



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109529567 B

(45) 授权公告日 2021.07.09

(21) 申请号 201710857887.X

CN 101920159 A, 2010.12.22

(22) 申请日 2017.09.21

CN 1421264 A, 2003.06.04

(65) 同一申请的已公布的文献号

US 2010210890 A1, 2010.08.19

申请公布号 CN 109529567 A

US 2017044015 A1, 2017.02.16

(43) 申请公布日 2019.03.29

刘瑜. 康世富可再生胺法脱硫技术的应用. 《硫酸工业》. 2007, (第1期), 第39-45页.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

安家荣. MDEA复配胺液脱除天然气中H₂S性能. 《化工进展》. 2016, 第35卷(第12期), 第3866-3871页.

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院

Brasoveanu, D, et.al. Sulphur dioxide absorption in organic bases. I. SO₂-anhydrous amines equilibrium. 《REVISTA DE CHIMIE》. 2000, 第51卷(第9期), 第687-696页.(72) 发明人 李磊 李欣 王海波 金平
齐慧敏 韩天竹 王昊辰

Huang, K, et.al. The ionic liquid-mediated Claus reaction: a highly efficient capture and conversion of hydrogen sulfide. 《green chemistry》. 2016, 第18卷(第7期), 第1859-1863页.

(51) Int. Cl.

B01D 53/52 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

C01B 17/05 (2006.01)

Schmidt, R, et.al. Tail-Gas Cleanup by Simultaneous SO₂ and H₂S Removal. 《ENERGY & FUELS》. 2009, 第23卷(第7期), 第3612-3616页.

(56) 对比文件

CN 102210968 A, 2011.10.12

CN 102210968 A, 2011.10.12

CN 1230158 A, 1999.09.29

CN 105214445 A, 2016.01.06

CN 106540511 A, 2017.03.29

审查员 万雪纯

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

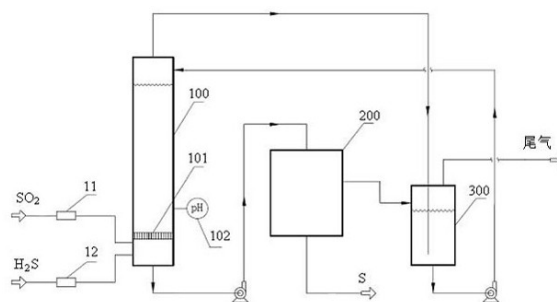
(54) 发明名称

一种硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺

(57) 摘要

一种硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺, 包括以下内容: 将含硫化氢的气体与含二氧化硫的气体通入反应器, 反应器内装有反应溶液, 所述反应溶液包括水和至少一种与水互溶的有机碱性化合物, 所述有机碱性化合物使所述溶液的pH值 ≥ 7.2 ; 硫化氢与二氧化硫反应生成硫磺, 在反应过程中将硫磺取出, 并在线补充反应溶液, 或待反应结束后将反应器内的液固进行分离, 得到硫磺。本发明的工艺利用反应溶液中有有机碱性化合物的加入使H₂S和SO₂在液相中的反应时间大大缩短, 反应响应时间低于15秒, 且常温常压下

即可发生反应脱硫。只需经过简单液固分离无需精制, 即可得到高纯度的硫磺, 本发明的工艺所需反应条件温和、设备简单易加工、投资低廉、操作安全。



1. 一种硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺,包括以下内容:将含硫化氢的气体与含二氧化硫的气体通入反应器,反应器内装有反应溶液,所述反应溶液包括水和至少一种与水互溶的有机碱性化合物,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;所述有机碱性化合物使所述溶液的pH值 ≥ 7.2 ;硫化氢与二氧化硫反应生成硫磺,在反应过程中将硫磺取出,并在线补充反应溶液,或待反应结束后将反应器内的液固进行分离,得到硫磺。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,反应器内所述反应溶液的pH值为7.2~13.0。

3. 根据权利要求2所述的工艺,其特征在于,反应器内所述反应溶液的pH值为8.0~12.0。

4. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述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%。

5. 根据权利要求4所述的工艺,其特征在于,所述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2%~30%。

6. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述的有机碱性化合物为在水中的溶解度 $\geq 0.1\text{g}/100\text{g}$ 水的化合物。

