

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580011098.X

[51] Int. Cl.

C01B 17/04 (2006.01)

B01D 53/84 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/73 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100532250C

[22] 申请日 2005.3.2

[21] 申请号 200580011098.X

[30] 优先权

[32] 2004.3.3 [33] US [31] 60/549,686

[86] 国际申请 PCT/US2005/006687 2005.3.2

[87] 国际公布 WO2005/092788 英 2005.10.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.12

[73] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 J·K·陈 M·A·赫夫马斯特

[56] 参考文献

WO98/57731 1998.12.23

CN1343134A 2002.4.3

JACOBS COMPRIMO PROCESS. British

Sulphur Co. Sulphur, No. 270. 2000

审查员 穆森昌

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

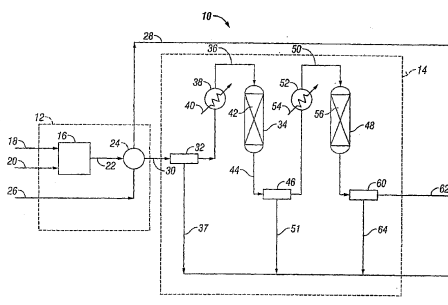
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称

从酸性气流中高效回收硫的方法

[57] 摘要

公开了一种从酸性气流中回收硫的方法。该方法包括与直接还原步骤和生物硫回收步骤组合的 Claus 硫回收步骤，以提供含有非常低浓度的硫化氢和二氧化硫的脱硫气流。该方法包括在氧化条件下使酸性气流与氧气反应以得到含有硫化氢和二氧化硫的燃烧气体。在 Claus 反应条件下使燃烧气体反应以得到含有硫的反应气。从反应气中回收硫以得到含有硫化氢和二氧化硫的 Claus 尾气。在直接还原反应条件下使 Claus 尾气反应以得到含有硫的直接还原气体。从直接还原反应气中回收硫以得到含有一定浓度硫化氢的尾气。使该直接还原尾气与贫吸收剂接触，由此从尾气中将其中含有的部分硫化氢除去并得到脱硫气体和含有溶解的硫化氢的富溶剂。通过在合适的生物氧化条件下使富溶剂与硫细菌接触而将富溶剂的溶解的硫化氢生物氧化成元素硫。



1. 一种从酸性气流中回收硫的方法，其包括：

使含有一定浓度 H_2S 和一定浓度 SO_2 的含 SO_2 的气流进行直接还原步骤以得到直接还原尾气；和

生物处理所述直接还原尾气以得到脱硫尾气和生物反应器硫产品。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述含 SO_2 的气流是 Claus 尾气，并且所述直接还原步骤包括将所述 Claus 尾气通入在直接还原反应条件下运行的直接还原反应区，以得到所述含有 H_2S 的直接还原尾气；和其中所述生物处理步骤通过运行的生物气脱硫体系提供以得到硫产品和脱硫气体。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述直接还原步骤包括：

在直接还原反应条件下运行的直接还原反应区内，使所述含 SO_2 的气流与直接还原催化剂接触；和

得到所述直接还原尾气。

4. 如权利要求 2 所述的方法，其中所述直接还原尾气通过以下步骤得到：从所述直接还原反应区中得到含有 H_2S 和元素硫的直接还原反应气，对所述直接还原尾气进行所述生物处理步骤。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述直接还原步骤还包括：从所述直接还原反应气中除去至少部分所述元素硫，由此提供所述具有降低的元素硫浓度的直接还原尾气，对该直接还原尾气进行所述生物处理步骤。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中用于生物处理所述直接还原尾气的所述步骤包括：

在吸收条件下使所述直接还原尾气与包括碱性溶液的贫溶

剂接触；和

得到所述脱硫尾气和含有硫化氢的富溶剂。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中用于生物处理所述直接还原尾气的所述步骤还包括：

通过在生物氧化条件下使所述富溶剂与硫细菌接触而将所述富溶剂中的硫化氢生物氧化成元素硫；和

得到所述生物反应器硫产品和所述贫溶剂。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述硫细菌包括硫杆菌属的那些有机体。

9. 如权利要求 2 所述的方法，其中所述直接还原反应区包括直接还原催化剂，和在其中使所述 Claus 尾气与所述直接还原催化剂接触，并且其中从所述直接还原反应区中得到的是含有 H_2S 和元素硫的直接还原反应气，该直接还原尾气被通入所述生物气脱硫体系。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其还包括：

从所述直接还原反应气中除去至少部分所述元素硫，由此提供所述具有降低的元素硫浓度的直接还原尾气，该直接还原尾气被通入所述生物气脱硫体系。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述 Claus 尾气中的 H_2S 浓度范围为所述 Claus 尾气的 0.5-3 体积%，并且所述 Claus 尾气中的 SO_2 浓度范围为所述 Claus 尾气的 0.05-1 体积%。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述直接还原尾气中的 SO_2 浓度小于所述 Claus 尾气中的 SO_2 浓度。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述直接还原尾气中的 SO_2 浓度小于 1000ppmv。

14. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述脱硫气体的 H_2S 浓度小于 100ppmv。

15. 如权利要求 2 所述的方法，其中所述生物气脱硫体系包

括:

用于使所述直接还原尾气与贫溶剂接触以得到所述脱硫气体和富溶剂的吸收器装置;

用于将所述富溶剂中含有的溶解的硫化氢生物氧化并得到所述含硫的贫溶剂的生物反应器装置; 和

用于从部分所述贫溶剂中回收硫并得到所述第二硫产品和硫减少的贫溶剂的硫回收装置。

16. 如权利要求 15 所述的方法, 其还包括将所述硫减少的贫溶剂返回到所述生物反应器装置。

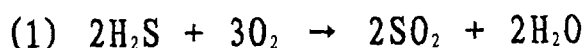
从酸性气流中高效回收硫的方法

本申请要求了 2004 年 3 月 3 日提交的美国临时申请序列号 60/549,686 的权益。

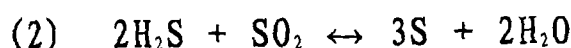
本发明涉及一种从含有硫化氢的酸性气流中回收硫的方法。本发明的一个方面涉及一种硫回收方法，其包括催化和生物转化硫化氢以得到硫产品和含有低浓度硫化氢的气流。

