



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103480252 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 01

(21) 申请号 201210194691. 4

C01B 17/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 06. 13

(71) 申请人 中国石油天然气股份有限公司  
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号中国石油大厦

(72) 发明人 温崇荣 何登华 何金龙 黄黎明  
廖晓东 陈昌介 张晓雪 杨芳

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理  
有限责任公司 11013

代理人 谢小延

(51) Int. Cl.

B01D 53/76 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

B01D 53/52 (2006. 01)

B01D 53/04 (2006. 01)

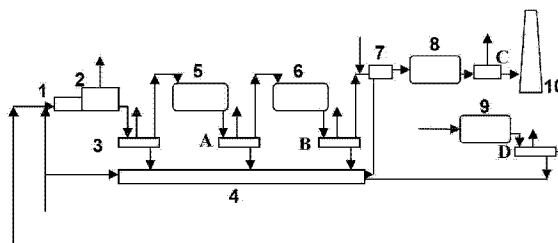
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种含硫化氢的酸性气体处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种含硫化氢的酸性气体处理方法,含硫化氢的酸气气体与空气进入燃烧炉,经过燃烧,进入废热锅炉,产生中高压蒸汽;含液硫过程气经冷凝分离液硫后,过程气进入一级克劳斯反应器,反应后的含硫过程气再冷凝分离液硫,过程气又进入二级克劳斯反应器,含液硫过程气再冷凝分离,过程气进入直接氧化或催化反应器,部分经液硫脱气的空气和配比一定的可燃气体也进入该反应器,进行氧化反应,使得含硫化合物后转变成SO<sub>2</sub>,再把此过程气通入吸附床层,气体中SO<sub>2</sub>经过吸附换热后经烟囱直接排放到大气;该方法的硫磺回收率达99.9%以上,也适合其它含SO<sub>2</sub>或硫化物的尾气处理工艺,尾气满足国家新的排放标准。



1. 一种含硫化氢的酸性气体处理方法,其特征在于:含硫化氢的酸气气体与空气进行配比后,进入燃烧炉,经过燃烧后所含  $H_2S$  和  $SO_2$  的体积比在 2 : 1,然后经过废热锅炉进行热能回收,产生中高压蒸汽;含液硫过程气进入冷凝器,冷凝生成的液硫进入液硫槽,经过冷凝分离后的过程气进入一级克劳斯反应器,反应后的含硫过程气进入冷凝器 A,液硫进入液硫槽,经过冷凝分离后的过程气进入二级克劳斯反应器,含液硫过程气进入冷凝器 B,液硫进入液硫槽,经过冷凝分离后的过程气进入直接氧化或催化反应器,部分空气经液硫脱气后进入该反应器,并配比可燃气体进行反应,使得含硫化合物转变成  $SO_2$ ,再把此过程气通入吸附床层,气体中  $SO_2$  经过吸附后进入冷凝器 C,换热后经烟囱直接排放到大气;

当吸附床层排出的尾气中  $SO_2$  含量超过排放要求时,此时由直接氧化或者催化反应器排出的过程气切换到另一床层进行吸附,而吸附后的床层通入还原性气体,出再生床层的气流经过冷凝器 D,冷凝分离出的液硫排入液硫槽,过程气返回一级克劳斯反应器或二级克劳斯反应器中,再生完全的吸附床层进入下一个吸附循环。

2. 根据权利要求 1 所述的含硫化氢的酸性气体处理方法,其特征在于:进入直接氧化或催化反应器的过程气是克劳斯反应的尾气,或直接使用低浓度的硫化氢气体或其它含硫化物尾气。

3. 根据权利要求 1 所述的硫化氢的酸性气体处理方法,其特征在于:吸附床层的温度在  $100 \sim 500^\circ C$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的含硫化氢的酸性气体处理方法,其特征在于:含硫化氢的酸气气体空速在  $50 \sim 2000h^{-1}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的含硫化氢的酸性气体处理方法,其特征在于:通入的再生气体体积浓度为:  $5 \sim 50\% H_2S$  或  $0.5 \sim 100\% H_2$  或者过热甲烷气体。

6. 根据权利要求 1 所述的含硫化氢的酸性气体处理方法,其特征在于:再生温度选择在:  $150 \sim 500^\circ C$ 。

## 一种含硫化氢的酸性气体处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含硫化氢的酸性气体处理方法,经该方法处理后的尾气不需燃烧,可直接达标排放。适用所有含硫酸酸性气,属于天然气和炼厂酸气加工领域。