7. 根据权利要求6所述的工艺,其特征在于,所述的有机碱性化合物为在水中的溶解度 $\geq 1\text{g}/100\text{g}$ 水的化合物。

8. 根据权利要求1所述的工艺,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。

9. 根据权利要求8所述的工艺,其特征在于,所述烷基、烷基氨基和烷基醇中的烷基为C1~C3的烷基。

10. 根据权利要求1所述的工艺,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。

11. 根据权利要求1所述的工艺,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、咪唑和吡唑中的至少一种。

12. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,通入的反应气中 H_2S 或 SO_2 的体积分数为0.1~100%。

13. 根据权利要求12所述的工艺,其特征在于,通入的反应气中 H_2S 或 SO_2 的体积分数为3~100%。

14. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,反应气体的通入量按硫化氢和二氧化硫为0.1:1~5:1比例通入。

15. 根据权利要求1所述的工艺, 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 $\text{pH} < 7.0$ 后, 再通入另一种反应气。

16. 根据权利要求1所述的工艺, 其特征在于, 反应后的尾气通入尾气吸收罐内, 尾气吸收罐内为碱液或所述反应溶液, 所述反应溶液吸收尾气后循环至反应器, 尾气排空。

一种硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺,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_2S 酸性气体及含 SO_2 的烟气。

[0003] 对于含 SO_2 的烟气的处理分为干法、半干法和湿法三种,目前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_2S 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_2S 燃烧炉和废热锅炉,克劳斯法是利用气体中的 H_2S 在克劳斯燃烧炉内使 H_2S 部分氧化生成 SO_2 ,燃烧反应方程式为 $H_2S+1.5O_2 \rightarrow SO_2+H_2O$,约有1/3的 H_2S 于1200℃左右温度下与空气在燃烧炉内反应生成 SO_2 ,其余未反应的 H_2S 同 SO_2 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_2S 转化为单质硫。其反应原理为: H_2S 气体溶于水后,电离成 H^+ 和 HS^- : $H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$ 。溶液中的催化剂 Fe^{3+} 与 HS^- 发生氧化还原反应, HS^- 被转化成单质硫, Fe^{3+} 则被还原为 Fe^{2+} : $HS^- + 2Fe^{3+} \rightarrow S + 2Fe^{2+} + H^+$ 。该工艺采用空气(氧气)作为铁催化剂的再生介质,将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,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: $H_2S + 1/2O_2 \rightarrow S + H_2O$

[0007] LO-CAT工艺只能处理含 H_2S 的酸性气,将 H_2S 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_2S 含量均有要求,原料气中 H_2S 含量至少要达到10%以上,若原料气中 H_2S 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_2S 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_2S 脱除出来然后进入克劳斯炉;克劳斯工艺需先使 H_2S 部分氧化生成 SO_2 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_2S 的酸性气,均难以同时处理 H_2S 气体和 SO_2 气体,针对两种工艺的不足,开发了一些可以同时处理含 H_2S 和 SO_2 气体的工艺。

[0008] 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 $>5\text{kg}/\text{cm}^2$ (表压)、pH值 <2 、温度 $>120^\circ\text{C}$ 的条件下进行液相克劳斯反应回收硫磺。

[0009] 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 $50\sim 60^\circ\text{C}$,硫的转化率可达到90%左右。

[0010] 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%。

[0011] 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 $40\sim 80^\circ\text{C}$,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。

[0012] 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 $0\sim 80^\circ\text{C}$,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。

[0013] 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。

[0014] 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 $20\sim 160^\circ\text{C}$,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。

[0015] 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

[0016] 为解决现有技术中硫化氢和二氧化硫液相反应条件苛刻,或需要缓冲溶液、催化剂,及造成的固体硫磺产品纯度低、精制困难等问题,本发明拟提供一种硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺,该工艺中硫化氢和二氧化硫于液相体系中反应生成硫,反应条件温和,具有较高的脱硫率,可以通过简单的液固分离得到纯度高的硫磺。

