



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107537297 B

(45) 授权公告日 2021.04.13

(21) 申请号 201610490061.X	B01D 53/78 (2006.01)
(22) 申请日 2016.06.29	B01D 53/50 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 107537297 A	B01D 53/96 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01) F23G 7/06 (2006.01)
(43) 申请公布日 2018.01.05	C01B 17/04 (2006.01)
(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	(56) 对比文件 CN 102895872 A, 2013.01.30 CN 103822217 A, 2014.05.28 CN 104249995 A, 2014.12.31 CN 105293443 A, 2016.02.03 US 3767777 A, 1973.10.23 CN 104437046 A, 2015.03.25 CN 103648969 A, 2014.03.19
(72) 发明人 刘爱华 徐翠翠 陶卫东 刘剑利 刘增让 张艳松 郝国杨	审查员 车碧宁
(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)	权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

清洁环保的烟气循环脱硫工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种清洁环保的烟气循环脱硫工艺,属于石油化工行业烟气脱硫技术领域。所述的工艺是将催化裂化装置烟气湿法脱硫再生产生的SO₂引入硫磺装置中的一级或二级转化器内进行克劳斯反应以回收硫资源,引入一级转化器或二级转化器时分别采取不同的催化剂级配方案,同时硫磺装置烟气与催化烟气混合后进入湿法脱硫单元,吸收其中的SO₂后达标排放。本发明解决了目前技术中存在的硫磺回收装置烟气中SO₂排放浓度不达标、催化裂化装置烟气中硫资源无法回收利用、操作成本高、工艺流程复杂的问题,具有投资少、操作费用低、不额外增加设备的特点,实现了硫磺回收装置烟气排放环保达标和催化裂化装置烟气硫资源的回收利用。

1. 一种清洁环保的烟气循环脱硫工艺,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 脱硫反应:

将催化裂化装置烟气引入湿法烟气脱硫塔,与脱硫液在塔内逆向接触进行脱硫反应,脱硫后的净化气由湿法烟气脱硫塔的塔顶排空,塔底的脱硫富液进入脱硫液再生塔进行再生,再生后的脱硫贫液由脱硫液再生塔的塔底引入湿法烟气脱硫塔的塔顶继续进行脱硫反应,脱硫液再生塔的塔顶得到再生SO₂;

(2) 克劳斯反应:

含H₂S的酸性气在制硫炉中与空气部分燃烧转化为SO₂,同时H₂S与SO₂在高温下发生克劳斯反应生成元素硫和过程气,经一级硫冷器进行冷凝,冷凝下来的液体硫磺与过程气分离后进入液硫池,过程气经一级再热器升温后进入一级转化器进行克劳斯反应,然后经二级硫冷器冷凝、二级再热器升温后进入二级转化器进行克劳斯反应,生成单质硫和克劳斯尾气,经三级硫冷器进行冷凝,冷凝下来的液体硫磺与克劳斯尾气分离后进入液硫池;其中,步骤(1)中的再生SO₂引入硫磺回收装置中的一级转化器进行克劳斯反应;

(3) 加氢反应:

冷凝后的克劳斯尾气进入加氢反应器,在加氢催化剂的作用下进行加氢反应,然后经急冷塔降温后进入胺液吸收塔,通过胺液来吸收其中的H₂S,得到净化尾气,净化尾气经焚烧炉焚烧后产生的硫磺装置烟气又返回至催化裂化装置烟气脱硫单元,与催化裂化装置烟气混合后进入湿法烟气脱硫塔,从而实现烟气循环脱硫,湿法烟气脱硫塔顶部的净化烟气中SO₂含量降至41mg/m³以下;

再生SO₂引入硫磺回收装置中的一级转化器时,催化剂的级配方案为:一级转化器的上部装填1/2-1/3具有脱漏氧功能的硫回收催化剂LS-971G,下部装填1/2-2/3兼具有有机硫水解活性和克劳斯活性功能的硫回收催化剂LS-981;二级转化器装填氧化铝基硫回收催化剂LS-02;

