吡咯、1-甲基-3-吡咯烷醇、六氢吡啶、吗啉、三亚乙基二胺、二亚乙基三胺、哌嗪、2-甲基哌嗪、吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、吡嗪、羟基吡嗪、氨基吡嗪、甲基吡嗪、咪唑和吡唑中的至少一种。

[0032] 本领域技术人员应当理解的是,在硫化氢和二氧化硫的脱硫反应中,在液相环境下,压力和温度的升高有利于反应的进行,在以往的研究中,二者液相发生脱硫反应的条件较为苛刻,一般需要提高反应温度并增加反应压力。但在本发明的方法中,对硫化氢和二氧化硫反应脱硫的温度和压力并无特殊要求,从节省能源的角度考虑,常温常压下二者在本发明的反应体系即可很容易发生反应。作为一个新的反应体系,本发明仍给出合适的反应温度及压力:温度为0~90℃,优选为20~35℃;反应压力为0.1~5MPa,优选为0.1~1.5MPa,更优选为常压。

[0033] 在上述工艺方法中,作为进一步的优选,通入的反应气中H<sub>2</sub>S或SO<sub>2</sub>的体积分数分别为0.1~100%,优选为3~100%,更优选为10~100%;在上述工艺方法中,所述含硫化氢的气体主要来源于石油炼制、煤化工、天然气处理、精细化工、造纸、制药、化肥、污水处理、地热发电等工业尾气,包括但不限于纯硫化氢气体、炼厂酸性气、克劳斯尾气、天然气净化尾气和以上经过浓缩的气体等。所述含二氧化硫的气体包括但不限于纯二氧化硫气体、S-Zorb装置再生烟气、制硫酸尾气、燃煤锅炉烟气、燃煤电厂烟气、催化裂化催化剂再生烟气、工艺加热炉烟气、焦化烟气、钢铁烧结烟气和浓缩的烟气等。

[0034] 进一步的,反应气中硫化氢和二氧化硫的理论反应比例2:1,在此工艺方法中,优选按照0.1:1~5:1比例通入,更优选为1:1~3:1;最优选以2:1比例混合。若以脱除硫化氢为目的,则按反应比例略过量通入含二氧化硫的气体;若以脱除二氧化硫为目的,则按反应比例略过量通入含硫化氢的气体。

[0035] 在上述工艺方法中,所述含硫化氢的气体与所述含二氧化硫的气体可预先混合后一起通入反应器,或先通入其中一种反应气一定时间,在反应溶液中找到一定的溶解量后,再通入另一种气体。其中优选先通入一种反应气,使反应器内反应溶液pH偏酸性后(pH范围达到7.0以下),再通入另一种反应气,二者会更快更有效地发生反应;与此相应的,优选在反应器内设置有一个在线pH检测仪。

[0036] 在上述工艺方法中,需要说明的是,反应过程中反应区生成的硫磺颗粒在自身重力作用下向反应器底部的沉降区沉积,硫磺浆液从沉降区出口连续或间歇式在线抽出至分离器,经液固分离后,硫磺经过多次洗涤和干燥可得到高纯度的硫磺;分离出的反应溶液回流至尾气吸收区进入反应器内循环利用,还可向其中补充新鲜的反应溶液,一起回流至尾气吸收区的上部。

[0037] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

(1) 采用本发明的工艺装置,反应器的气体管设计可使进入该反应器的反应气体形成有一定弧度的喷射,推动反应区内的液体形成顺时针或逆时针方向的旋转,实现自搅拌,有利于气体在反应溶液内的均匀分散,极大的增加了气体在反应溶液内的溶解速率及反应速率。

[0038] (2) 反应器内的液体旋转时带动反应器下部沉降区内的硫磺浆液旋转,防止硫磺在器壁上沉积结垢,避免硫磺颗粒凝聚结块阻塞管道,保证装置安全、稳定、长周期运行。

[0039] (3) 本发明的硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法,采用含有机碱性化合物的水为反应溶液,实现 $H_2S$ 和 $SO_2$ 在水相环境下的脱硫反应,并且可实现在常温常压条件下,二者反应时间大大缩短,说明二者在水中的溶解速率趋于相近,从而更容易发生反应。而另一方面,随着 $H_2S$ 和 $SO_2$ 的溶解,反应溶液的酸性随之增加(pH值降低),中和了有机碱性化合物的加入带来的碱性,酸性环境也有利于反应的进行,因而两者反应生成硫磺的速率大幅提高。