[0017] 为实现上述技术目的,本发明提供了一种硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺,包括以下内容:将含硫化氢的气体与含二氧化硫的气体通入反应器,反应器内装有反应溶液,所述反应溶液包括水和至少一种与水互溶的有机碱性化合物,所述有机碱性化合物使所述溶液的pH值 ≥ 7.2 ;硫化氢与二氧化硫反应生成硫磺,在反应过程中将硫磺取出,并在线补充反应溶液,或待反应结束后将反应器内的液固进行分离,得到硫磺。

[0018] 在上述工艺中,作为进一步的优选,反应器内所述反应溶液的pH值为7.2~13.0,优选为8.0~12.0。

[0019] 在上述工艺中,作为进一步的优选,所述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%。

[0020] 在上述工艺中,所述的有机碱性化合物为在水中的溶解度 $\geq 0.1\text{g}/100\text{g}$ 水的化合物,优选溶解度 $\geq 1\text{g}/100\text{g}$ 水。

[0021] 在上述工艺中,需要说明的是,所述有机碱性化合物指其酸碱性为碱性的有机化合物。其选择较为广泛,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。

[0022] 在上述工艺中,作为进一步的优选,所述有机碱性化合物选自其结构式中至少含有1个氮原子的C1~C10的化合物,进一步优选为其结构式中含有1~3个氨基氮的C1~C10的化合物。

[0023] 在上述工艺中,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。

[0024] 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。

[0025] 在上述工艺中,作为更进一步的优选,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。

[0026] 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。

[0027] 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。但在本发明的工艺中,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,控制反应器为常温常压,二者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。

[0028] 在上述工艺中,作为进一步的优选,通入的反应气中 H_2S 或 SO_2 的体积分数分别为0.1~100%,优选为3~100%,更优选为10~100%;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、污水处理和地热发电工业尾气或经过浓缩的尾气;包括但不限于纯硫化氢气体、炼厂酸性气、克劳斯尾气和天然气净化尾气等。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、焦化烟气和钢铁烧结烟气等,或以上烟气经浓缩的气体。

[0029] 进一步的,反应器中硫化氢和二氧化硫的理论反应比例2:1,在此工艺中,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。

[0030] 在上述工艺中,对于 H_2S 和 SO_2 的通入顺序,二者可同时通入反应器中,或预先混合后一起通入反应器中,或先通入其中一种反应气一定时间,在反应溶液达到一定的溶解量后,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 $pH < 7.0$ 后,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;反应器底部反应器入口处还设置有气体分布器,使反应气体更好的分散溶解于反应溶液中。

[0031] 在上述工艺中,反应后的尾气通入尾气吸收罐内,尾气吸收罐内为碱液或本发明涉及的反应溶液,均可对未反应的 H_2S 和 SO_2 等有害尾气实现吸收脱除,再对其进行排放。使用本发明的反应溶液进行吸收后,还可将其循环至反应器内,使吸收的 H_2S 和 SO_2 在外界通入的反应气驱使下进一步反应,更好的处理有害气体。

[0032] 在上述工艺中,需要说明的是,反应过程中反应器内生成的硫磺颗粒在自身重力作用下向反应器底部沉积,硫磺浆液从反应器底部出口连续或间歇式在线抽出,并在线向反应器内补充反应溶液;在处理量小的情况下,可待反应结束后将反应器内的浆液一并取出;将取出的硫磺浆液经过过滤、多次洗涤和干燥过程可得到高纯度的硫磺;其中分离出的反应溶液可进入尾气吸收罐或反应器内循环利用。

[0033] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0034] (1) 本发明的硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺,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迅速反应;有机碱性化合物的加入使 H_2S 和 SO_2 的反应时间大大缩短,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。

[0035] (2) 本发明的工艺中, H_2S 与 SO_2 可在常温常压下即可迅速发生反应脱硫,反应响应时间低于15秒,并且所需反应条件温和、设备简单易加工、投资低廉、操作安全,现有技术中液相体系下的脱硫反应一般要求条件比较苛刻,或需要催化剂,而对于反应响应时间,一般至少在几分钟以上。

[0036] (3) 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,只

需经过简单液固分离无需精制,即可得到高纯度的硫磺,降低了硫磺精制的费用,提高了硫磺产品的纯度。

[0037] (4)本发明的工艺中,可使用本发明的反应溶液作为反应尾气的吸收剂,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。

[0038] (5)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。

[0039] 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

[0040] 图1为实施例1-9、12-29中使用的硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺装置图;