步骤(1)中催化裂化装置烟气中SO₂的体积含量为500-3500mg/m³;

步骤(2)中再生SO₂引入硫磺回收装置中的一级转化器时,一级转化器内的反应温度为310℃,反应空速为800h⁻¹;步骤(3)中加氢反应时的反应温度为260℃,空速为800h⁻¹。

清洁环保的烟气循环脱硫工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种清洁环保的烟气循环脱硫工艺,属于石油化工行业烟气脱硫技术领域。

背景技术

[0002] SO_2 作为主要的环境污染物之一,是形成酸雨的最主要原因。 SO_2 能够破坏植物的生理机能,减缓农作物及森林生长,同时如果人体吸入较高浓度的 SO_2 气体,则会对呼吸道产生强烈的刺激作用,因此 SO_2 作为主要的大气污染物,其排放治理技术受到广泛重视。近年来, SO_2 排放造成了我国40%的国土面积受到酸雨危害,每年因此造成的损失高达1100亿元。按照目前的排放控制水平,到2020年石油炼制工业排放的 SO_2 将达126993 t/a。因此,控制污染、减少 SO_2 排放,是我国经济社会可持续发展的重要任务。

[0003] 工业发达国家对硫排放要求非常严格,美国联邦政府环境保护局的法规规定石油炼制工业加热炉烟气、催化裂化再生烟气和硫磺尾气中 SO_2 排放浓度限值为50ppm(v),约折合 $143\text{mg}/\text{m}^3$ 。2015年4月,我国发布了GB31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》,其中规定:催化裂化催化剂再生烟气二氧化硫排放浓度限值为 $100\text{mg}/\text{m}^3$,特定地区执行特别限值 $50\text{mg}/\text{m}^3$;硫磺回收装置二氧化硫排放浓度限值为 $400\text{mg}/\text{m}^3$,特定地区执行特别限值 $100\text{mg}/\text{m}^3$;现有企业2017年1月1日起执行,新建企业2015年7月1日执行。这一标准是目前世界上最为严格的排放标准。

[0004] 催化裂化烟气脱硫技术按脱硫剂及脱硫反应产物的干湿形态可分为湿法、干法及半干法三类。因为湿法脱硫效率高、应用成熟,是我国催化裂化装置普遍采用的烟气脱硫技术。在湿法烟气脱硫技术中比较成熟的技术主要有:钙基、镁基、双碱法、氨法和海水脱硫法等。但这些脱硫技术的反应产物大都无法回收,一般是将反应产物直接进行抛弃,这不仅造成硫资源的浪费,而且对环境危害较大。

[0005] 目前中国大多数硫磺回收装置烟气中 SO_2 含量在 $960\text{mg}/\text{m}^3$ 以下,通过优化操作、选用性能优良的催化剂,部分企业能够达到烟气中 SO_2 排放小于 $400\text{mg}/\text{m}^3$ 的要求,但是仍有部分企业不能达标排放。对于特别地区的特别限值 $100\text{mg}/\text{m}^3$,采用现有硫磺回收工艺很难达到排放要求。因此,必须开发新的烟气处理方法,以满足国家排放标准。

[0006] 含 SO_2 废气散发到大气中,一方面会带来严重的环境污染问题,另一方面还会引发中毒事件。因此,若能开发一种烟气循环脱硫技术,该技术能够同时满足硫磺装置和催化裂化装置烟气脱硫的要求,并且能够回收利用硫资源,从而不生成新的污染物,安全环保,则对于炼油厂装置排放达标是一举多得的良策。

