



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105327599 B

(45)授权公告日 2018.05.04

(21)申请号 201410248100.6

(22)申请日 2014.06.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105327599 A

(43)申请公布日 2016.02.17

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 255400 山东省淄博市临淄区124信箱
齐鲁石化公司科技处

(72)发明人 刘爱华 商剑锋 罗保军 刘剑利
许金山 张文亮 韩鹏 徐翠翠
陶卫东

(74)专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有
限公司 37212
代理人 耿霞

(51)Int.Cl.

B01D 53/75(2006.01)

B01D 53/48(2006.01)

B01D 53/52(2006.01)

F23G 7/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 103480252 A,2014.01.01,

CN 1960940 A,2007.05.09,

CN 101343044 A,2009.01.14,

CN 103539077 A,2014.01.29,

EP 0049008 B1,1985.03.13,

CN 103663386 A,2014.03.26,

审查员 杨波

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

液硫脱气废气的处理方法

(57)摘要

本发明涉及一种液硫脱气废气的处理方法,属于硫磺回收技术领域。该处理方法具体为:液硫脱气的废气被抽射至加氢反应器前,与在线加热炉的空气混合,在在线加热炉内氧气与烃类燃料气反应被消耗,过程气经在线加热炉加热后,与Claus尾气一起进入加氢反应器反应生成硫化氢,含硫化氢的加氢尾气经急冷塔降温,进入胺液吸收塔,胺液吸收加氢尾气中的硫化氢得到净化尾气,净化尾气引入焚烧炉焚烧后排放。本发明采用投资少、操作费用低的环保节能技术,将液硫脱气废气中的硫及含硫化合物得到回收,降低硫磺装置烟气SO₂排放浓度,解决现行和新建硫磺回收装置环保不达标的现实问题,满足即将执行的新的环保标准要求。

1. 一种液硫脱气废气的处理方法,该方法包括硫磺回收装置尾气净化单元的Claus尾气(3),Claus尾气(3)再热采用在线加热炉(4),液硫脱气采用空气鼓泡脱气或气提塔脱气工艺,液硫脱气的废气以蒸汽(20)为动力,其特征在于:

液硫脱气的废气被抽射至加氢反应器(5)前,与在线加热炉(4)的空气(1)混合,在在线加热炉(4)内氧气与烃类燃料气(2)反应被消耗,过程气经在线加热炉(4)加热后,与Claus尾气(3)一起进入加氢反应器(5)反应生成硫化氢,含硫化氢的加氢尾气经急冷塔(7)降温,进入胺液吸收塔(10),胺液吸收加氢尾气中的硫化氢得到净化尾气(14),净化尾气(14)引入焚烧炉(15)焚烧后排放;

硫磺回收装置尾气净化单元Claus尾气(3)是指硫磺回收工艺中的酸性气经反应炉、一级硫冷器、一级反应器、二级硫冷器、二级反应器、三级硫冷器后产生的气体,Claus尾气(3)组成以体积百分数表示为 $H_2S:0-5\%$ 、 $SO_2:0-2\%$ 、 $CO_2:0-0.2\%$,其余为硫蒸汽、饱和水蒸汽和氮气;

液硫脱气时,空气(1)气量为每公斤液硫 $0.02-0.10kg$ 的空气(1);

蒸汽(20)压力 $0.03-0.1MPa$,蒸汽(20)气量 $0.1-2t/h$;

过程气经在线加热炉(4)加热至 $200-300^{\circ}C$;

过程气组成以体积百分数表示为: $H_2S:0-3\%$ 、 $SO_2:0-1\%$ 、 $CO_2:0-0.1\%$,其余为硫蒸汽、水蒸汽和氮气;

含硫化氢的加氢尾气经急冷塔(7)降温至 $25-42^{\circ}C$;

吸收硫化氢的胺液进入再生塔(12)进行再生,再生酸性气与反应炉酸性气混合,进一步回收元素硫。

液硫脱气废气的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液硫脱气废气的处理方法,属于硫磺回收技术领域。

背景技术

[0002] 随着社会的发展,环境污染问题已成为经济高速发展的制约因素,是各国政府立法必不可少的重要内容。工业发达国家对硫排放非常严格,美国联邦政府环境保护局法规规定石油炼制工业加热炉烟气、硫磺尾气和催化裂化再生烟气SO₂排放浓度限值为50ppm(v),约折合143mg/m³。