### 背景技术

[0002] 二氧化硫是大气中主要污染物之一,是衡量大气是否遭到污染的重要标志。我国于 1997 年开始实施的强制性标准《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996),规定 SO<sub>2</sub> 现有污染源和新污染源最高允许排放质量浓度分别为 1200mg/m<sup>3</sup> 和 960mg/m<sup>3</sup>。随着世界各国保护大气的标准日益严格,即将颁布的《石油炼制行业工业污染物排放标准》规定酸性气回收装置排放浓度限值为:在 2011. 7. 1 ~ 2014. 6. 30 期间,现有企业为 960mg/m<sup>3</sup>,自 2014. 7. 1 起的现有企业和自 2011. 7. 1 起的新建企业为 400mg/m<sup>3</sup>。即将颁布的《天然气净化厂大气污染物排放标准》,其硫磺回收尾气灼烧炉和酸气灼烧炉的尾气 SO<sub>2</sub> 排放标准规定:在 2011. 1. 1 ~ 2014. 12. 31 期间,现有企业为 1000mg/m<sup>3</sup>,自 2015. 1. 1 起的现有企业和自 2011. 1. 1 起的新建企业为 500mg/m<sup>3</sup>。该标准对 SO<sub>2</sub> 的排放更加严格,如果按新排放标准实施,会让现有的天然气净化厂和炼油厂尾气排放将面临严峻的挑战。

[0003] 含硫化氢酸性气体处理从 1883 年英国化学家 Claus 提出的 Claus 制硫工艺至今,已经 100 多年的历史,Claus 硫磺回收工艺也经历一个不断发展进步的过程。特别是自上世纪 60 年代开始,国外开发并实现工业化的硫磺回收及尾气处理工艺有数十种。如:Sulfreen、MCRC、Clauspol 等低温克劳斯工艺;Seletox、Hi-Activity、SuperClaus、Clinsulf 等 H<sub>2</sub>S 直接选择氧化工艺;以及 Selectox、Modop 和 Super claus 等选择性催化氧化为基础硫回收工艺。这些工艺硫磺回收率都在不同程度得到提高,但是很难满足低标准的 SO<sub>2</sub> 排放要求。而 SCOT 工艺及诸多的改进工艺、NIGI 公司的 HCR 工艺、Parsons 公司的 BSR/MDEA 工艺、KTI 公司的 RAR 工艺等尾气还原吸收工艺,可以通过对含硫尾气加氢后再吸收,明显减少尾气中 SO<sub>2</sub> 的排放,甚至可以低到 100ppm 以下。国内也在硫磺回收工艺上形成一些专利技术,如:96104817. 4、ZL200710049014. 2、200710048360. 9、200710058567. 4、24200810022175. 7、200910058717. 0 及 200910065268. 2 等,都是在现有硫磺回收工艺的改进,也都不同程度提高了硫磺回收率,减少了尾气中含硫化合物的排放。

[0004] 由于受克劳斯反应热力学平衡的限制,除了尾气还原类工艺和采用碱液吸收方式外,其余工艺排放的尾气中 SO<sub>2</sub> 都达不到到即将实行的 SO<sub>2</sub> 国家新排放标准。还原吸收尾气处理工艺复杂,投资、操作成本及能耗都相当高;碱洗吸收又存在二次污染等缺点。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是利用可再生吸附工艺和现有含硫化氢回收处理工艺的结合,提出一种含硫化氢的酸性气体处理方法,与还原吸收类工艺比较,能实现到尾气 SO<sub>2</sub> 超低排放的同时,还具有明显的节能降耗、节约投资、减少操作成本等优势。

[0006] 本发明所述的含硫化氢的酸性气体处理方法,具体内容如下:

[0007] (1) 含高浓度的硫化氢酸性气体配入空气, 进入燃烧炉, 经过冷凝器分离硫磺后, 进入一级克劳斯反应器, 再经过冷凝器 A 分离硫磺后进入二级克劳斯反应器, 或再进入三级克劳斯反应器, 再经过冷凝器 B 分离;

[0008] (2) 二级克劳斯反应器或三级克劳斯反应器出来的含硫过程气再经过直接氧化或催化反应器, 将含硫化合物氧化成  $\text{SO}_2$ ;