出于多种原因，从工艺气流中除去硫可能是所希望的或甚至是必须的，这些原因包括例如需要从化学工艺蒸汽和烃处理设备中除去硫化合物以符合政府规定。

用于处理某些含有硫化氢的工艺物流以回收元素硫的一种公知方法是 Claus 方法。该 Claus 方法是一种两步法，其包括热步骤，随后是催化步骤。在热步骤中，进料物流的硫化氢通过利用氧气燃烧部分氧化以形成含有二氧化硫的燃烧气体。该热步骤的化学反应由以下方程式(1)表示：



可以使含于燃烧气体中的未反应硫化氢和所形成的二氧化硫进行 Claus 反应，使它们根据以下方程式(2)反应形成元素硫：



进一步在 Claus 方法中，通过将燃烧气体通过 Claus 催化剂而使燃烧气体中未反应的硫化氢和二氧化硫根据 Claus 反应方程式(2)催化反应，所述催化剂提供了较低的 Claus 反应温度。该 Claus 方法还提供了作为产品回收所形成的元素硫并得到 Claus 尾气。

尽管 Claus 方法非常有效地回收了其进料物流中的大部分硫，但其仍然仅仅提供了通过两床的催化 Claus 设备至多约 94-96% 的硫回收率。带有三个或更多个催化床的 Claus 设备可以提供硫回收率的逐渐增加的提高，但单独通过 Claus 设备的硫回收率的实际上限至多为约

97-98%。但可以将来自于 Claus 方法的尾气进一步处理以提供残余的硫化氢和二氧化硫的转化以及附加的硫回收。通过 Claus 尾气处理例如 SCOT 方法，总的硫回收率可以达到至多约 99-99.8%。

目前需要改进的硫回收方法，其优选在较低的资金成本下提供高的硫回收率和更好的操作效率。伴随着日益更加严格的硫排放标准，还需要与包括和 Claus 尾气处理装置耦合的 Claus 装置的常规硫回收体系所提供的从含有硫化合物的工艺物流中的硫回收率甚至更大的硫回收方法。

因此，本发明方法的一个目的是提供从含有硫化合物的工艺物流中高的硫回收率。

本发明的另一个目的是提供一种从含有硫化合物的工艺物流中有效回收硫的方法。

因此，本发明的一个实施方案是一种方法，该方法包括：使含有一定浓度 H_2S 和一定浓度 SO_2 的气流进行直接还原步骤以得到直接还原尾气，并将直接还原尾气生物处理以得到脱硫气体和硫产品。

本发明的另一个实施方案包括一种硫回收方法，该方法包括将含有 H_2S 和 SO_2 的 Claus 尾气通入在直接还原反应条件下运行的直接还原反应区并得到含有 H_2S 的直接还原尾气。将直接还原尾气通入运行的生物气脱硫体系以得到硫产品和脱硫气体。

本发明的另一个实施方案包括一种硫回收方法，其中将含有硫化氢的酸性气流作为进料加入运行的 Claus 硫回收体系，以得到第一硫产品以及含有硫化氢的 Claus 尾气。将 Claus 尾气通入在直接还原反应条件下运行的直接还原反应区以得到含有硫的直接还原反应气。从直接还原反应气中回收硫以得到含有一定浓度硫化氢的直接还原尾气。然后将该直接还原尾气加入运行的生物气脱硫体系，以得到第二硫产品和含有少于 100ppmv 硫化氢的脱硫气体。

在本发明的另一个实施方案中，提供了一种方法，其包括：将 Claus 硫回收步骤的尾气进行直接还原步骤，随后是生物硫回

收步骤, 以提供含有非常低浓度的硫化氢和二氧化硫的脱硫气流。在氧化条件下使酸性气流与氧气反应以得到含有硫化氢和二氧化硫的燃烧气体。在 Claus 反应条件下使燃烧气体反应以得到含有硫的反应气。从反应气中回收硫以得到硫产品以及含有硫化氢和二氧化硫的 Claus 尾气。在直接还原反应条件下使 Claus 尾气反应以得到含有硫的直接还原反应气。从直接还原反应气中回收硫以得到含有 H_2S 的直接还原尾气。将直接还原尾气与贫吸收剂接触, 由此从直接还原尾气中将其中含有的部分硫化氢除去并得到脱硫气体和含有溶解的硫化氢的富溶剂。使富溶剂进行生物氧化步骤, 其中在生物反应区中并且在生物氧化条件下使富溶剂与氧气接触, 由此使硫细菌将富溶剂的溶解的硫化氢生物氧化成元素硫。

本发明的其它目的、优点和实施方案将从以下的详细描述和所附的权利要求书中明显看出。

图 1 是表示本发明的硫回收方法的 Claus 工艺体系和 Claus 工艺步骤的某些方面的示意图。

图 2 是表示本发明的硫回收方法的直接还原体系和工艺步骤的某些方面的示意图。

图 3 是表示本发明的硫回收方法的生物气脱硫体系和生物转化工艺步骤的某些方面的示意图。

本发明方法提供了从酸性气流中高效回收硫, 并且因此提供了从含有硫化氢的气流中深度除去硫化氢。本发明方法的一个广义的实施方案包括通过直接还原步骤将含有一定浓度 H_2S 和 SO_2 的气流处理以得到直接还原尾气, 并使直接还原尾气进行生物气脱硫步骤, 以得到脱硫气体和硫产品。进行直接还原处理步骤的气流可以是 Claus 尾气。因此, 本发明方法的一个特征包括将硫回收工艺体系与直接还原工艺体系和生物气脱硫工艺体系组合设置。该设置处理酸性气流和从酸性气流中高效回收硫, 由此提供了硫产品以及含有极低浓度的硫化氢和二氧化硫的脱硫气体产品流。

本发明的硫回收方法包括将含有硫化氢 (H_2S) 的酸性气流加入 Claus 硫回收体系。该 Claus 硫回收体系可以是用于处理酸性气流以得到硫产品和含有一定浓度 H_2S 和一定浓度 SO_2 的 Claus 尾气的任何合适的工艺体系。Claus 硫回收方法是一种用于从酸性气流中回收硫的公知方法, 并且其可以提供合理高的硫回收率。但在希望或者要求极高的硫回收率的情况下, Claus 硫回收方法或体系将不能经济地提供这种高回收率。因此根据本发明, 将 Claus 体系与处理 Claus 尾气的生物气脱硫体系耦合, 以进一步增加从 Claus 尾气中除去硫, 从而提供与 Claus 尾气相比含有明显更低浓度 H_2S 的脱硫尾气和增加从酸性气流中总的硫回收率。