[0003] 目前国内硫磺装置烟气SO₂排放浓度执行GB16297-1996《大气污染物综合排放标准》,标准规定SO₂排放浓度小于960mg/m³。即将执行的新的环保标准,规定硫磺装置烟气SO₂排放浓度限值为400mg/m³,特别排放限值为200mg/m³。目前大多数硫磺装置烟气中SO₂含量在960mg/m³以下,难以实现200mg/m³标准要求。

[0004] 液硫脱气是硫回收装置安全生产的一个十分重要的措施,克劳斯法生产的硫磺通常H₂S在300-500ppm,如不进行液硫脱气,溶解在液硫中的多硫化物(H₂S_x)和H₂S在液硫储存、运输和加工过程中多硫化物(H₂S_x)就会分解生成H₂S并释放出来,当H₂S积聚达到一定浓度时,就会发生毒害甚至有爆炸危险。另一方面,未脱气硫磺成型的固体硫磺的易碎性高,在装卸和运输过程中会产生更多的硫磺细粒和粉尘。

[0005] JACOBS采用Shell公司的专利液硫脱气技术,在液硫池中设置气提塔,空气通过气提塔,液硫在空气流的强力搅拌下,溶解的多硫化氢(H₂S_x)分解成H₂S,H₂S随空气一起进入气相空间。分出H₂S的气体经蒸汽喷射器抽送至尾气焚烧炉。KTI采用BP公司Amoco专利液硫脱气技术,气提塔为一台催化填料塔,塔置于液硫池上方,液硫池中液硫经泵升压后与空气一起从下部进入气提塔。液硫与空气通过填料层后,溶解的多硫化氢(H₂S_x)分解成H₂S,H₂S随空气一起进入气相空间,混合气送至焚烧炉。NIGI公司开发的SINI液硫脱气工艺,采用了筛板塔,塔置于液硫池上方,液硫池中液硫经泵升压后与空气一起从下部进入气提塔。液硫与空气通过筛孔达到密切接触,溶解的多硫化氢(H₂S_x)分解成H₂S,H₂S随空气一起进入气相空间,混合气送至焚烧炉或反应炉。

[0006] 如液硫脱气废气送至焚烧炉焚烧后排放,其中的硫化氢和硫蒸汽等含硫物质燃烧转化为SO₂,将增加烟气SO₂排放浓度100-300mg/m³,无法满足新的环保标准要求。如液硫脱气废气送至反应炉重新回收硫磺,将会导致反应炉炉膛温度降低30℃左右,必须采取酸性气预热措施,弥补炉膛温度的降低,将大幅增加装置能耗,并相应增加管线和设备尺寸。而且,存在高浓度酸性气反串至液硫池的安全隐患。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种液硫脱气废气的处理方法,采用投资少、操作费用低的环保节能技术,将液硫脱气废气中的硫及含硫化合物得到回收,降低硫磺装置烟气SO₂排放浓度,解决现行和新建硫磺回收装置环保不达标现实问题,满足即将执行的新的环保

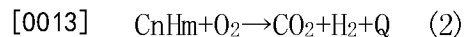
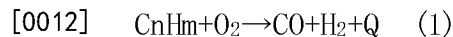
标准要求。

[0008] 本发明所述的一种液硫脱气废气的处理方法,该方法包括硫磺回收装置尾气净化单元的Claus尾气,Claus尾气再热采用在线加热炉,液硫脱气采用空气鼓泡脱气或气提塔脱气工艺,液硫脱气的废气以蒸汽为动力,其特征在于:

[0009] 液硫脱气的废气被抽射至加氢反应器前,与在线加热炉的空气混合,在在线加热炉内氧气与烃类燃料气反应被消耗,过程气经在线加热炉加热后,与Claus尾气一起进入加氢反应器反应生成硫化氢,含硫化氢的加氢尾气经急冷塔降温,进入胺液吸收塔,胺液吸收加氢尾气中的硫化氢得到净化尾气,净化尾气引入焚烧炉焚烧后排放。

[0010] 所述的硫磺回收装置尾气净化单元Claus尾气是指Claus+还原吸收硫磺回收工艺中的酸性气经反应炉、一级硫冷器、一级反应器、二级硫冷器、二级反应器、三级硫冷器后产生的气体,Claus尾气组成以体积百分数表示为 $H_2S:0-5\%$ 、 $SO_2:0-2\%$ 、 $CO_2:0-0.2\%$,其余为硫蒸汽、饱和水蒸汽和氮气。优选 $H_2S:0-3\%$ 、 $SO_2:0-1\%$ 、 $CO_2:0-0.1\%$,其余为硫蒸汽、饱和水蒸汽和氮气。

