



[12] 发明专利申请公开说明书

C01B 17 / 05

B01D 53 / 04

B01D 53 / 34

[11] CN 87 1 07783 A

[43] 公开日 1988年8月24日

[21] 申请号 87 1 07783

[22] 申请日 87.10.13

[30] 优先权

[32] 86.10.14 [33] US [31] 917,861

[71] 申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 戈登·希·邓莫尔

布赖恩·沃恩·科尔斯莫尔

凯文·希·泰勒

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 吴大建

[54] 发明名称 二氧化硫转化或还原成元素硫的工艺

[57] 摘要

燃烧、洗涤含有 SO₂ 的烟道气，吸收并分离硫的化合物。吸附剂(通常为噻吩酮)被循环使用并析出硫的化合物。解吸了的气流与天然气燃烧得到元素硫，在冷却、洗涤和分离之后，元素硫被回收，而排出净化了的(没有硫)烟道气。然后还可以从烟道气中回收 CO₂。

权 利 要 求 书

1. 一种在气流中将硫的化合物转化或还原成元素硫的工艺方法，该方法包括以下步骤：

(a) 气流与闭合回路中流动且能吸附硫化合物的吸附剂接触；

(b) 从吸附剂中解吸硫的化合物；

(c) 于天然气中燃烧解吸了的硫化合物，形成含有元素硫、硫化合物和碳化合物的燃烧产物；

(d) 用水洗涤含有元素硫和硫化合物的燃烧产物；

(e) 从洗涤水中分离元素硫；及其

(f) 将洗涤了的燃烧产物的任何残余硫化合物进一步与流入的气流混合，进行再循环。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其中在分离步骤 (e) 后，从燃烧产物中除去 CO_2 。

3. 按照权利要求 2 的方法，其中 CO_2 的除去过程是在燃烧产物中进行的，此时的燃烧产物基本上不存在元素硫及硫的化合物。

4. 按照权利要求 1 的方法，其中硫的化合物之一是 COS ，在燃烧步骤 (c) 后将其循环并且与吸附剂混合，水解 COS 得到 H_2S 。

5. 按照权利要求 1 的方法，其中的吸附剂为 N, N' -二甲基哌嗪酮。

二氧化硫转化或还原成元素硫的工艺

本发明涉及一种将二氧化硫转化或还原成元素硫的工艺方法。

一家使用矿物燃料为能源的工厂排放出烟道中载有各种硫化合物的废气并排入空气中，由于硫化合物对空气的污染带来了某些问题，而这种污染发生在那些需要矿物燃料的工厂、冶金厂，某些炼油厂、硫酸制造厂，纸浆或造纸厂（包括那些使用克劳斯法（Claus）的工厂）以及其它工厂。据估计， SO_2 的气体排放量在北美和西欧每年总量达到 10×10^{10} 磅。

为了控制污染，必须除去 SO_2 和其它硫的化合物。正如下文论述的，术语“硫的化合物”主要包括 SO_2 ，其它硫的氧化物， H_2S 和 COS 。而后两种气体比 SO_2 的量要少，尽管如此还是应该将它们除去，以净化排放的烟道气。由于烟道气是由各种类型的氧化过程得到的，所以烟道气中一般都含有 CO_2 。 CO_2 和 SO_2 混合在一起对于采用传统的 CO_2 回收技术不利，例如，因为 SO_2 的存在阻碍了采用 MEA（甲基乙醇胺）法吸除 CO_2 ，如果能将 SO_2 除去，那么这种已知方法就可以用于除去 CO_2 。采用洗涤烟道气流除去 CO_2 ，回收 SO_2 和其它硫的化合物是行的通的。这一吸除方案很有价值，因为回收的 CO_2 正是烟道气流的一种有价值的付产物。万幸的是所回收的硫产物极有价值，因而加强了硫的回收。

本方法的优点之一是具有附加控制 COS 的能力， COS 通常为痕量，必须进行处理而不能忽略。然而， COS 的分离处理因需要附加工艺反应器而使投资额外增加。在具体实例中，所存在的 COS 在吸附剂作用下水解成 H_2S 和 CO_2 。硫化氢一般也需要附加设备，

通常外加一个专用于分离和回收的反应器，这种反应器的例子之一就是专用于处理并除去 H_2S 的克劳斯反应器。但本发明的吸附剂能够循环吸收 H_2S ，并按照下述方法将其转化之。

从这些方面考虑，本工艺描述的是一种回收各种硫化化合物的方法，并且将其最终转化成元素硫。该方法利用一种吸附剂从烟道气流中除去硫的化合物以便使气流基本上不含硫的产物，然后排入空气中以减少污染。

具体地说，本发明是将气流中存在的硫化化合物转化或还原成元素硫，该方法包括以下步骤：

- (a) 气流与在一闭合回路中流动且具有吸附硫化化合物能力的吸附剂接触；
- (b) 从吸附剂中解吸硫的化合物；
- (c) 在天然气中燃烧解吸了的硫化化合物，形成含有元素硫、硫化化合物和碳化合物的燃烧产物；
- (d) 用水洗涤含有元素硫和硫化化合物的燃烧产物；
- (e) 从洗涤液中分离元素硫；以及
- (f) 从洗涤的燃烧产物中回收剩余的任何硫化化合物，进一步与流入的气流混合。