[0041] 图2为实施例10、11中使用的硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺装置图;

[0042] 其中,11.气体流量计I,12.气体流量计II,100.反应器,101.气体分布器,102.pH检测仪;200.分离器,300.尾气吸收罐,400.尾气吸收塔。

具体实施方式

[0043] 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。

[0044] 实施例1

[0045] 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如下:

[0046] 将纯 SO_2 气体经气体流量计I11通入到反应器100底部,反应器100底部设置有气体分布器101,反应器100内装有有机碱性化合物的水溶液作为反应溶液, SO_2 气体经气体分布器101后溶解于反应溶液中,反应器100的器壁上设置有在线pH检测仪102,待pH检测仪102显示为6.8时,开始向反应器100内通入纯 H_2S 气体,经气体流量计II12后通入到反应器100,反应器100内的液体很快变为黄色,可见二者立即反应生成硫磺;反应器100内的产物硫磺随同部分反应溶液从反应器100底部流出,由泵打入分离器200,分离器200将硫磺和反应溶液分离,反应溶液可通入尾气吸收罐300内进行补料循环利用;反应器100内的反应尾气通过顶端出口进入尾气吸收罐300,尾气吸收罐300内装有与反应器100相同的有机碱性化合物溶液,经吸收后的尾气排空,吸收尾气后的有机碱性化合物溶液溶有未完全反应的 SO_2 和 H_2S ,吸附基本饱和后返至反应器100内继续反应,并向其中补充新的有机碱性化合物溶液。反应器100内的反应温度和压力为常温常压。

[0047] 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_2 气体流量为300mL/min, H_2S 气体流量为600mL/min。

[0048] 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,进行干燥称重,根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为93.5%。

[0049] 实施例2

[0050] 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:

[0051] 除有机碱性化合物溶液为20%的苯甲胺溶液外,其他条件同实施例1。

- [0052] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为94.1%。
- [0053] 实施例3
- [0054] 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:
- [0055] 除有机碱性化合物溶液为20%的异丙醇胺溶液, SO_2 气体流量为400mL/min, H_2S 气体的流量为800mL/min外, 其他条件同实施例1。
- [0056] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为97.7%。
- [0057] 实施例4
- [0058] 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:
- [0059] 除有机碱性化合物溶液为15%的三甲胺溶液外, 其他条件同实施例1。
- [0060] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为97.2%。
- [0061] 实施例5
- [0062] 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:
- [0063] 所用的有机碱性化合物溶液为15%的二甘醇胺, 向反应器内先通入 H_2S 气体, 流量为300mL/min, 待pH检测仪102显示为6.8时, 再向其中通入 SO_2 气体, 流量为150mL/min, 其他条件同实施例1。
- [0064] 根据物料平衡计算, SO_2 的转化率为98.6%。
- [0065] 实施例6
- [0066] 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:
- [0067] 所用的有机碱性化合物溶液为5%的吡啶, 向反应器内先通入 H_2S 气体, 流量为500mL/min, 待pH检测仪102显示为6.8时, 再向其中通入 SO_2 气体, 流量为250mL/min, 其他条件同实施例1。
- [0068] 根据物料平衡计算, SO_2 的转化率为96.2%。
- [0069] 实施例7
- [0070] 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:
- [0071] 除有机碱性化合物溶液为2%的四氢吡咯溶液, SO_2 气体流量为250mL/min, H_2S 气体的流量为500mL/min外, 其他条件同实施例1。
- [0072] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为90.1%。
- [0073] 实施例8
- [0074] 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:
- [0075] 所用的有机碱性化合物溶液为0.5%的1-甲基-3-吡咯烷醇, 向反应器内先通入 H_2S 气体, 流量为300mL/min, 待pH检测仪102显示为6.8时, 再向其中通入 SO_2 气体, 流量为150mL/min, 其他条件同实施例1。
- [0076] 根据物料平衡计算, SO_2 的转化率为75.4%。
- [0077] 实施例9
- [0078] 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:
- [0079] 除有机碱性化合物溶液为20%的1,3-丙二胺溶液, SO_2 气体流量为500mL/min, H_2S 气体的流量为1000mL/min外, 其他条件同实施例1。
- [0080] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为99.2%。
- [0081] 实施例10