[0011] 所述的在线加热炉是以瓦斯或天然气为燃料,与空气燃烧后为Claus尾气再热的加热设备。在没有外供氢源的硫磺回收装置上,应控制在线加热炉燃料次当量燃烧,为Claus尾气再热的同时产生氢气,给加氢反应器内部进行的加氢反应提供氢源,主要反应如下:



[0014] 所述的液硫脱气采用空气鼓泡脱气或气提塔脱气工艺,是指液硫脱气以空气为气源的所有液硫脱气工艺,该工艺产生的液硫脱硫废气组成为:空气、硫蒸汽、硫化氢、二氧化硫、有机硫等,气量为每公斤液硫0.02-0.10kg气体,优选0.04-0.06kg。

[0015] 所述的过程气经在线加热炉加热至200-300℃。

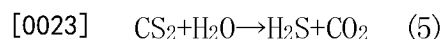
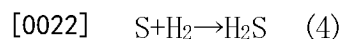
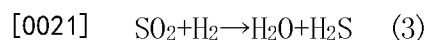
[0016] 所述的液硫脱气的废气与加氢反应器前在线加热炉的空气混合,是指液硫脱气的废气以空气的形式引入在线加热炉,降低在线加热炉的配风量,其中的氧气与烃类燃料气反应被消耗掉,发生的化学反应同反应式(1)、(2)。

[0017] 液硫脱气的废气引入在线加热炉,采用蒸汽作为动力,蒸汽压力0.03-0.1MPa,优选0.5-0.1MPa;蒸汽气量0.1-2t/h,优选0.3-1.0t/h。

[0018] 所述的进入加氢反应器的过程气组成以体积百分数表示为: $H_2S:0-3\%$ 、 $SO_2:0-1\%$ 、 $CO_2:0-0.1\%$,其余为硫蒸汽、水蒸汽和氮气。

[0019] 所述的加氢催化剂应具有良好的低温加氢和水解活性,以及较高的水热稳定性,满足液硫脱气废气含水蒸汽量大,以及硫蒸汽2秒内完全加氢的反应要求,避免硫穿透现象发生。优选中国石化齐鲁分公司研究院开发的高活性加氢催化剂LSH-03(专利号:201010269123.7)。

[0020] 所述的过程气在加氢反应器内加氢催化剂的作用下含硫化合物加氢或水解转化为硫化氢,主要发生如下加氢反应:



[0024] $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ (6)

[0025] 含硫化氢的加氢尾气经急冷塔降温至25-42℃,优选30-38℃,进入装有高效脱硫溶剂的胺液吸收塔,硫化氢被胺液吸收。吸收硫化氢之后的富胺液,进入胺液再生塔,再生酸性气重新返回热反应段进一步回收元素硫,再生后胺液返回吸收塔使用;吸收硫化氢后的净化尾气硫化氢含量降至低于100ppm(v)以下,引入焚烧炉焚烧后达标排放。

[0026] 本发明与现有技术相比,具有以下优异效果:

[0027] (1) 提供了一种较经济的降低硫磺回收装置 SO_2 排放浓度的方法,与液硫脱气废气直接引入焚烧炉焚烧处理相比,可降低硫磺装置烟气 SO_2 排放浓度100-300mg/m³,解决现行和新建硫磺装置排放不达标的现实问题,满足即将执行的新的环保标准。

[0028] (2) 液硫脱气废气部分代替在线加热炉的空气,降低空气用量,从而降低了硫磺装置过程气气量,缩小了管线和设备尺寸。

[0029] (3) 液硫脱气废气部分代替在线加热炉的空气,控制了燃烧次当量,氧气在在线加热炉内被消耗,降低了加氢反应器的用氢量,同时避免了氧气对加氢催化剂的活性的影响,有利于延长催化剂的使用寿命。

附图说明

[0030] 图1是本发明工艺流程图;

[0031] 图2是对比工艺流程图;

[0032] 图中:1、空气;2、烃类燃料气;3、Claus尾气;4、在线加热炉;5、加氢反应器;6、蒸汽发生器;7、急冷塔;8、循环水泵;9、污水;10、吸收塔;11、富溶剂泵;12、再生塔;13、贫液;14、净化尾气;15、焚烧炉;16、烟囱;17、鼓风机;18、流量计;19、脱气池;20、蒸汽;21、蒸汽喷射器;22、液硫池。