[0007] CN102500201A公开了一种二氧化硫烟气循环脱硫成套装置,该装置中的烟气在串联吸收塔中被吸收,在压力反应釜中进行自氧化还原反应,元素硫由旋流分离器固相出口产生,硫酸钠在还原炉中与一氧化碳还原生成硫化钠,硫化钠在用于吸收液的配制,实现了硫化钠和水的循环使用,能将二氧化硫烟气中的二氧化硫变成硫磺。该装置存在工艺流程较为复杂,操作成本较高的问题。

[0008] CN103316578公开了一种吸收二氧化硫并产硫磺的方法。该方法以亚硫酸钙或/和硫酸钙与碳基还原剂混合后制备硫化钙,在一定条件下使硫化钙与通入的SO₂气体反应,反应完毕后分离得到硫磺及含亚硫酸钙和硫酸钙的混合物。该方法工艺流程复杂,需要消耗硫酸钙、碳基还原剂等,装置操作成本较高。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种清洁环保的烟气循环脱硫工艺,解决了目前技术中存在的硫磺回收装置烟气中SO₂排放浓度不达标、催化裂化装置烟气中硫资源无法回收利用、操作成本高、工艺流程复杂的问题,具有投资少、操作费用低、不额外增加设备的特点,实现了硫磺回收装置烟气排放环保达标和催化裂化装置烟气硫资源的回收利用。

[0010] 本发明所述的清洁环保的烟气循环脱硫工艺是催化裂化装置烟气经湿法烟气脱硫塔脱硫后,塔底得到的脱硫富液进入脱硫液再生塔内进行再生,将脱硫液再生塔塔顶产生的再生SO₂引入硫磺回收装置中的一级转化器或二级转化器进行克劳斯反应,得到单质硫和克劳斯尾气,经冷凝分离后将克劳斯尾气引入加氢反应器,在加氢催化剂作用下进行加氢反应,然后经急冷塔降温、胺液吸收塔吸收后,得到净化尾气,净化尾气经焚烧炉焚烧后产生的烟气又返回至催化裂化装置烟气脱硫单元,与催化裂化装置烟气混合后进入湿法烟气脱硫塔,从而实现烟气循环脱硫。

[0011] 其中:

[0012] 所述的再生SO₂引入硫磺回收装置中的一级转化器时,催化剂的级配方案为:一级转化器的上部装填1/2-1/3具有脱漏氧功能的硫回收催化剂,下部装填1/2-2/3兼具有有机硫水解活性和克劳斯活性功能的硫回收催化剂;二级转化器装填氧化铝基硫回收催化剂。

[0013] 所述的再生SO₂引入硫磺回收装置中的二级转化器时,催化剂的级配方案为:一级转化器、二级转化器的上部均装填1/2-1/3具有脱漏氧功能的硫回收催化剂,一级转化器下部装填1/2-2/3兼具有有机硫水解活性和克劳斯活性功能的硫回收催化剂;二级转化器下部装填氧化铝基硫回收催化剂。

[0014] 所述的具有脱漏氧功能的硫回收催化剂优选中石化齐鲁分公司研究院研发的LS-971G催化剂。LS-971G催化剂是在LS-971基础上研发的一种高克劳斯活性和脱“漏O₂”保护型双功能硫磺回收催化剂,可供硫磺回收装置任何一级克劳斯反应器全床层使用或与其它不同功能或类型的催化剂分层装填使用。LS-971G催化剂置于反应器床层的上部,用以保护或减轻下面的Al₂O₃基催化剂因受工艺过程气中存在的“漏O₂”影响而产生的硫酸盐化侵害,从而延长催化剂的使用寿命。在同一装置和相同工艺条件下,总硫转化率可提高1%~1.7%左右。

[0015] 所述的兼具有有机硫水解活性和克劳斯活性功能的硫回收催化剂优选中石化齐鲁分公司研究院开发的LS-981多功能硫回收催化剂。LS-981是一种多功能硫磺回收催化剂,采用共沉淀法制备的钛铝复合载体,提高了催化剂的耐硫酸盐化能力;通过添加其它金属氧化物,提高了催化剂有机硫水解活性、抗积炭性能及脱漏“O₂”活性。