[0040] (4) 利用本发明的工艺装置和方法, $H_2S$ 与 $SO_2$ 在常温常压下即可发生反应脱硫,反应响应时间低于15秒,所需反应条件温和、设备简单易加工、投资低廉、操作安全。

[0041] (5) 本发明的工艺中,使用的反应溶液吸收 $H_2S$ 与 $SO_2$ 后无需缓冲溶液或催化剂即可发生反应生成硫磺,降低了装置的操作费用,所得的浆液中硫磺不含缓冲溶液或催化剂,容易分离,也降低了硫磺精制的费用,提高了硫磺产品的纯度。

[0042] (6) 本发明的工艺中,反应区的反应溶液可在分离后循环利用,既能吸收反应尾气中的硫化氢和二氧化硫使尾气达标排放,又能回收反应尾气中的硫化氢和二氧化硫进一步反应,增加硫磺的产率和对废气的处理能力。

[0043] (7) 传统及改良后的克劳斯工艺对原料气中 $H_2S$ 含量均有要求,需要达到10%以上,对于浓度较低的需进行提浓处理后进入克劳斯装置;而本发明的反应体系适用于任意比例的 $H_2S$ 与 $SO_2$ 的反应,可以应对含 $H_2S$ 的酸性气及含 $SO_2$ 的烟气流量和组成变化较大的工况。

[0044] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

## 附图说明

[0045] 图1为实施例1的工艺装置示意图;

图2为图1中反应区气体管的俯视图;



其中,100.反应器,200.分离器,101.尾气吸收区,102.反应区,103.沉降区,104.气体管,1041.气体主管,1041-1.主管I,1041-2.主管II,1042.气体支管,105.pH在线监测仪。

### 具体实施方式

[0046] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

#### [0047] 实施例1

硫化氢和二氧化硫液相反应脱硫的工艺装置,如图1所示,包括反应器100和分离器200,所述反应器100由上至下依次为尾气吸收区101、反应区102、沉降区103;尾气吸收区101与反应区102的直径比为1:2,两者通过锥体形变径相连。尾气吸收区101内装有浮阀塔盘;所述反应区102上设置有气体管104,其固定于反应器100上,所述气体管104由气体主管1041和气体支管1042组成,所述气体主管1041为由主管I1041-1和主管II1041-2组成的丁字形管,主管I1041-1开口于反应区102的器壁上,水平延伸至反应器100中心并连通主管II1041-2,主管II1041-2设置于反应器100中心并垂直于主管I1041-1,所述主管II1041-2由上至下连接4组气体支管1042,每组气体支管1042设置有4根圆弧形支管,沿水平方向向器壁伸展并对称分布,如图2所示;所述气体管104内各管路互相连通,主管II1041-2两端封闭;反应区102的器壁内还设置有pH在线监测仪105,所述沉降区103为倒圆锥形,其底部出口连接分离器200,分离器200的另一端连接至反应器的尾气吸收区101上部。

#### [0048] 实施例2

利用图1所示的工艺装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法如下:

先将纯SO<sub>2</sub>气体经由气体管104通入到反应器100的反应区102,气体依次经过主管I1041-1和主管II1041-2由气体支管1042喷入至反应区的反应溶液内,反应溶液为有机碱性化合物的水溶液,带动反应溶液旋转,实现了反应器内液体自搅拌的效果,有利于SO<sub>2</sub>气体在反应溶液内的均匀分散,并极大的增加了SO<sub>2</sub>气体在反应溶液内的溶解速率,当pH在线监测仪105显示为6.5时,开始向反应区102内通入纯H<sub>2</sub>S气体,反应区102内的液体很快变为黄色,可见二者立即反应生成硫磺;硫磺在重力作用下进入沉降区103,随同部分反应溶液从沉降区103底部流出,由泵打入分离器200,将硫磺和反应溶液分离,向分离得到的反应溶液中补充新鲜的反应溶液后经泵加压后送至尾气吸收区101顶部,先与反应区102内的反应尾气逆向接触脱除尾气中少量未完全反应的SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S,再进入反应区102进行循环利用,经吸收后的尾气排空。

[0049] 上述工艺中所使用的有机碱性化合物水溶液为苯甲胺溶液,质量分数为30%,SO<sub>2</sub>气体流量为300mL/min,H<sub>2</sub>S气体流量为600mL/min。通入H<sub>2</sub>S后两气体的反应响应时间为5s,反应器100内的反应温度和压力为常温常压。