[0009] (3) 含  $\text{SO}_2$  高温气流直接进入  $\text{SO}_2$  吸附床层, 发生吸附反应, 吸附后的尾气在  $\text{SO}_2$  含量低于国家标准时, 进入冷凝器 C, 回收热量后通过烟囱排放;

[0010] (4) 当吸附后尾气中  $\text{SO}_2$  含量超过标准时, 吸附床层切换到再生状态, 通入还原性气体, 再生的含硫过程气经过冷凝器 D 分离液硫后, 返回前面任何一级克劳斯反应器, 而冷凝分离的液硫进入液流槽。

[0011] 本发明提出的第二种含硫化氢的酸性气体处理方法, 具体内容如下:

[0012] (1) 含硫化氢很低的酸性气体, 先配比一定的燃料气和空气经过直接氧化或催化反应器, 反应后进入吸附床层, 发生吸附反应, 吸附后的气体在  $\text{SO}_2$  含量低于国家标准下, 进入热能回收系统, 回收热量后进行排放。

[0013] (2) 当吸附后尾气超过标准时, 吸附床层切换到再生状态, 通入还原性气体, 再生含硫过程气经过冷凝分离液硫后, 该过程气再返回燃烧炉。

[0014] 本发明的工艺是在现有工艺基础进行的, 主要是通过对尾气高温直接氧化或者催化反应, 含硫化合物氧化成  $\text{SO}_2$  后, 进行高温吸附, 吸附剂可以再生, 再生气返回前面的克劳斯反应或者燃烧炉, 可以节约投资 30%~50%, 能耗降低 50% 以上, 操作简单, 易小型化, 尾气中的  $\text{SO}_2$  可以控制在较低水平。该工艺还可以处理其它含硫气体。

[0015] 技术原理: 克劳斯尾气或者其它含硫尾气经过直接氧化或催化反应后, 所有含硫化合物转化成  $\text{SO}_2$ , 再通过高效吸附床层吸附尾气中的  $\text{SO}_2$ , 经过吸附后的尾气在满足国家最低排放标准下可直接排放; 当吸附后排放的  $\text{SO}_2$  超过排放标准时, 切换到另一吸附床层吸附。吸附后床层通入还原性气体进行再生, 再生吸附床层可循环使用, 而再生出的含硫过程气经冷凝分离硫后返回克劳斯反应器, 这样保证尾气排放出的  $\text{SO}_2$  处于很低的限值, 装置的硫磺回收率大于 99.9%。

[0016] 本发明具有以下优点:

[0017] (1) 对含硫化氢酸性气体出来后, 排放尾气中  $\text{SO}_2$  的含量可以达到国家新的环保排放标准, 甚至低到被完全吸附, 基本实现零排放。

[0018] (2) 吸附后的  $\text{SO}_2$  经过再生, 冷凝分离后再返回前面克劳斯反应器, 该工艺的硫磺回收率达 99.9% 以上。

[0019] (3) 该工艺还适合其他含  $\text{SO}_2$  或者硫化物的尾气处理工艺, 可以使其尾气满足国家新的排放标准。

## 附图说明

[0020] 图 1 第一种含硫化氢酸性气体处理工艺

[0021] 图 2 含硫化物尾气的处理工艺

[0022] 其中: 1 燃烧炉、2 废热锅炉、3 冷凝器、4 液硫槽、5 一级克劳斯反应器、6 二级克劳斯反应器、7 直接氧化或催化反应器、8 吸附床层、9 吸附床层、10 烟囱

### 具体实施方式

[0023] 如图 1 所示：

[0024] 含硫化氢的酸气气体与空气进行的配比后，进入燃烧炉 1，经过燃烧后所含  $H_2S$  和  $SO_2$  的体积比在 2 : 1，然后经过废热锅炉 2 进行热能回收，产生中高压蒸汽；含液硫过程气进入冷凝器 3，冷凝分离后的液硫进入液硫槽 4，过程气进入一级克劳斯反应器 5，反应后的含硫过程气进入冷凝器 A，经过冷凝分离后的液硫进入液硫槽 4，过程气进入二级克劳斯反应器 6，反应后的过程气进入冷凝器 B，经过冷凝分离后的液硫进入液硫槽 4，过程气进入直接氧化或催化反应器 7，此时，经过液硫槽 4 脱气的空气和一定比例的可燃气体也进入反应器 7，进行氧化反应，使得含硫化物都转变成  $SO_2$ ，再把此过程气通入吸附床层 8，气体中  $SO_2$  经过吸附后进入冷凝器 C，换热后经烟囱 10 直接排放到大气；