[0082] 采用图2所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺:

[0083] 图2与图1不同的是在进气部分将两种反应气体先混合再通入反应器100中反应,以尾气吸收塔400代替图1中的尾气吸收罐300,其他设置和操作同实施例1中的图1。

[0084] SO_2 气体流量为300mL/min, H_2S 气体的流量为600mL/min;通过图2的装置,先将二者混合后再通入反应器100底部,所使用的有机碱性化合物溶液为10%的乙二胺溶液,其他操作条件同实施例1。

[0085] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为96.1%。

[0086] 实施例11

[0087] 采用图2所示的装置进行硫化氢和二氧化硫反应脱硫的工艺:

[0088] SO_2 气体流量为150mL/min, H_2S 气体的流量为300mL/min;所使用的有机碱性化合物溶液为1%的对苯二甲胺溶液,其他操作条件同实施例10。

[0089] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为71.8%。

[0090] 实施例12

[0091] 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:

[0092] 除有机碱性化合物溶液为20%的三亚乙基二胺溶液, SO_2 气体流量为500mL/min, H_2S 气体的流量为1000mL/min外,其他条件同实施例1。

[0093] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为99.3%。

[0094] 实施例13

[0095] 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:

[0096] 除有机碱性化合物溶液为10%的哌嗪溶液, SO_2 气体流量为350mL/min, H_2S 气体的流量为700mL/min外,其他条件同实施例1。

[0097] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为97.9%。

[0098] 实施例14

[0099] 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:

[0100] 除有机碱性化合物溶液为3%的吡嗪溶液, SO_2 气体流量为500mL/min, H_2S 气体的流量为1000mL/min外,其他条件同实施例1。

[0101] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为95.5%。

[0102] 实施例15

[0103] 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:

[0104] 除有机碱性化合物溶液为5%的羟基吡嗪溶液, SO_2 气体流量为200mL/min, H_2S 气体的流量为400mL/min外,其他条件同实施例1。

[0105] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为95.9%。

[0106] 实施例16

[0107] 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:

[0108] 除有机碱性化合物溶液为25%的吗啉溶液, SO_2 气体流量为1000mL/min, H_2S 气体的流量为2000mL/min外,其他条件同实施例1。

[0109] 根据物料平衡计算, H_2S 的转化率为99.5%。

[0110] 实施例17

[0111] 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:

[0112] 除有机碱性化合物溶液为10%的咪唑溶液,SO₂气体流量为500mL/min,H₂S气体的流量为1000mL/min外,其他条件同实施例1。

[0113] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为98.6%。

[0114] 实施例18

[0115] 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:

[0116] 除有机碱性化合物溶液为6%的吡唑溶液,SO₂气体流量为500mL/min,H₂S气体的流量为1000mL/min外,其他条件同实施例1。

[0117] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为95.4%。

[0118] 实施例19

[0119] 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:

[0120] 除有机碱性化合物溶液为5%的二亚乙基三胺溶液,SO₂气体流量为400mL/min,H₂S气体的流量为800mL/min外,其他条件同实施例1。

[0121] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为96.1%。

[0122] 实施例20

[0123] 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:

[0124] 除有机碱性化合物溶液为10%的N-甲基二乙醇胺溶液,SO₂气体流量为200mL/min,H₂S气体的流量为400mL/min外,其他条件同实施例1。

[0125] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为99.2%。

[0126] 实施例21

[0127] 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:

[0128] 除有机碱性化合物溶液为15%的N-甲基二乙醇胺溶液,SO₂气体采用S-Zorb再生烟气(SO₂体积分数为4.5%),流量为500mL/min,H₂S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H₂S体积含量为55%),流量为80mL/min外,其他条件同实施例1。

[0129] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为95.7%。

[0130] 实施例22

[0131] 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:

[0132] 除有机碱性化合物溶液为8%的N,N-二甲基乙醇胺溶液,SO₂气体采用催化裂化再生烟气(SO₂体积分数为1.45%),流量为1000mL/min,H₂S气体采用某石化企业酸性气(污水汽提酸性气,其中H₂S体积含量为60%),流量为50mL/min外,其他条件同实施例1。