[0050] 待装置平稳运行2h后,对分离器200分离所得的硫磺进行多次洗涤,干燥称重,根据物料平衡计算,H<sub>2</sub>S的转化率为94.8%。

#### [0051] 实施例3

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为20%的苯甲胺溶液外,其他条件同实施例2。

[0052] 通入H<sub>2</sub>S后两气体的反应响应时间为5s,根据物料平衡计算,H<sub>2</sub>S的转化率为94.9%。

**[0053] 实施例4**

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

除有机碱性化合物水溶液为20%的异丙醇胺溶液，SO<sub>2</sub>气体流量为400mL/min，H<sub>2</sub>S气体的流量为800mL/min外，其他条件同实施例2。

[0054] 根据物料平衡计算，H<sub>2</sub>S的转化率为98.5%。

**[0055] 实施例5**

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

除有机碱性化合物水溶液为15%的三甲胺溶液外，其他条件同实施例2。

[0056] 根据物料平衡计算，H<sub>2</sub>S的转化率为97.3%。

**[0057] 实施例6**

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

所用的有机碱性化合物水溶液为15%的二甘醇胺，向反应器内先通入H<sub>2</sub>S气体，流量为300mL/min，待pH在线监测仪105显示为6.8时，再向其中通入SO<sub>2</sub>气体，流量为150mL/min，其他条件同实施例2。

[0058] 根据物料平衡计算，SO<sub>2</sub>的转化率为98.8%。

**[0059] 实施例7**

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

所用的有机碱性化合物水溶液为5%的吡啶，向反应器内先通入H<sub>2</sub>S气体，流量为500mL/min，待pH在线监测仪105显示为6.8时，再向其中通入SO<sub>2</sub>气体，流量为250mL/min，其他条件同实施例2。

[0060] 根据物料平衡计算，SO<sub>2</sub>的转化率为97.0%。

**[0061] 实施例8**

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

除有机碱性化合物水溶液为2%的四氢吡咯溶液，SO<sub>2</sub>气体流量为250mL/min，H<sub>2</sub>S气体的流量为500mL/min外，其他条件同实施例2。

[0062] 根据物料平衡计算，H<sub>2</sub>S的转化率为92.8%。

**[0063] 实施例9**

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

所用的有机碱性化合物水溶液为0.5%的1-甲基-3-吡咯烷醇，向反应器内先通入H<sub>2</sub>S气体，流量为300mL/min，待pH在线监测仪105显示为6.8时，再向其中通入SO<sub>2</sub>气体，流量为150mL/min，其他条件同实施例2。

[0064] 根据物料平衡计算，SO<sub>2</sub>的转化率为78.8%。

**[0065] 实施例10**

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

除有机碱性化合物水溶液为20%的1,3-丙二胺溶液，SO<sub>2</sub>气体流量为500mL/min，H<sub>2</sub>S气体的流量为1000mL/min外，其他条件同实施例2。

[0066] 根据物料平衡计算，H<sub>2</sub>S的转化率为99.2%。

**[0067] 实施例11**

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

所使用的有机碱性化合物水溶液为10%的乙二胺溶液,SO<sub>2</sub>气体总流量为300mL/min,H<sub>2</sub>S气体的总流量为600mL/min;其他操作条件同实施例2。

[0068] 根据物料平衡计算,H<sub>2</sub>S的转化率为96.6%。

[0069] 实施例12

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

所使用的有机碱性化合物水溶液为1%的对苯二甲胺溶液,SO<sub>2</sub>气体总流量为150mL/min,H<sub>2</sub>S气体的总流量为300mL/min;其他操作条件同实施例2。

[0070] 根据物料平衡计算,H<sub>2</sub>S的转化率为74.2%。

[0071] 实施例13

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为20%的三亚乙基二胺溶液,SO<sub>2</sub>气体总流量为500mL/min,H<sub>2</sub>S气体的总流量为1000mL/min外,其他条件同实施例2。

[0072] 根据物料平衡计算,H<sub>2</sub>S的转化率为99.5%。

[0073] 实施例14

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为10%的哌嗪溶液,SO<sub>2</sub>气体流量为350mL/min,H<sub>2</sub>S气体的流量为700mL/min外,其他条件同实施例2。

[0074] 根据物料平衡计算,H<sub>2</sub>S的转化率为98.5%。

[0075] 实施例15

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为3%的吡嗪溶液,SO<sub>2</sub>气体流量为500mL/min,H<sub>2</sub>S气体的流量为1000mL/min外,其他条件同实施例2。