因此, 来自于生物气脱硫体系的脱硫尾气可以具有少于 (优选明显少于) Claus 尾气的 H_2S 浓度的 H_2S 浓度。因此, 本发明方法通过提供通常具有少于约 2000 份/每百万体积 (ppmv) 的 H_2S 浓度的脱硫尾气而从酸性气体中特别深度地除去 H_2S , 但希望的是脱硫尾气中的 H_2S 浓度少于 100ppmv。本发明方法甚至可以提供在脱硫尾气中可能低至少于 50ppmv 的优选 H_2S 浓度, 最优选地, 脱硫尾气中的 H_2S 浓度少于 10ppmv, 甚至少于 5ppmv 或 1ppmv。脱硫尾气中 H_2S 浓度的实际下限约为 100 份/每十亿体积 (ppb) 或 10ppb。

Claus 硫回收体系可以包括分别提供 Claus 工艺的热步骤和催化步骤以由此得到 Claus 硫产品和 Claus 尾气的燃烧装置和反应装置。该燃烧装置可以包括装有燃烧器的炉子或者用于接收酸性气体和含氧气体例如空气并且用于使含于酸性气体中的部分 H_2S 根据上面方程式 (1) 燃烧成二氧化硫 (SO_2) 的任何其它合适的燃烧装置。该燃烧装置由此确定了其中将酸性气体的 H_2S 部分氧化形成含有硫化氢和二氧化硫的燃烧气流的燃烧区或热区。

进入 Claus 体系的燃烧装置的酸性气体进料可以来自于任何来源, 并且本文中使用的术语“酸性气体”是指通常以明显的浓度水平含有 H_2S 的流体物流。该酸性气体进料还可以含有其它组分, 例如二氧化碳, 或氮气, 或烃, 或氨, 或者一种或多种这些列出的组分的组

合。但酸性气体进料的组成可以根据其来源和其它因素而变化。一种常见的酸性气体源来自用于从含有硫化氢的流体物流中除去硫化氢的常规的主要气体处理体系。

酸性气体进料的 H_2S 浓度通常可以约为酸性气体进料物流的总体积的 5-98 体积%。但一般而言,酸性气体进料物流中的 H_2S 浓度为 50-95 体积%, 更典型为 80-94 体积%。下表 1 给出了酸性气流的典型组成和各种组分的浓度范围。

表 1. 进入 Claus 装置的酸性气体进料物流的典型组成

组分	浓度范围 (体积%)
硫化氢 (H_2S)	5-98
二氧化碳 (CO_2)	1-90
烃	0.1-2
氮气 (N_2)	0.1-1
氨 (NH_3)	至多 50
其它	0.1-1

将燃烧气流通入 Claus 反应装置, 其可以包括含有合适的 Claus 催化剂的 Claus 反应器和硫冷凝器。该 Claus 反应装置确定了含有 Claus 催化剂例如活性氧化铝的 Claus 催化反应区和硫冷凝区。该 Claus 反应装置提供了燃烧气体的 H_2S 和 SO_2 根据上面方程式 (2) 的反应。该 Claus 反应装置进一步提供了 Claus 硫产品的回收并得到 Claus 尾气。

典型的 Claus 尾气含有 H_2S 和 SO_2 。在 Claus 装置的标准操作中, 通常希望的是进入 Claus 反应区的燃烧气体具有尽可能接近如方程式 (2) 中反映的 2:1 的化学计量比的 H_2S 与 SO_2 的摩尔比。这将会使硫回收率最大化并且使与 Claus 尾气一起通过的 H_2S 和 SO_2 形式的总硫量最小化。

下表 2 给出了在标准操作条件下运行的 Claus 装置的 Claus 尾气的典型组成和各种组分的浓度范围。但这里的本发明并不限于在标准或者通常所希望的操作条件下运行的 Claus 装置, 因此进行直接还原处理步骤的本发明方法的 Claus 尾气可以具有宽的 H_2S 和 SO_2 的浓度范

围。例如,在本发明方法中,Claus 尾气中的 H_2S 浓度范围可以为 0.1-3 体积%,该体积%基于 Claus 尾气的总体积计,并且 SO_2 的浓度范围可以为 0.05 体积%(500ppmv)至 1 体积%,该体积%基于 Claus 尾气的总体积计。更典型地,Claus 尾气可以具有超过 0.08 体积%(800ppmv)至 1 体积%的 SO_2 浓度范围,并且最典型地, SO_2 浓度范围超过 0.1 体积%(1000ppmv)至 0.5 体积%。就 Claus 尾气的 H_2S 浓度而言,其更典型可以为 0.15-2.5 体积%,并且最典型为 0.2-2 体积%。

表 2. 用于常规 Claus 装置操作的 Claus 尾气的典型组成

组分	浓度范围(体积%)
硫化氢(H_2S)	0.2 (2,000ppmv) - 2 (20,000ppmv)
二氧化硫(SO_2)	0.1 (1,000ppmv) - 0.5 (5,000ppmv)
一氧化碳(CO)	0.5-2
氢气(H_2)	1-3
氮气(N_2)	20-80
二氧化碳(CO_2)	20-80
水(H_2O)	10-35
氩气(Ar)	0.5-1
其它硫化合物	0.12-1.2

本发明方法可以包括将具有上面针对 Claus 尾气所述的 SO_2 和 H_2S 浓度的并因此含有一定浓度 SO_2 和一定浓度 H_2S 的含 SO_2 的气流加入直接还原体系,以将在含 SO_2 的气流中含有的 SO_2 直接转化成元素硫,并任选从所得的直接还原反应气中除去元素硫,以得到 SO_2 浓度小于(优选明显小于)含 SO_2 气流中的 SO_2 浓度的直接还原尾气。该含 SO_2 的气流可以是含有 SO_2 和 H_2S 的任何气流,包括例如 Claus 尾气。直接还原体系可以是将在含有一定浓度 SO_2 和一定浓度 H_2S 的气流中含有的 SO_2 直接还原成元素硫的任何合适的工艺体系,并且其可以进一步包括用于从含有得自于 SO_2 还原的元素硫的直接还原气体中回收硫的硫回收装置。