[0016] 所述的氧化铝基硫回收催化剂优选中石化齐鲁分公司研究研发的LS-02新型氧化铝基硫回收催化剂。LS-02催化剂是中石化齐鲁分公司研究院开发的一种大孔径、大比表面积和高强度氧化铝基克劳斯硫磺回收催化剂。LS-02催化剂主要特点是外形为球形,流动性

好,易于装卸;孔结构呈双峰分布,大孔较多,有利于气体的扩散;比表面积较大,具有较多的活性中心;压碎强度高,为催化剂长周期稳定运转提供保证;杂质含量低,钠含量小于0.3wt%,水热稳定性好。

[0017] 所述的加氢催化剂属于低温尾气加氢催化剂,能够将克劳斯尾气中的非硫化氢硫化物,如单质硫、二氧化硫、有机硫等加氢还原为硫化氢。

[0018] 所述的节能环保的烟气循环脱硫工艺,包括以下步骤:

[0019] (1)脱硫反应:

[0020] 将催化裂化装置烟气引入湿法烟气脱硫塔,与脱硫液在塔内逆向接触进行脱硫反应,脱硫后的净化气由湿法烟气脱硫塔的塔顶排空,塔底的脱硫富液进入脱硫液再生塔进行再生,再生后的脱硫液由脱硫液再生塔的塔底引入湿法烟气脱硫塔的塔顶继续进行脱硫反应,脱硫液再生塔的塔顶得到再生SO₂;

[0021] (2)克劳斯反应:

[0022] 含H₂S的酸性气在制硫炉中与空气部分燃烧转化为SO₂,同时H₂S与SO₂在高温下发生克劳斯反应生成元素硫和过程气,经一级硫冷器进行冷凝,冷凝下来的液体硫磺与过程气分离后进入液硫池,过程气经一级再热器升温后进入一级转化器进行克劳斯反应,然后经二级硫冷器冷凝、二级再热器升温后进入二级转化器进行克劳斯反应,生成单质硫和克劳斯尾气,经三级硫冷器进行冷凝,冷凝下来的液体硫磺与克劳斯尾气分离后进入液硫池;其中,步骤(1)中的再生SO₂引入硫磺回收装置中的一级转化器或二级转化器进行克劳斯反应;

[0023] (3)加氢反应:

[0024] 冷凝后的克劳斯尾气进入加氢反应器,在加氢催化剂的作用下进行加氢反应,然后经急冷塔降温后进入胺液吸收塔,通过胺液来吸收其中的H₂S,得到净化尾气,净化尾气经焚烧炉焚烧后产生的硫磺装置烟气又返回至催化裂化装置烟气脱硫单元,与催化裂化装置烟气混合后进入湿法烟气脱硫塔,从而实现烟气循环脱硫。

[0025] 步骤(1)中催化裂化装置烟气中SO₂的体积含量为500-3500mg/m³。

[0026] 步骤(3)中净化尾气中SO₂的体积含量小于50mg/m³。

[0027] 步骤(3)中硫磺装置烟气中SO₂的体积含量为100-800mg/m³。

[0028] 本发明中:

[0029] 催化裂化脱硫单元为催化裂化装置烟气达标排放的必配单元,催化裂化装置烟气湿法脱硫单元包括湿法烟气脱硫塔和脱硫液再生塔,湿法烟气脱硫塔主要吸收烟气中的二氧化硫。催化裂化装置烟气由湿法烟气脱硫塔的塔底进入,脱硫液由塔顶流入,二者在塔内逆向接触进行脱硫反应。脱硫后的净化气由塔顶排空;脱硫液再生塔内主要进行脱硫液的再生。湿法烟气脱硫塔内的脱硫液吸收二氧化硫后由湿法烟气脱硫塔的塔底引入脱硫液再生塔进行再生,再生后的脱硫液引入湿法烟气脱硫塔继续进行脱硫反应,再生出的二氧化硫气体引入硫磺回收装置。再生SO₂引入硫磺回收装置中的一级转化器或二级转化器处理时,由于再生SO₂一方面易造成普通的氧化铝基制硫催化剂硫酸盐化,另一方面二氧化硫的引入会造成硫磺回收装置总硫回收率降低,因此必须对硫磺回收装置中的转化器进行相应的催化剂级配。