[0133] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为92.1%。

[0134] 实施例23

[0135] 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:

[0136] 除有机碱性化合物溶液为20%的三乙醇胺溶液外,SO₂气体采用纯SO₂,流量为300mL/min,H₂S气体采用某石化企业酸性气(经提浓后的酸性气,其中H₂S体积含量为95%),流量为630mL/min,其他条件同实施例1。

[0137] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为99.0%。

[0138] 实施例24

[0139] 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:

[0140] 除有机碱性化合物溶液为12%的三乙醇胺溶液,SO₂气体采用S-Zorb再生烟气(SO₂体积分数为4.5%),流量为1000mL/min,H₂S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H₂S体积含量为55%),流量为160mL/min外,其他条件同实施例1。

[0141] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为95.7%。

[0142] 实施例25

[0143] 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:

[0144] 除有机碱性化合物溶液为6%的三乙醇胺溶液,SO₂气体采用S-Zorb再生烟气(SO₂体积分数为4.5%),流量为1000mL/min,H₂S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H₂S体积含量为55%),流量为160mL/min外,其他条件同实施例1。

[0145] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为93.2%。

[0146] 实施例26

[0147] 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:

[0148] 除有机碱性化合物溶液为12%的4-甲基吡啶溶液,SO₂气体采用燃煤锅炉烟气(SO₂体积含量为0.5%),流量为5000mL/min,H₂S气体采用某石化企业酸性气(经提浓后的酸性气,其中H₂S体积含量为95%),流量为50mL/min外,其他条件同实施例1。

[0149] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为90.3%。

[0150] 实施例27

[0151] 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:

[0152] 除有机碱性化合物溶液为含有5%的2-甲基吡啶和5%的1,2-丙二胺的混合胺溶液,SO₂气体采用燃煤锅炉烟气(SO₂体积含量为0.5%),流量为3000mL/min,H₂S气体采用某石化企业酸性气(经提浓后的酸性气,其中H₂S体积含量为95%),流量为30mL/min外,其他条件同实施例1。

[0153] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为90.8%。

[0154] 实施例28

[0155] 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:

[0156] 除有机碱性化合物溶液为含有1%的甲基吡啶和9%的N-甲基二乙醇胺的混合胺溶液,SO₂气体采用催化裂化再生烟气(SO₂体积分数为1.45%),流量为2000mL/min,H₂S气体采用某石化企业酸性气(污水汽提酸性气,其中H₂S体积含量为60%),流量为95mL/min外,其他条件同实施例1。

[0157] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为92.7%。

[0158] 实施例29

[0159] 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:

[0160] 除有机碱性化合物溶液为含有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,SO₂气体采用催化裂化再生烟气(SO₂体积分数为1.45%),流量为2000mL/min,H₂S气体采用某石化企业酸性气(污水汽提酸性气,其中H₂S体积含量为60%),流量为95mL/min外,其他条件同实施例1。