[0076] 根据物料平衡计算,H<sub>2</sub>S的转化率为96.9%。

[0077] 实施例16

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为5%的羟基吡嗪溶液,SO<sub>2</sub>气体流量为200mL/min,H<sub>2</sub>S气体的流量为400mL/min外,其他条件同实施例2。

[0078] 根据物料平衡计算,H<sub>2</sub>S的转化率为96.7%。

[0079] 实施例17

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为25%的吗啉溶液,SO<sub>2</sub>气体流量为1000mL/min,H<sub>2</sub>S气体的流量为2000mL/min外,其他条件同实施例2。

[0080] 根据物料平衡计算,H<sub>2</sub>S的转化率为99.7%。

[0081] 实施例18

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为10%的咪唑溶液,SO<sub>2</sub>气体流量为500mL/min,H<sub>2</sub>S气体的流量为1000mL/min外,其他条件同实施例2。

[0082] 根据物料平衡计算,H<sub>2</sub>S的转化率为98.8%。

[0083] 实施例19

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

除有机碱性化合物水溶液为6%的咪唑溶液，SO<sub>2</sub>气体流量为500mL/min，H<sub>2</sub>S气体的流量为1000mL/min外，其他条件同实施例2。

[0084] 根据物料平衡计算，H<sub>2</sub>S的转化率为96.5%。

[0085] 实施例20

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

除有机碱性化合物水溶液为5%的二亚乙基三胺溶液，SO<sub>2</sub>气体流量为400mL/min，H<sub>2</sub>S气体的流量为800mL/min外，其他条件同实施例2。

[0086] 根据物料平衡计算，H<sub>2</sub>S的转化率为97.1%。

[0087] 实施例21

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

除有机碱性化合物水溶液为10%的N-甲基二乙醇胺溶液，SO<sub>2</sub>气体流量为200mL/min，H<sub>2</sub>S气体的流量为400mL/min外，其他条件同实施例2。

[0088] 根据物料平衡计算，H<sub>2</sub>S的转化率为99.7%。

[0089] 实施例22

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

除有机碱性化合物水溶液为15%的N-甲基二乙醇胺溶液，SO<sub>2</sub>气体采用S-Zorb再生烟气(SO<sub>2</sub>体积分数为4.5%)，流量为500mL/min，H<sub>2</sub>S气体采用某石化企业酸性气(干气、液化气等脱硫装置的富液再生所产生的酸性气，其中H<sub>2</sub>S体积含量为55%)，流量为80mL/min外，其他条件同实施例2。

[0090] 根据物料平衡计算，H<sub>2</sub>S的转化率为96.8%。

[0091] 实施例23

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

除有机碱性化合物水溶液为8%的N,N-二甲基乙醇胺溶液，SO<sub>2</sub>气体采用催化裂化再生烟气(SO<sub>2</sub>体积分数为1.45%)，流量为1000mL/min，H<sub>2</sub>S气体采用某石化企业酸性气(污水汽提酸性气，其中H<sub>2</sub>S体积含量为60%)，流量为50mL/min外，其他条件同实施例2。

[0092] 根据物料平衡计算，H<sub>2</sub>S的转化率为94.0%。

[0093] 实施例24

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

除有机碱性化合物水溶液为20%的三乙醇胺溶液，SO<sub>2</sub>气体采用纯SO<sub>2</sub>，流量为300mL/min，H<sub>2</sub>S气体采用某石化企业酸性气(经提浓后的酸性气，其中H<sub>2</sub>S体积含量为95%)，流量为630mL/min，其他条件同实施例2。

[0094] 根据物料平衡计算，H<sub>2</sub>S的转化率为99.2%。

[0095] 实施例25

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法：

除有机碱性化合物水溶液为12%的三乙醇胺溶液，SO<sub>2</sub>气体采用S-Zorb再生烟气(SO<sub>2</sub>体积分数为4.5%)，流量为1000mL/min，H<sub>2</sub>S气体采用某石化企业酸性气(干气、液化气等脱硫装置的富液再生所产生的酸性气，其中H<sub>2</sub>S体积含量为55%)，流量为160mL/min外，其他条件同实施例2。

[0096] 根据物料平衡计算, H<sub>2</sub>S的转化率为97.2%。

[0097] 实施例26

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为6%的三乙醇胺溶液, SO<sub>2</sub>气体采用S-Zorb再生烟气(SO<sub>2</sub>体积分数为4.5%), 流量为1000mL/min, H<sub>2</sub>S气体采用某石化企业酸性气(干气、液化气等脱硫装置的富液再生所产生的酸性气, 其中H<sub>2</sub>S体积含量为55%), 流量为160mL/min外, 其他条件同实施例2。