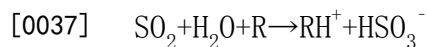
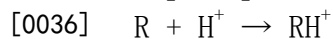
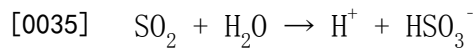
[0030] 硫磺回收装置包括热反应段、催化反应段和尾气净化段,具体如下:

[0031] 热反应段为：含 H_2S 的酸性气在制硫炉中部分燃烧转化为 SO_2 ， H_2S 与 SO_2 发生Claus反应生成元素硫和过程气，元素硫和过程气进入一级硫冷器进行冷凝，冷凝下来的液体硫磺与过程气分离后进入液硫池，过程气进入催化反应段；

[0032] 催化反应段为：过程气进入一级转化器，在催化剂作用下发生反应，生成元素硫和一级转化器尾气，元素硫和一级转化器尾气进入二级硫冷器进行冷凝，元素硫进入液硫池得到液体硫磺，冷凝后的一级转化器尾气进入二级转化器反应，在催化剂作用下经Claus催化转化后，生成元素硫和Claus尾气，元素硫和Claus尾气进入三级冷凝器进行冷凝，冷凝后生成的液硫进入液硫池，冷凝后的Claus尾气进入尾气净化段；

[0033] 尾气净化段为：冷凝后的Claus尾气首先在加氢反应器内加氢催化剂的作用下，含硫化合物加氢转化为 H_2S ，然后经急冷塔降温，进入胺液吸收塔，胺液吸收加氢尾气中的 H_2S ；净化尾气经焚烧炉焚烧后引入催化装置烟气湿法脱硫单元净化后进行排放。

[0034] 湿法烟气脱硫工艺可以为现行的任意一种可再生出二氧化硫的湿法工艺，优选离子液吸收工艺。离子液吸收工艺是国内近年开发的烟气脱硫新技术，采用离子液作为吸收剂，该吸收剂对 SO_2 气体具有良好的吸收和解析能力，且吸收剂再生能产生高纯 SO_2 气体。离子液是以有机阳离子、无机阴离子为主，添加少量活化剂、抗氧化剂和缓蚀剂组成的水溶液，使用过程中不会产生对大气污染造成污染的有害气体。离子液在常温下吸收二氧化硫，在105-110℃下将离子液中的二氧化硫再生出来，从而达到脱除和回收烟气中 SO_2 的目的。其脱硫机理如下：



[0038] 其中，R代表吸收剂，总的反应方程式为可逆反应，常温下从左向右进行，高温下从右向左进行。

[0039] 本发明的有益效果如下：

[0040] (1) 借助现有硫磺回收装置实现了催化裂化烟气中硫资源的回收，将湿法烟气脱硫单元再生产生的高纯二氧化硫转化为单质硫回收利用，节省了投资，解决了催化裂化湿法烟气脱硫普遍存在的二次污染问题；

[0041] (2) 提供了一种合理的催化剂级配方案，在该级配方案下，能够满足高二氧化硫气体进入硫磺回收装置处理的要求，并且不影响硫磺回收装置的正常运行；

[0042] (3) 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，依托现有的催化裂化装置，不增加硫磺回收装置投资即可实现 SO_2 排放浓度降至 $100mg/m^3$ 以下，满足新的环保法规要求，节约装置投资；