具体实施方式

[0033] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明。

[0034] 实施例1-3、对比例1都采用中国石化齐鲁分公司研究院开发的高活性加氢催化剂LSH-03(专利号:201010269123.7)。

[0035] 实施例1

[0036] 工艺流程如图1所示。该工艺硫磺回收装置的尾气净化单元Claus尾气3再热采用在线加热炉4,液硫脱气采用空气鼓泡脱气或气提塔脱气工艺,液硫脱气的废气以蒸汽20为动力,废气与加氢反应器5前的在线加热炉4的空气1混合,经在线加热炉4加热至200-300℃,与Claus尾气3一起进入加氢反应器5,在加氢反应器5内特殊加氢催化剂的作用下,含硫化合物加氢转化为硫化氢,含硫化氢的加氢尾气然后经急冷塔7降温,进入胺液吸收塔10,胺液吸收加氢尾气中的硫化氢得到净化尾气14,净化尾气14引入焚烧炉15焚烧后排放。

[0037] 硫磺回收装置尾气净化单元Claus尾气3组成以体积百分数表示为 H_2S :2%、 SO_2 :1%、 COS :0.05%,其余为硫蒸汽、饱和水蒸汽和氮气。

[0038] 液硫脱气采用空气鼓泡脱气或气提塔脱气工艺,气量为每公斤液硫0.05kg空气1。

[0039] 液硫脱气的废气引入在线加热炉4,采用蒸汽20作为动力,蒸汽20压力0.1MPa;蒸汽20气量0.5t/h。

- [0040] 含硫化氢的加氢尾气经急冷塔7降温至38℃。
- [0041] 实施后硫磺装置烟气SO₂排放浓度见表1。
- [0042] 吸收硫化氢的胺液(富胺液)进入再生塔12进行再生,再生酸性气与反应炉酸性气混合,重新返回热反应段进一步回收元素硫。
- [0043] 实施例2
- [0044] 采用实施例1的工艺路线,硫磺回收装置尾气净化单元Claus尾气3组成以体积百分数表示为H₂S:1%、SO₂:0.5%、COS:0.02%,其余为硫蒸汽、饱和水蒸汽和氮气。
- [0045] 液硫脱气采用空气鼓泡脱气或气提塔脱气工艺,气量为每公斤液硫0.06kg空气1。
- [0046] 液硫脱气的废气引入在线加热炉4,采用蒸汽20作为动力,蒸汽20压力0.3MPa;蒸汽20气量0.5t/h。
- [0047] 含硫化氢的加氢尾气经急冷塔7降温至38℃。
- [0048] 实施后硫磺装置烟气SO₂排放浓度见表1。
- [0049] 实施例3
- [0050] 采用实施例1的工艺路线,硫磺回收装置尾气净化单元Claus尾气3组成以体积百分数表示为H₂S:2%、SO₂:1.0%、COS:0.05%,其余为硫蒸汽、饱和水蒸汽和氮气。
- [0051] 液硫脱气采用空气鼓泡脱气或气提塔脱气工艺,气量为每公斤液硫0.1kg空气1。
- [0052] 液硫脱气的废气引入在线加热炉4,采用蒸汽20作为动力,蒸汽20压力0.3MPa;蒸汽20气量1.0t/h。
- [0053] 含硫化氢的加氢尾气经急冷塔7降温至40℃。
- [0054] 实施后硫磺装置烟气SO₂排放浓度见表1。
- [0055] 对比例1
- [0056] 按图2工艺流程,液硫脱气的废气直接引入尾气焚烧炉15焚烧。硫回收尾气处理的方法与实施例1相同。
- [0057] 硫磺回收装置尾气净化单元Claus尾气3组成以体积百分数表示为H₂S:2%、SO₂:1.0%、COS:0.05%,其余为硫蒸汽、饱和水蒸汽和氮气。
- [0058] 液硫脱气采用空气鼓泡脱气或气提塔脱气工艺,气量为每公斤液硫0.1kg空气1。
- [0059] 液硫脱气的废气引入在线加热炉4,采用蒸汽20作为动力,蒸汽20压力0.3MPa;蒸汽20气量1.0t/h。
- [0060] Claus尾气3经在线加热炉4再热至200-300℃后,在加氢反应器5内加氢催化剂的作用下,含硫化合物加氢转化为硫化氢,含硫化氢的加氢尾气然后经急冷塔7降温至40℃,进入胺液吸收塔10,胺液吸收加氢尾气中的硫化氢,净化尾气14与液硫脱气的废气混合,引入焚烧炉15焚烧后排放。
- [0061] 硫磺装置烟气SO₂排放浓度见表1。
- [0062] 吸收硫化氢的胺液(富胺液)进入再生塔12进行再生,再生酸性气与反应炉酸性气混合,重新返回热反应段进一步回收元素硫。
- [0063] 液硫脱硫废气组成为:空气、硫蒸汽、硫化氢、二氧化硫、有机硫等,在焚烧炉内被加热到500-800℃,将硫蒸汽、硫化氢、有机硫等转化为SO₂。
- [0064] 表1中:样品编号1-9表示对9个样品做的平行实验。
- [0065] 表1 硫磺装置烟气SO₂排放浓度 单位:mg/m³