[0025] 当吸附床层排出的尾气中  $SO_2$  含量超过排放要求时，此时由直接氧化或者催化反应器排出的过程气切换到另一床层进行吸附，而吸附后的床层 9 通入还原性气体，出再生床层的气流经过冷凝器 D，冷凝分离出的液硫排入液硫槽 4，过程气返回一级克劳斯反应器 5 或二级克劳斯反应器 6 中，再生完全的吸附床层又可进入下一个吸附循环。

[0026] 如图 2 所示：

[0027] 含硫化物的尾气与空气、燃料气进行配比后，进入直接氧化或者催化反应器 7，配比的空气和燃料气使得含硫化物转变成  $SO_2$ ，再把此过程气通入吸附床层 8，气体中  $SO_2$  经过吸附后进入冷凝器 C，换热后经烟囱 10 直接排放到大气。

[0028] 当吸附床层排出的尾气中  $SO_2$  含量超过排放要求时，此时由反应器 7 排出的过程气切换到另一床层进行吸附，而吸附后的床层 9 通入还原性气体，出再生床层的气流经过冷凝器 D，冷凝分离出的液硫排入液硫槽 4，此时还含硫的再生气流返回一级克劳斯反应器 5 或者二级克劳斯反应器 6 中。再生完全的吸附床层进入下一个吸附循环。

[0029] 所述的吸附床层的温度在  $100 \sim 500^\circ C$ 。

[0030] 所述的含硫化氢的酸气气体空速在  $50 \sim 2000h^{-1}$ 。

[0031] 所述的通入的再生气体体积浓度为： $5 \sim 50\% H_2S$  或  $0.5 \sim 100\% H_2$  或者过热甲烷气体。

[0032] 所述的再生温度选择在： $150 \sim 500^\circ C$ 。

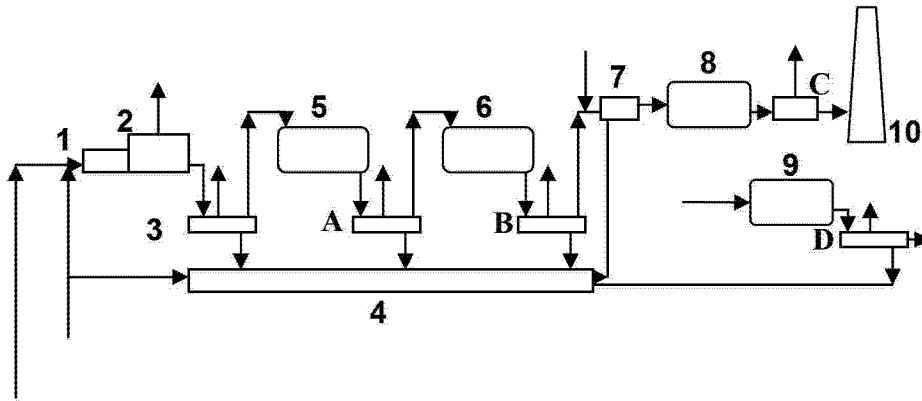


图 1

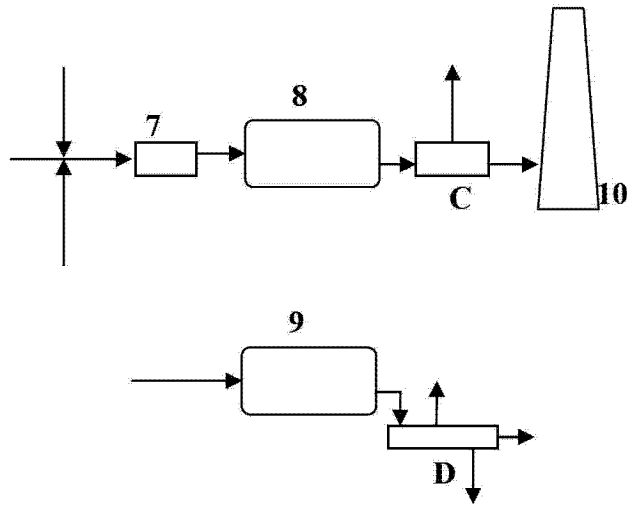


图 2