[0043] (4) 显著降低了尾气中 SO_2 的含量，无二次污染产生，操作简单、变废为宝，为企业创造了巨大的经济和社会效益。

附图说明

[0044] 图1是本发明的工艺流程图。

[0045] 图2是对比例2的工艺流程图。

[0046] 图中：1、催化裂化装置烟气；2、湿法烟气脱硫塔；3、净化烟气；4、脱硫富液；5、脱硫

液再生塔;6、脱硫贫液;7、再生SO₂;8、空气;9、酸性气;10、制硫炉;11、一级硫冷器;12、一级再热器;13、一级转化器;14、二级硫冷器;15、二级转化器;16、二级转化器;17、三级硫冷器;18、克劳斯尾气;19、加氢反应器;20、急冷塔;21、胺液吸收塔;22、净化尾气;23、焚烧炉;24、硫磺装置烟气;25、液体硫磺。

具体实施方式

[0047] 以下结合实施例对本发明做进一步描述。

[0048] 实施例1

[0049] 清洁环保的烟气循环脱硫工艺如下:

[0050] (1)将二氧化硫含量为1200mg/m³的催化裂化装置烟气引入湿法烟气脱硫塔,在40℃下进行二氧化硫脱除反应,脱硫后的净化气排空,湿法烟气脱硫塔内的脱硫富液进入脱硫液再生塔,在110℃下进行再生,再生后的脱硫贫液进入湿法烟气脱硫塔内继续进行脱硫反应。

[0051] (2)含H₂S的酸性气在制硫炉中与空气部分燃烧转化为SO₂,H₂S与SO₂发生Claus反应生成元素硫和过程气,进入一级硫冷器冷凝至160℃,冷凝下来的液体硫磺与过程气分离后进入液硫池,过程气经一级再热器升温至240℃后,与脱硫液再生塔搭顶产生的再生SO₂混合,进入一级转化器进行反应,反应温度为310℃,空速800h⁻¹,一级转化器内的催化剂级配方案为:上部装填1/2LS-971G催化剂,下部装填1/2LS-981催化剂,在催化剂作用下反应生成元素硫和一级转化器尾气,元素硫和一级转化器尾气进入二级冷凝器冷凝至150℃,冷凝下来的元素硫进入液硫池得到液体硫磺,一级转化器尾气经二级再热器再热至230℃后进入二级转化器进行反应,反应温度为250℃,空速为800h⁻¹,二级转化器内装填LS-02新型氧化铝基硫回收催化剂,在该催化剂作用下过程气经Claus催化转化后,生成元素硫和Claus尾气,元素硫和Claus尾气进入三级冷凝器冷凝至140℃,冷凝后生成的液硫进入液硫池,反应后的Claus尾气进入尾气净化处理单元;

[0052] (3)Claus尾气进入加氢反应器进行反应,反应时的温度为260℃,空速为800h⁻¹,含硫化合物加氢转化为H₂S,然后经急冷塔降温至40℃,进入胺液吸收塔,用胺液吸收加氢尾气中的H₂S,经胺液吸收后的净化尾气经焚烧炉焚烧后,产生二氧化硫含量为500mg/m³的硫磺回收装置烟气,然后将其与催化裂化装置烟气混合后送入进入湿法烟气脱硫塔内进行脱硫。

[0053] 结果表明,本实施例的净化烟气中SO₂含量为20mg/m³,满足催化裂化装置和硫磺回收装置烟气二氧化硫排放的最新环保要求,硫磺回收装置的总硫回收率达99.95%以上,催化烟气中的硫元素被充分回收,实现了硫资源的回收利用。

[0054] 实施例2

[0055] 清洁环保的烟气循环脱硫工艺如下:

[0056] (1)将二氧化硫含量为1500mg/m³的催化裂化装置烟气引入湿法烟气脱硫塔,在40℃下进行二氧化硫脱除反应,脱硫后的净化气排空,湿法烟气脱硫塔内的脱硫富液进入脱硫液再生塔,在110℃下进行再生,再生后的脱硫贫液进入湿法烟气脱硫塔内继续进行脱硫反应。