[0066]

样品编号	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1
1	202	180	280	450
2	186	220	265	389
3	150	260	270	420
4	201	201	220	386
5	220	198	230	398

[0067]

6	230	169	198	400
7	280	256	200	450
8	286	232	210	520
9	270	200	256	480

[0068] 从表1结果可以看出,采用本发明(实施例1、2、3)硫磺装置烟气SO₂排放浓度低于300mg/m³,相比对比例1的工艺流程烟气SO₂排放浓度降低100-300mg/m³。现有硫磺装置采用较低的投资,改变液硫脱气废气的处理方式,即可满足即将执行的环保法规要求。

[0069] 对比例2

[0070] 采用与实施例1相同的方法,加氢反应器5装填中国石化齐鲁分公司研究院开发的普通Claus尾气3加氢催化剂LS-951(专利号:200310105748.X),液硫脱气废气经加热器加热到所需温度。实施例1和对比例2采用不同加氢催化剂的试验结果见表2。

[0071] 表2 不同加氢催化剂试验结果

[0072]

入口温度, °C		实施例1(本发明)	对比例2
220	加氢转化率, %	100	70
	水解转化率, %	100	51
	现象	运转正常	急冷塔积硫
240	加氢转化率, %	100	95
	水解转化率, %	100	80
	现象	运转正常	急冷塔积硫
260	加氢转化率, %	100	100
	水解转化率, %	100	95
	现象	运转正常	急冷塔积硫
280	加氢转化率, %	100	100
	水解转化率, %	100	100
	现象	运转正常	运转正常

[0073] 从表2结果可以看出,实施例1加氢反应器5使用中国石化齐鲁分公司研究院开发的高活性加氢催化剂LSH-03,加氢反应器5入口温度可降至220°C,硫磺装置运转正常,液硫脱气的废气不需要加热,可直接与Claus尾气3混合;对比例2使用常规Claus尾气加氢催化剂LS-951,需要增加气体加热器,将液硫脱气废气加热到280°C左右,才能保证加氢转化率和水解转化率达到100%,低于260°C加氢转化率和水解转化率均不能满足使用要求,且经