在本发明的一个优选实施方案中,直接还原体系包括直接还原反应

器和任选的硫回收装置。直接还原反应器确定了含有直接还原催化剂的直接还原反应区，并且提供了用于在合适的直接还原反应条件下使含 SO_2 的气流与直接还原催化剂接触的直接还原反应装置，从而通常通过用氢气或一氧化碳还原而将含 SO_2 的气流的至少部分 SO_2 直接转化成元素硫并得到直接还原反应气或直接还原尾气，或者根据是否从直接还原反应气中回收硫而得到 SO_2 浓度低于含 SO_2 气流的 SO_2 浓度的直接还原反应气和直接还原尾气两者。

本文中使用的术语“直接还原尾气”是指从本发明方法的直接还原反应器得到的并且含有 H_2S 、元素硫以及 SO_2 浓度小于含 SO_2 气流的 SO_2 浓度的直接还原气体，或者是指由直接还原反应器得到的直接还原气体中含有的至少部分元素硫回收或除去而得到的直接还原尾气。在本发明方法中，将直接还原尾气加入生物气脱硫体系以从中回收硫。

如上所述的直接还原尾气的 SO_2 浓度小于含 SO_2 气流的 SO_2 浓度；但为了实现本发明方法的最大利益，希望将直接还原尾气的 SO_2 浓度最小化，因此其可以处于小于 0.1 体积% (1000ppmv) 的范围内，该体积%基于直接还原尾气的总体积计。更具体地，直接还原尾气的 SO_2 浓度小于 800ppmv。但优选直接还原尾气的 SO_2 浓度小于 500ppmv，最优选该 SO_2 浓度小于 250ppmv 或者甚至小于 100ppmv。

用于直接还原体系的直接还原催化剂是可以将含 SO_2 气流中含有的 SO_2 直接催化转化成元素硫的任何合适的组合物。用作本发明的直接还原催化剂的可能的合适组合物的例子包括碳质或含碳材料，例如公开于美国专利 No. 4, 428, 921 和美国专利 No. 4, 452, 772 中的木炭、煤如无烟煤和焦炭（这两篇专利在此引入作为参考），以及公开于美国专利 No. 6, 297, 189B1 中的催化剂（该专利在此引入作为参考）。直接还原催化剂可以包括的催化剂组合物如砷土-斑脱土催化剂、 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂、混合的氧化物催化剂，包括其中金属氧化物选自铬、钼、铜、钴和镍的金属氧化物的氧化铝负载的金属氧化物催化剂以及硫化的金属氧化物催化剂，所有这些均公开于上述美国专利

No. 6, 297, 189B1 中。

用作直接还原催化剂的一种特别优选的催化剂组合物包括通过如下步骤制备的催化剂组合物：用金属化合物的溶液浸渍基质，随后将金属浸渍的基质硫化，以将金属化合物的氧化物形式转化成硫化物形式。基质可以是任何类型的氧化铝的氧化铝基质，包括例如 α -氧化铝、 β -氧化铝或 γ -氧化铝。一般而言，金属化合物的浸渍溶液是将构成最终所需的催化剂制剂的合适的金属盐溶液。该金属盐可以是硝酸盐形式，或者略不优选的形式可以是金属碳酸盐或亚硝酸盐。因此，直接还原催化剂可以是硫化的金属浸渍的氧化铝基质。由此制备的催化剂组合物可用作直接还原催化剂。

制备优选的直接还原催化剂和特定组合物的特定方法详细描述于上述美国专利 No. 6, 297, 189B1 中。例如，直接还原催化剂可以含有选自第 VIII 族金属和非第 VIII 族金属的硫化金属的混合物。第 VIII 族金属可以选自铁(Fe)、钴(Co)和镍(Ni)，非第 VIII 族金属可以选自钼(Mo)、锰(Mn)、铜(Cu)、钨(W)、钒(V)和铬(Cr)。直接还原催化剂还可以包括具有下式的化合物：



其中 a、b、c、d、e 和 f 各自独立地是 0-30 的整数(包括 0)；

g 和 h 各自独立地是 0-10 的整数(包括 0)；

i 是 0-5 的整数(包括 0)；

a、b、c 中至少一个不是 0，d、e、f、g、h 和 i 中至少一个不是 0；

并且 x+y 由该式的电荷平衡确定。

使含 SO_2 的气流与直接还原催化剂接触的直接还原反应条件可以是至少部分 SO_2 转化成元素硫的任何合适的工艺条件；但据理解，合适的工艺条件将根据所使用的特定直接还原催化剂而在很宽范围内变化。因此，直接还原反应温度范围可以为约 200-1000°C，直接还原反应压力范围可以为大气压至 1000psig，气时空速(标准条件下)可以为至多 20,000 hr^{-1} 。

通过将含 SO_2 的气流引入直接还原反应区并在合适的直接还原反应条件下使其与直接还原催化剂接触而进行直接还原步骤。可以将还原气体连同被引入直接还原反应区的含 SO_2 的气流一起加入或引入，以提供必要的反应试剂，从而促进 SO_2 还原和转化成元素硫。在含 SO_2 的气流是 Claus 尾气的情况下，通常含于 Claus 尾气中的氢气和一氧化碳的量应该足以提供必要的还原化合物以发生 SO_2 还原反应。因此，在本发明的优选实施方案中，没有另外的还原组分加入到进行直接还原步骤的 Claus 尾气中。

将直接还原尾气加入生物气脱硫体系，该体系提供了将 H_2S 从直接还原尾气中除去以得到脱硫尾气和将除去的 H_2S 转化以得到生物反应器硫产品的工艺步骤。该生物气脱硫体系可以是提供用于将含有一定浓度 H_2S 的流体物流处理以从中除去 H_2S 并得到生物反应器硫产品的生物方法的任何合适的处理体系。一种这类合适的生物气脱硫工艺的例子是用于从含有 H_2S 的流体物流中回收硫的 Shell-Paques 工艺。

在本发明的一个优选实施方案中，生物气脱硫体系包括吸收器装置、生物反应器装置和硫回收装置的组合设置，其从直接还原尾气中除去 H_2S 并将其转化以得到元素硫产品和含有非常低浓度硫的脱硫尾气，例如超低浓度的 H_2S 和 SO_2 。生物气脱硫体系的吸收器装置可以包括例如接触容器如吸收器，或者确定其中将直接还原尾气与贫溶剂接触以得到脱硫尾气和含有溶解的硫化氢的富溶剂的接触或吸收区的任何其它合适的接触装置。