[0161] 根据物料平衡计算,H₂S的转化率为96.1%。

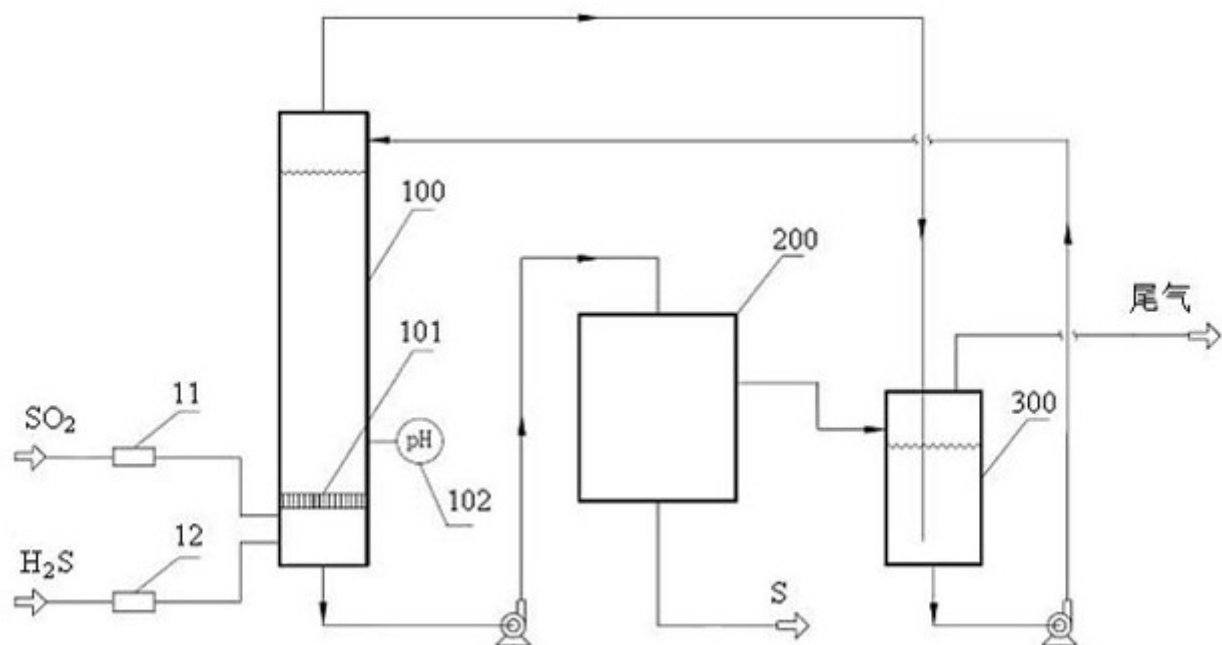


图1

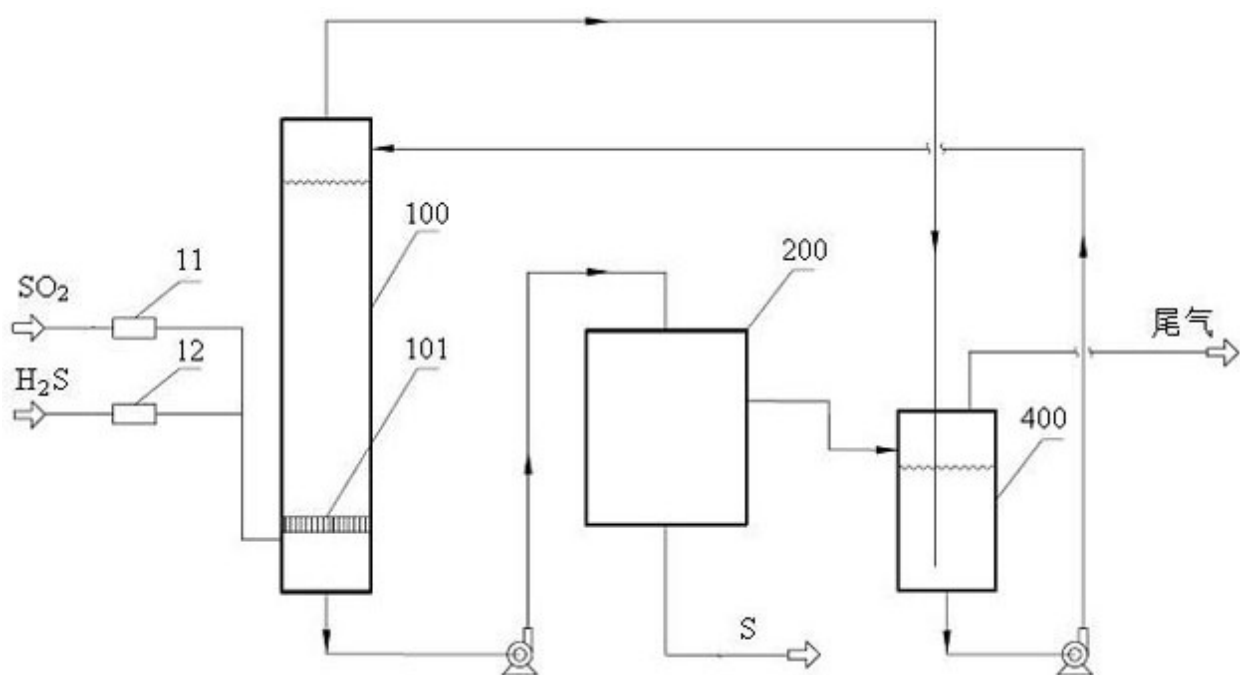


图2