常发生急冷塔7堵塔现象,说明液硫脱气废气携带的硫蒸汽未能完全加氢,发生了硫穿透的现象。因此采用高活性加氢催化剂LSH-03效果更好。

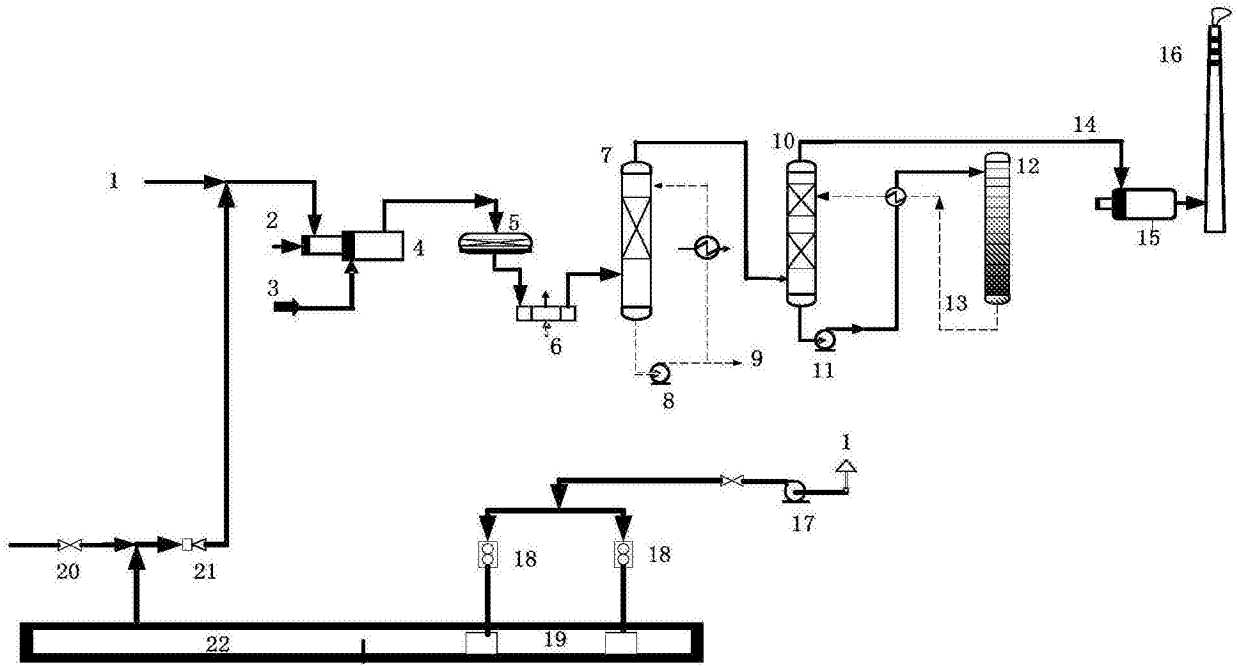


图1

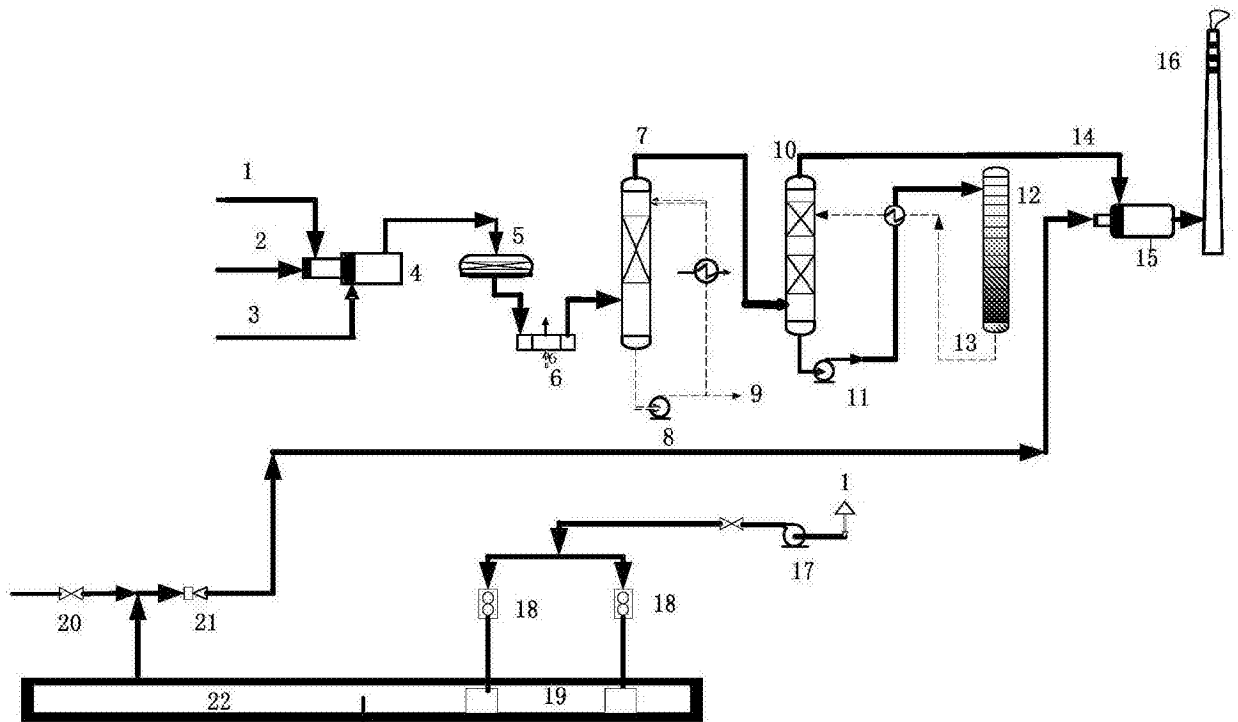


图2