为了实现以上所描述的发明特征和优点（包括本发明的具体描述），易为人们更清楚地理解本发明，将参照附图进行详细地说明。

但是，我们必须注意到附图所说明的仅仅是本发明的典型性方案，因而不能认为是对其范围的限制，对于本发明其它等同的具体方案也是允许的。

该单线图是一张烟道气处理装置的原理图，这套装置采用本发明

的方法除去硫化物，然后转化成元素硫。

首先，我们描述单线图所表示的工艺装置，然后给出回收过程中成功操作所需要的一些反应。此外，吸附剂的特征将通过硫化物，主要是 $S O_2$ ，从烟道气中被吸收继而被使用的情况进行陈述。

附图中，烟道气源 10 是个非常概括的术语，可以包括任何可能含有硫组份的烟道气源。任意一种放出的烟道气源（一般由水、各种碳的氧化物和各种硫的化合物组成）都可以成为本发明没有叙述的烟道气源。如果烟道气来源于冶炼炉，则可能存在诸如金属氧化物的痕量物质，如果是其它气源，金属氧化物被还原，但烟道气中仍包括一定量的粉煤灰、炉渣或尚未烧净的颗粒。从实际生产中总是产生烟道气这个角度出发，没有必要就烟道气含量进行明确的限制。烟道气来源于源头 10，接着被送入洗涤塔 12。洗涤塔设有淋洗烟道用的冷水流，收集粉煤灰、炉渣、矿物颗粒和其它经洗涤过程除去的物质，这些物质被收集在塔的底部，通过 11 排出，以便于进行后处理。由洗涤塔排出的是经过洗涤的烟道气。此刻，烟道气被冷却，其主要成分为水、碳和硫的氧化物及其它痕量气体。烟道气从洗涤塔排出后通过管道 14 流入吸收塔 16，由吸收塔 16 净化后从顶部 13 放出，接着被闭合回路中（下面将描述）循环的吸附剂洗涤。从而，吸收塔 16 从顶部向底部喷出经吸附剂洗涤的流动烟气，收集在塔底后除去。吸附剂吸附了各种硫的化合物。

吸附剂为哌嗪酮或烷基化哌嗪酮，它们具有极好的吸附 $S O_2$ 的特性，优选的吸附剂为 N，N-二甲基哌嗪酮（NNDP）。吸附剂有一个封闭的循环流路（闭合回路）。吸收塔 16 排出净化了的烟道气 13。塔 16 通过适当的管道与回收吸附剂的解吸塔 18 连接。在

解吸塔中，载有气体的吸附剂从塔顶喷下并在喷出液体后将气体排出。在塔的底部收集吸附剂进行循环使用。因此流路通道中设有管道20，将饱和了的吸附剂从塔16送到塔18。吸附剂纯度较高，一般为90%，其余部分是水。吸附能力约为 $1.05 \text{ mol SO}_2 / \text{mol NNDP}$ ，即室温下吸附34% SO_2 ，吸附 H_2S 的能力也很强。NNDP的物理特性是极其理想的，如NNDP的沸点约为 241°C ，凝固点约为 -35°C ，从而使得其蒸气损失达到最小，避免了严重的凝固问题。况且，NNDP的传输能力相当好。管道20穿过一个有助于解吸 H_2S 的热交换器22。吸附剂从塔18排出，通过管道24被送至冷却塔26，再通过管道25将吸附剂从冷却塔26送到塔16，使吸附剂在一个不断循环的或闭合的回路中流动。

塔18通过管道19回收塔顶的气体，主要回收 SO_2 和 H_2S 。这个时候，来自烟道气源10的大多数蒸汽和 CO_2 由塔16净化后在塔顶13排出，被解吸了的气体则从塔18排出，通过管道19（此时气流中混入了空气和 CH_4 ）被送到燃烧室30。很显然， CH_4 是从可能含有其它可燃的天然气的产生的。气体在高温下燃烧，最佳温度为 1300°C ，然后通过管道31送入冷却塔32。燃烧室的温度相对于明焰空气中的完全燃烧来说至关重要，如果使用活化氧化铝催化剂，温度则可以下降到 $750\sim 800^\circ\text{C}$ 。接着气体从冷却塔流出后通过管道33流入洗涤塔34。在洗涤塔中，向气体喷洒冷却水，元素硫就从气流中被水洗去。在塔的底部回收水中的硫，送到一个硫与水的分离器36中，将硫从水中分离出来，装入硫储存装置38中。最好是分离器36将硫和水一起回收，然后再将硫分离出来。替换回收硫的工序是可行的，如果使用传统的工序，通过从溶