生物气脱硫体系的贫溶剂可以包括任何溶剂，其优选通过提供可与直接还原尾气的 H_2S 反应以形成可溶解于所得富溶剂中的硫化物离子的氢氧根离子而适宜地从直接还原尾气中除去 H_2S 。因此，贫溶剂可以是碱性溶液，例如含有氢氧化钠或氢氧化钾或者两者混合物的溶液，其优选是水溶液。因此，该碱性溶液可以包括氢氧化钠或氢氧化钾或者两者的水溶液。希望的是贫溶剂为氢氧化钠的缓冲碱性溶液，或者为苛性碱性溶液，并且希望贫溶剂的 pH 超过 7，例如为高于 7 至 14。优选地，贫溶剂的 pH 约为 7.5-12，最优选为 8-10。缓冲化合物可以包

括碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐和其中任意两种或多种的混合物。优选地，碳酸钠或碳酸氢钠或者两者的组合是缓冲试剂。

在这些合适的吸收条件下使贫溶剂与直接还原尾气接触以提供脱硫尾气和富溶剂。然后将富溶剂通入生物反应器装置，其确定生物反应区并且提供用于将富溶剂中含有的溶解的硫化氢生物氧化成元素硫的装置。将该生物反应区在合适的生物氧化条件下在氧气存在下运行，以使含于其中的硫细菌将含于富溶剂中的硫化物转化形成元素硫和氢氧根离子，由此提供富溶剂的再生而得到贫溶剂。作为该生物氧化的结果，贫溶剂可以含有通常为硫颗粒形式的元素硫。

在生物反应区中可以使用适宜地提供将含于富溶剂中的溶解的硫化氢转化成元素硫的任何硫细菌。可能的硫细菌的种类和菌株可以选自归类于贝氏硫细菌 (*Beggiatoa*)、丝硫细菌 (*Thiothrix*) 和硫杆菌 (*Thiobacillus*) 属类中的那些。硫细菌的来源并不重要，并且可以将任何合适的硫细菌用于使富溶剂的 H_2S 生物氧化；只要所使用的硫细菌履行了上述所希望的将 H_2S 转化成元素硫的功能。许多合适的硫细菌种类是天然形成的，并且可以在其中存在硫或硫化合物的环境中找到，包括工业和自然环境，例如在热硫喷泉和它们的周围。从其中选出用于本发明的生物反应器的硫细菌类的优选种类是硫杆菌。

为了回收生物反应步骤中形成的硫，将部分含硫的贫溶剂通入硫回收装置，以从该部分贫溶剂中回收硫并得到第二硫产品即生物反应器硫产品和硫减少的贫溶剂。从贫溶剂中回收硫颗粒的一种方法包括将其通入硫沉淀器装置。硫沉淀器装置可以包括确定沉淀区的容器，例如硫沉淀器。该沉淀区提供了贫溶剂的停留时间，使其中的硫颗粒沉淀。因此，硫沉淀器装置提供了含于贫溶剂中的硫颗粒的分离，由此形成含有硫颗粒的浆液。然后通过任何合适的公知方法例如离心和倾析方法分离该浆液的硫颗粒，以提供生物反应硫产品和具有低于贫溶剂的元素硫浓度的硫减少的贫溶剂，其可以返回到生物反应器装置。

本发明方法的一个重要特征是其操作方式使在加入生物脱硫体系

的气体进料中含有的 SO_2 的量最小化。由于 SO_2 与贫溶剂的苛性碱物质的反应，因此通常不希望引入生物气脱硫体系的吸收器的气体进料中含有明显浓度的 SO_2 。实际上，在与贫溶剂的苛性碱物质接触的气体进料中的 SO_2 浓度和苛性碱物质消耗量之间有直接的关系。因此，为了降低在生物脱硫步骤操作中苛性碱物质的消耗量和因此降低操作成本，在其通过生物脱硫体系处理之前，Claus 尾气中的 SO_2 浓度应该被降低。由存在过量浓度的 SO_2 造成的另一个问题是其会降低并且甚至明显降低溶剂的 pH。溶剂 pH 的该降低可能以负面方式影响生物脱硫体系的 H_2S 去除效率。

因此，本发明方法包括通过直接还原步骤处理 Claus 尾气，以提供 SO_2 浓度小于在 Claus 装置的 Claus 尾气流中发现的典型 SO_2 浓度的直接还原尾气。因此，一般而言，本发明方法的直接还原尾气的 SO_2 浓度通常小于 1,000ppmv。但如上所述，本发明方法的一个最令人希望的方面是将直接还原尾气中的 SO_2 浓度最小化，并且因此其可以小于约 500ppmv，甚至小于 300ppmv。优选地，本发明方法的直接还原尾气的 SO_2 浓度小于 100ppmv，最优选小于 50ppmv。 SO_2 浓度的实际下限约为 100ppb 或 10ppb。

现在，在图 1 中给出了表示本发明方法的 Claus 硫回收步骤 10 的示意图。该 Claus 硫回收步骤包括热或燃烧步骤 12 和催化步骤 14。分别通过管线 18 和 20 将酸性气流和含氧气流引入炉子 16。炉子 16 提供了酸性气流的 H_2S 的部分燃烧从而形成 SO_2 。所得的燃烧气流通过管线 22 从炉子 16 进入换热器 24，由此通过与水间接换热而被冷却。通过管线 26 将水供应到换热器 24 并且水蒸汽通过管线 28 从换热器 24 离开。

通过管线 30 将来自换热器 24 的冷却的燃烧气流通入 Claus 硫回收步骤 10 的催化步骤 14。催化步骤 14 还包括通过管线 30 将冷却的燃烧气流通入第一硫冷凝器 32。第一硫冷凝器 32 确定了冷凝区，并且提供了用于冷凝并将液态硫从冷却的燃烧气流中分离以由此提供第一 Claus 反应器进料物流的装置，该进料物流通过管线 36 被加入第一

Claus 反应器 34。分离的液态硫通过管线 37 离开第一硫冷凝器 32。管线 36 与第一硫冷凝器 32 和第一 Claus 反应器 34 流体物流动连通，并且其中插入了第一预加热器 38，该预加热器确定了换热区并且提供了用于将第一 Claus 反应器进料物流在其作为进料加入第一 Claus 反应器 34 之前加热的装置。一般而言，水蒸汽是合适的热源，并且通过管线 40 通入第一预加热器 38。