[0098] 根据物料平衡计算, H<sub>2</sub>S的转化率为95.1%。

[0099] 实施例27

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为12%的4-甲基吡啶溶液, SO<sub>2</sub>气体采用燃煤锅炉烟气(SO<sub>2</sub>体积含量为0.5%), 流量为5000mL/min, H<sub>2</sub>S气体采用某石化企业酸性气(经提浓后的酸性气, 其中H<sub>2</sub>S体积含量为95%), 流量为50mL/min外, 其他条件同实施例2。

[0100] 根据物料平衡计算, H<sub>2</sub>S的转化率为94.2%。

[0101] 实施例28

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为5%的2-甲基吡啶和5%的1,2-丙二胺的混合胺溶液, SO<sub>2</sub>气体采用燃煤锅炉烟气(SO<sub>2</sub>体积含量为0.5%), 流量为3000mL/min, H<sub>2</sub>S气体采用某石化企业酸性气(经提浓后的酸性气, 其中H<sub>2</sub>S体积含量为95%), 流量为30mL/min外, 其他条件同实施例2。

[0102] 根据物料平衡计算, H<sub>2</sub>S的转化率为92.7%。

[0103] 实施例29

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为1%的甲基吡啶和9%的N-甲基二乙醇胺的混合胺溶液, SO<sub>2</sub>气体采用催化裂化再生烟气(SO<sub>2</sub>体积分数为1.45%), 流量为2000mL/min, H<sub>2</sub>S气体采用某石化企业酸性气(污水汽提酸性气, 其中H<sub>2</sub>S体积含量为60%), 流量为95mL/min外, 其他条件同实施例2。

[0104] 根据物料平衡计算, H<sub>2</sub>S的转化率为96.0%。

[0105] 实施例30

采用图1所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺方法:

除有机碱性化合物水溶液为5%的二亚乙基三胺、5%的乙醇胺和5%的N,N-二乙基乙醇胺的混合胺溶液, SO<sub>2</sub>气体采用催化裂化再生烟气(SO<sub>2</sub>体积分数为1.45%), 流量为2000mL/min, H<sub>2</sub>S气体采用某石化企业酸性气(污水汽提酸性气, 其中H<sub>2</sub>S体积含量为60%), 流量为95mL/min外, 其他条件同实施例2。