胶硫中蒸发水份，使硫从水中分离出来比较简单，此时的硫呈块状，基本上是惰性产品，易于储存相当长的时间。

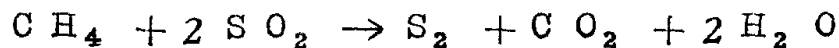
塔34通过管道40排出气流。管道40穿过冷却塔42，冷却塔42排出的气体主要是 CO_2 ，其中含有一些硫的化合物。如果燃烧室中的燃烧非常完全，硫的含量将降为零，相反，如果硫含量未能降到零，则由于少量 SO_2 的存在影响除去 CO_2 。因此，从塔42来的冷气流被送到吸收塔46中，塔46除了在尺寸上比塔16小一些外，基本上与之相同，也用来加入吸附剂除去全部的硫化合物。从塔46排出的没有硫存在的 CO_2 和其它惰性产物被送入与 CO_2 吸收器48连接的管道中。

较小的硫吸收塔46通过管道52和54与塔16平行连接。换句话说，吸附剂，特别是 NNDP 吸附剂在两个吸收器内得到使用，而这两个吸收器仅仅在尺寸上有差异。为了提高硫的回收率，将塔46回收的硫通过管道54、20和19循环，在燃烧室30中进一步燃烧。

为了便于循环，管道50可以将管道40上任何位置的气流直接返回，这样可以节省安装塔46和 CO_2 吸收器48的费用，由于回收 CO_2 或者是从吸收塔16的烟道气中回收 CO_2 并不是最终目的，我们可以回收 CO_2 ，这是一种很有价值的副产品，但必须在除去气体中的 SO_2 后回收 CO_2 ，以避免回收 CO_2 用的 MEA 中毒，实际上是 COS 对 MEA 有害。另外， MEA 能将 H_2S 和 CO_2 一同回收，从而降低了 CO_2 的纯度。

为了便于更好地理解前面所表示和描述的装置中进行的工艺过程，有几个反应需要交待一下。主要的转化反应是 SO_2 的转化，着重于

从吸收和解吸循环中回收 SO_2 ，通过燃烧室燃烧将其转化，从而完成以下的反应：



开始工作后，只要达到反应温度，就不需要氧气（以任何形式存在）了。术语“燃烧室”通常用于描述这个反应过程。反应放出热量，保持了温度，但启动该装置时需要氧气。输入少量的 O_2 不会有什么危害，也不会造成因产生多余的热量而降低 CH_4 的充分燃烧（ $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ）。悬浮在气流中的 S_2 通过洗涤塔34洗涤后回收。

结果，烟道气中有 COS ，而 NNDP 吸附剂具有水解 COS 的催化作用，使得 COS 转变成 CO_2 和 H_2S 。 NNDP 吸附剂中载有 H_2S ， H_2S 转化成 SO_2 ，接着转化成元素硫，也可以直接就转化成硫。无论哪种情况，所形成的元素硫都是悬浮在热气流中，然后通过洗涤塔34回收。

在操作过程中，引入烟道气源10，把热的烟道气送入塔12。洗涤烟道气除去粉煤灰、炉渣及其类似物，将洗涤后的气体送到塔16，进一步用吸附剂处理，吸附剂就是 NNDP 。使用足够量的吸附剂，确保基本上吸附烟道气中的硫化合物，包括各种硫的氧化物、 COS 和 H_2S 。吸附剂在一闭合回路中流动，它吸收并解吸 SO_2 和其它痕量硫的化合物，将其从吸收塔18排出，送入燃烧室30。有关燃烧物，最好选用甲烷， SO_2 则从 SO_2 转化成元素硫。最后将这种悬浮的元素硫从洗涤塔34中取出，分离储存。为了达到从洗涤塔34中排出硫气体，将其循环到塔16中再一次吸附。循环的吸附

在第一次或以后的循环中较经济地回收各种烟道气中的硫化物。这样，基本上易于循环和最终的回收，致使任何硫（任何形式）都脱离洗涤塔。这种工艺相当有效，吸附剂损耗很小，尤其是利用了 NNDP 的蒸气压特性所具备的优点。

我们可以改变 CO_2 吸收器的位置，在附图的原理图中， CO_2 吸收器吸收燃烧室 30 中天然气 (CH_4) 中的 CO_2 ，这样有助于操作所述的回收系统，回收天然气花费的有效部分。大多数 CO_2 作为烟道气从吸收塔 16 排掉了。

应当考虑烟道气中 CO_2 和硫化物的有效量。燃烧煤的工厂可以排出 $200 \sim 2000 \text{ ppm SO}_2$ 的烟道气，而 CO_2 的含量高达 13% 。在这种情况下， CO_2 吸收器的较佳位置应设在吸收塔 16 的出口处。这里需要一个相当大的 CO_2 吸收器收集存在着的 CO_2 。若是烟道气来源于冶金厂，则 CO_2 含量相当小，硫含量可以上升到 4000 ppm 以上，此时，只能从烟道气中收集到非常少的 CO_2 ，只要按附图设置 CO_2 吸收器就可以了。在其它方案中， CO_2 回收器将回收操作中花费的有效部分。