第一 Claus 反应器 34 确定了反应区，该反应区含有 Claus 催化剂例如活化氧化铝的催化剂床 42。以在合适的 Claus 反应条件下使第一 Claus 反应器进料物流与含于第一 Claus 反应区中的 Claus 催化剂接触的方式来操作由第一 Claus 反应器 34 确定的第一 Claus 反应区。第一 Claus 反应器流出物通过管线 44 从第一 Claus 反应器 34 通入第二硫冷凝器 46。第二硫冷凝器 46 确定了冷凝区，并且提供了用于冷凝并将液态硫从第一 Claus 反应器流出物中分离以由此提供第二 Claus 反应器进料物流的装置，该进料物流通过管线 50 加入第二 Claus 反应器 48。分离的液态硫通过管线 51 离开第二硫冷凝器 46。管线 50 中插入第二预加热器 52，其确定了换热区并且提供了用于将第二 Claus 反应器进料物流在其作为进料加入第二 Claus 反应器 48 之前加热的装置。一般而言，水蒸汽是合适的热源，并且通过管线 54 通入第二预加热器 52。

第二 Claus 反应器 48 确定了第二 Claus 反应区，该反应区含有 Claus 催化剂例如活化氧化铝的催化剂床 56。以在合适的 Claus 反应条件下使第二 Claus 反应器进料物流与含于第二 Claus 反应区中的 Claus 催化剂接触这样的方式来操作由第二 Claus 反应器 48 确定的第二 Claus 反应区。第二 Claus 反应器流出物通过管线 58 从第二 Claus 反应器 48 通入第三硫冷凝器 60。第三硫冷凝器 60 确定了冷凝区，并且提供了用于冷凝并将液态硫从第二 Claus 反应器流出物中分离以由此提供 Claus 尾气流的装置，该尾气流通过管线 62 加入未在图 1 中给出但在图 2 中给出的直接还原硫回收步骤。分离的液态硫通过管线 64 离开第三硫冷凝器 60。

注意的是这里描述的 Claus 催化步骤 14 是关于串联排列的两个催化反应步骤。但应理解在本发明方法中无论是否使用 Claus 催化步骤或者使用的 Claus 催化阶段的确切数目将取决于酸性气体进料的组成和它的经济考虑。因此,本文中涉及的 Claus 方法可以指这样的硫回收方法:其包括热步骤,随后是 Claus 反应步骤,其中在不使用 Claus 催化剂或使用 Claus 催化剂的条件下并且通过以一个或多个反应阶段进行的 Claus 反应步骤,通过如上方程式(2)表示的 Claus 反应形成元素硫。

通过管线 37、51 和 64 的液态硫通过管线 66 作为本发明方法的第一硫产品离开 Claus 硫回收步骤 10。

图 2 中给出了表示本发明方法的直接还原步骤 70 的示意图。Claus 尾气通过管线 62 从 Claus 硫回收步骤 10 中通过并且被引入直接还原反应器 72。管线 62 中插入了加热器 73,其确定了用于在 Claus 尾气引入直接还原反应器 72 之前将热能 Q 转移给 Claus 尾气的加热区。直接还原反应器 72 确定了直接还原反应区,其含有例如如上所述的直接还原催化剂的催化剂床 74,并且直接还原反应器 72 提供了用于使 Claus 尾气与直接还原催化剂接触的装置。该直接还原反应区的操作提供在合适的直接还原反应条件下在直接还原区中使 Claus 尾气与直接还原催化剂接触。

从直接还原反应器 72 得到的是含有硫的直接还原气体,其通过管线 76 从反应器 72 通入硫冷凝器 78。硫冷凝器 78 确定了硫回收区,并且提供了用于从直接还原气体中除去或回收硫以由此得到含有 H_2S 但 SO_2 浓度小于 Claus 尾气的 SO_2 浓度的直接还原尾气的装置。回收的硫通过管线 80 离开硫回收装置 78,直接还原尾气通过管线 82 离开硫回收装置 78 并因此离开直接还原步骤 70 通入如图 3 中给出的生物硫回收步骤 100。

图 3 中给出了表示本发明方法的生物硫回收步骤 100 的示意图。该生物硫回收步骤 100 包括吸收步骤 102、生物氧化步骤 104 和硫分

离步骤 106。将通过管线 82 离开直接还原步骤 70 的直接还原尾气流通过吸收步骤 102，该步骤在合适的吸收条件下使直接还原尾气与贫溶剂接触，以由此从直接还原尾气中除去 H_2S 和甚至 SO_2 (如果存在的话)，并得到脱硫尾气和富溶剂。提供吸收的是吸收器 108。吸收器 108 确定了吸收区，并且提供了用于从直接还原尾气中吸收 H_2S 和 SO_2 以得到脱硫尾气和富溶剂的装置。脱硫尾气通过管线 110 离开吸收器 108。

通过管线 112 将贫溶剂引入吸收器 108，并且通过管线 82 将直接还原尾气引入吸收器 108。在吸收器 108 中，优选以逆流-并流配置使贫溶剂和直接还原尾气一起接触。富溶剂通过管线 113 从吸收器 108 通入生物氧化步骤 104，该步骤使富溶剂和氧气接触。溶剂中的硫细菌将溶解于富溶剂中的硫化物氧化成元素硫。提供生物氧化的是生物反应器 114。生物反应器 114 确定了生物氧化或反应区，并且提供了用于将富溶剂中含有的溶解的硫化物生物氧化或反应以得到贫溶剂的装置。贫溶剂由此可能含有硫。生物反应器 114 通过在合适的生物反应条件下使富溶剂与硫细菌和氧气接触而提供了生物氧化。通过管线 115 将氧气或空气引入生物反应器 114 以与富溶剂接触。

贫溶剂离开生物反应器 114 并且如上所述通过管线 112 作为进料加入吸收器 108，同时将部分来自生物反应器 114 的贫溶剂通过管线 118 通入硫分离步骤 106。硫分离步骤 106 从贫溶剂中除去硫以得到生物反应硫产品和硫减少的贫溶剂。该分离步骤 106 包括将部分贫溶剂通入硫沉淀容器 120。沉淀容器 120 确定了沉淀区，该沉淀区提供了贫溶剂的停留时间，由此使其中的硫颗粒沉淀。将含有硫颗粒的浆液从沉淀容器 120 中除去并且通过管线 122 从其中通入硫分离装置 124，例如离心分离器或倾析器。硫分离装置 124 确定分离区，并且提供了用于从浆液中分离硫以得到生物反应器硫产品和硫减少的贫溶剂的装置。该生物反应器硫产品通过管线 126 离开硫分离装置 124。该硫减少的贫溶剂通过管线 128 再循环到生物反应器 114。