[0106] 根据物料平衡计算, H<sub>2</sub>S的转化率为97.8%。

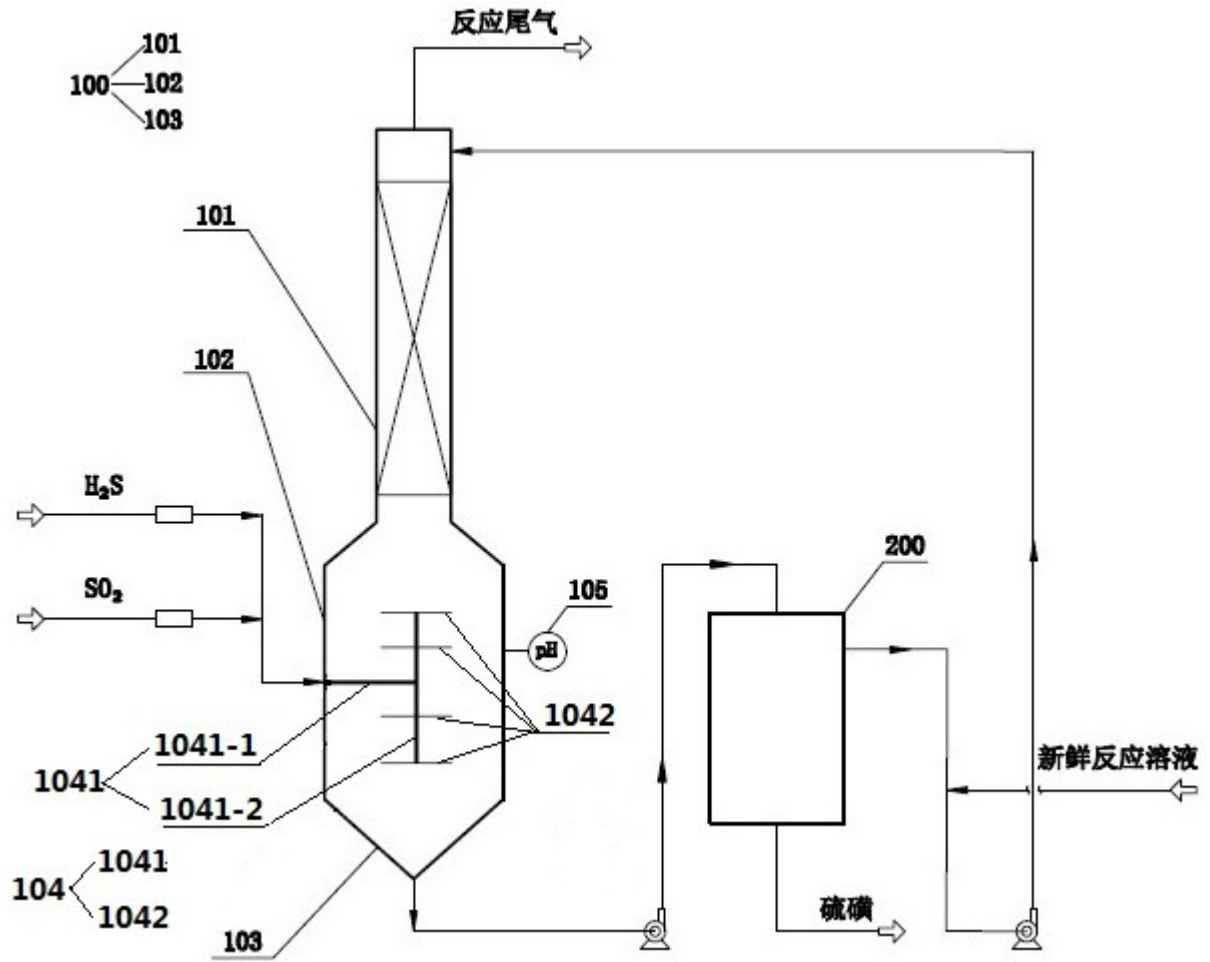


图1

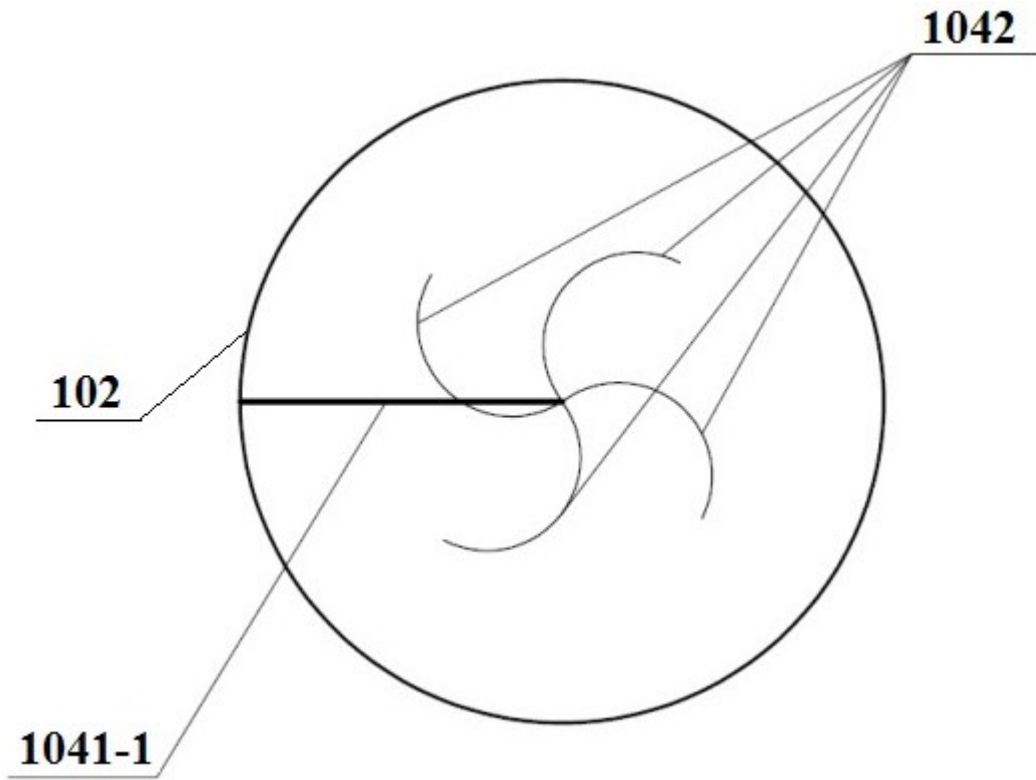


图2