给出以下实施例进一步阐述本发明，但不能认为其限制本发明的范围。

实施例

该实施例给出了加入典型的两阶段 Claus 硫装置的典型的酸性气体进料组成和针对代表 Claus 硫装置标准操作的基本情形即 2:1 的 Claus 反应器进料的 H_2S 与 SO_2 摩尔比计算的 Claus 尾气组成以及针对本发明情形计算的直接还原尾气组成。

下表 3 中给出了典型的 Claus 硫装置酸性气体进料物流、当其运行以在尾气中获得典型的 2:1 的 H_2S 与 SO_2 摩尔比时的 Claus 硫装置的计算尾气组成、以及得自于 Claus 尾气的直接还原处理的直接还原尾气的计算组成。

表 3. 典型的 Claus 硫装置进料和尾气组成以及用于本发明方法的 Claus 硫装置操作的示例性的尾气组成

组分	进料组成	尾气组成	直接还原
		基本情形 (%)	本发明情形 (%)
H_2		2.05	1.0602
CH_4	1.0		
H_2O	6.0	34.99	35.516
CO		0.44	0.442
N_2		58.68	58.817
CS_2		0.01	0.008
H_2S	85.0	0.50 (5000 ppmv)	0.505 (5050ppmv)
SO_2		0.25 (2500 ppmv)	0.025 (250ppmv)
CO_2	8.0	2.94	2.950
COS		0.02	0.018
元素 S		0.12	0.117
总计	100.0	100.0	100.0

由表 3 给出的组成可以看出，通过采用直接还原步骤，与 Claus 尾气中的那些浓度相比，直接还原尾气具有明显更低的 SO_2 和氢气浓度。直接还原尾气中较低的氢气浓度归因于氢气作为还原气体用于还原处理的 Claus 尾气中的 SO_2 的消耗。

由于加入生物硫回收装置的苛性碱物质吸收器的直接还原尾气流具有与 Claus 尾气的 SO_2 浓度相比低得多的 SO_2 浓度, 在生物硫回收装置操作中的苛性碱物质消耗也因此将低得多。在生物硫回收装置中处理的尾气中降低的 SO_2 浓度将使得其操作成本降低。

可以在所述公开内容和所附权利要求书的范围内在不偏离本发明范围的情况下作出合理的变化、改进和调整。

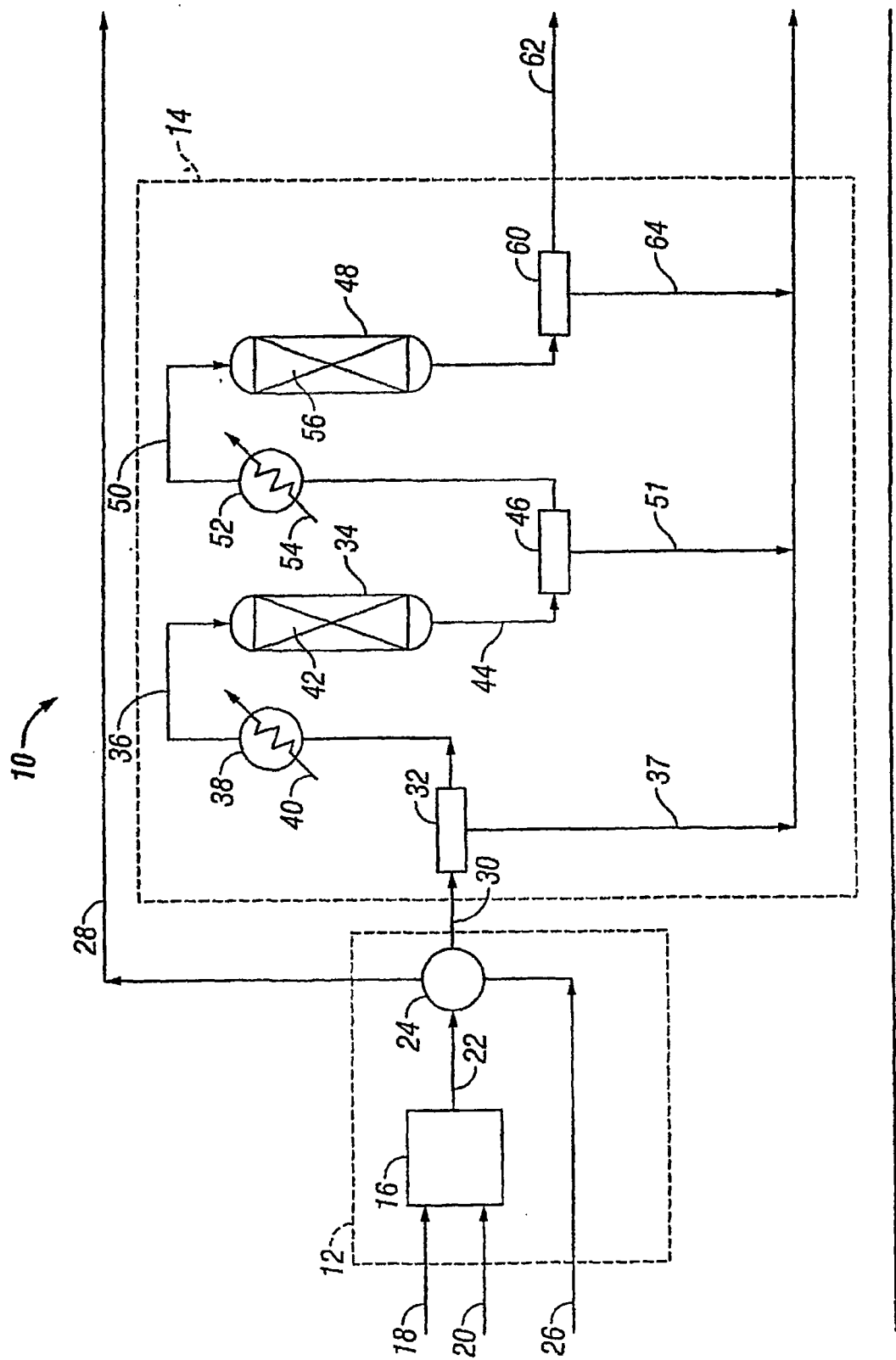


图1

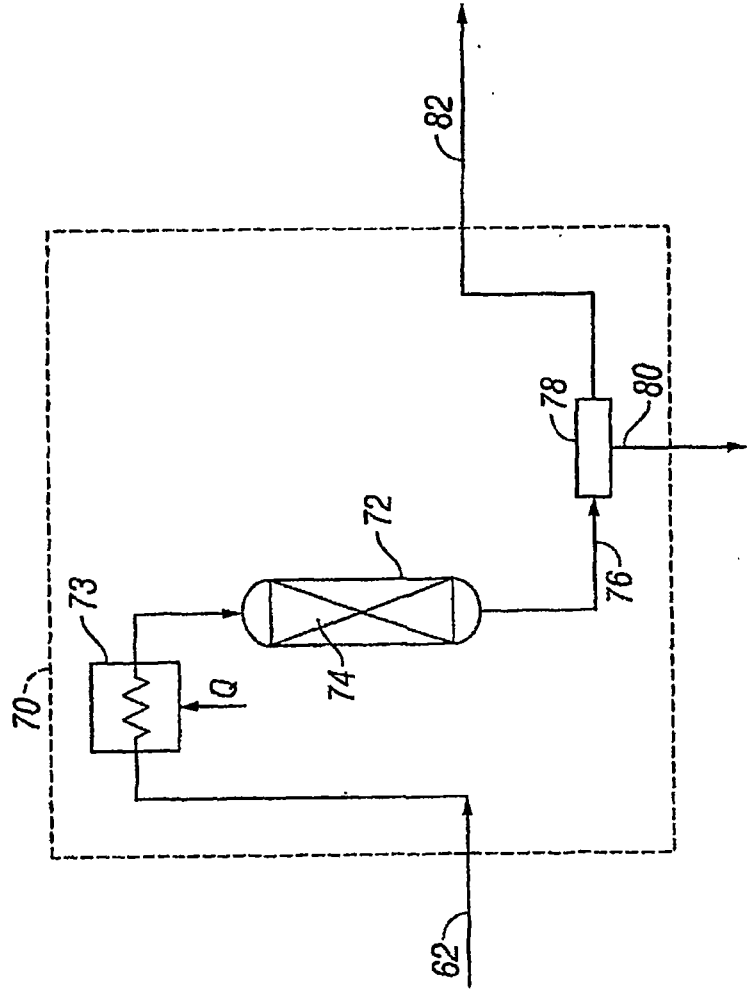


图 2

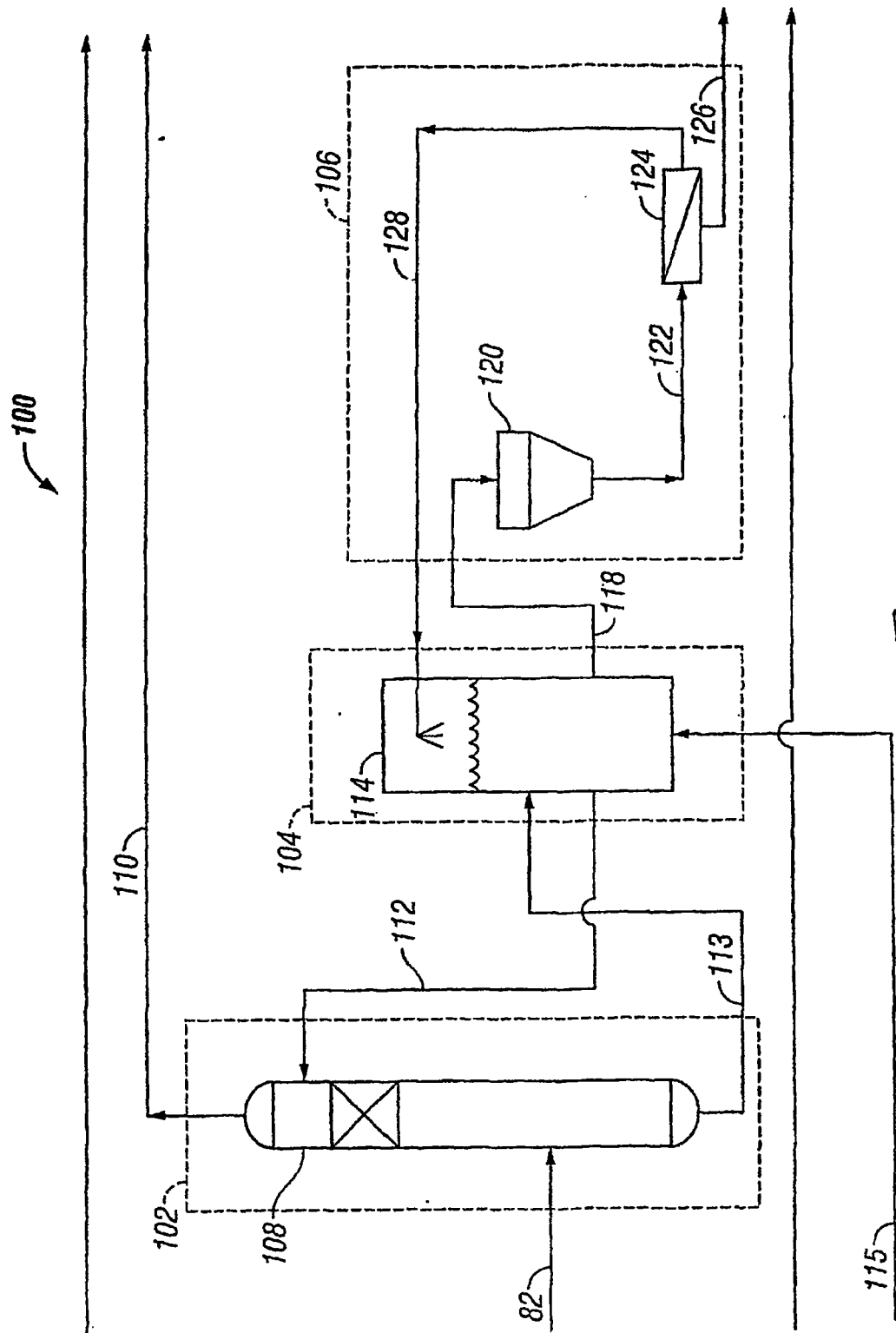


图 3