[0057] (2)含H₂S的酸性气在制硫炉中与空气部分燃烧转化为SO₂,H₂S与SO₂发生Claus反

应生成元素硫和过程气,进入一级硫冷器冷凝至160℃,冷凝下来的液体硫磺与过程气分离后进入液硫池,过程气经一级再热器升温至240℃后,与脱硫液再生塔塔顶产生的再生SO₂混合,进入一级转化器进行反应,反应温度为310℃,空速800h⁻¹,一级转化器内的催化剂级配方案为:上部装填1/2 LS-971G催化剂,下部装填1/2 LS-981催化剂,在催化剂作用下反应生成元素硫和一级转化器尾气,元素硫和一级转化器尾气进入二级冷凝器冷凝至150℃,冷凝下来的元素硫进入液硫池得到液体硫磺,一级转化器尾气经二级再热器再热至230℃后进入二级转化器进行反应,反应温度为250℃,空速为800h⁻¹,二级转化器内装填LS-02新型氧化铝基硫回收催化剂,在该催化剂作用下过程气经Claus催化转化后,生成元素硫和Claus尾气,元素硫和Claus尾气进入三级冷凝器冷凝至140℃,冷凝后生成的液硫进入液硫池,反应后的Claus尾气进入尾气净化处理单元;

[0058] (3) Claus尾气进入加氢反应器进行反应,反应时的温度为260℃,空速为800h⁻¹,含硫化合物加氢转化为H₂S,然后经急冷塔降温至40℃,进入胺液吸收塔,用胺液吸收加氢尾气中的H₂S,经胺液吸收后的净化尾气经焚烧炉焚烧后,产生二氧化硫含量为500mg/m³的硫磺回收装置烟气,然后将其与催化裂化装置烟气混合后送入进入湿法烟气脱硫塔内进行脱硫。

[0059] 结果表明,本实施例的净化烟气中SO₂含量为20mg/m³,满足催化裂化装置和硫磺回收装置烟气二氧化硫排放的最新环保要求,硫磺回收装置的总硫回收率达99.95%以上,催化烟气中的硫元素被充分回收,实现了硫资源的回收利用。

[0060] 实施例3

[0061] 清洁环保的烟气循环脱硫工艺如下:

[0062] (1)将二氧化硫含量为3500mg/m³的催化裂化装置烟气引入湿法烟气脱硫塔,在40℃下进行二氧化硫脱除反应,脱硫后的净化气排空,湿法烟气脱硫塔内的脱硫富液进入脱硫液再生塔,在105℃下进行再生,再生后的脱硫贫液进入湿法烟气脱硫塔内继续进行脱硫反应。

[0063] (2)含H₂S的酸性气在制硫炉中与空气部分燃烧转化为SO₂,H₂S与SO₂发生Claus反应生成元素硫和过程气,进入一级硫冷器冷凝至160℃,冷凝下来的液体硫磺与过程气分离后进入液硫池,过程气经一级再热器升温至240℃后,与脱硫液再生塔塔顶产生的再生SO₂混合,进入一级转化器进行反应,反应温度为310℃,空速800h⁻¹,一级转化器内的催化剂级配方案为:上部装填1/3 LS-971G催化剂,下部装填2/3 LS-981催化剂,在催化剂作用下反应生成元素硫和一级转化器尾气,元素硫和一级转化器尾气进入二级冷凝器冷凝至150℃,冷凝下来的元素硫进入液硫池得到液体硫磺,一级转化器尾气经二级再热器再热至230℃后进入二级转化器进行反应,反应温度为250℃,空速为800h⁻¹,二级转化器内装填LS-02新型氧化铝基硫回收催化剂,在该催化剂作用下过程气经Claus催化转化后,生成元素硫和Claus尾气,元素硫和Claus尾气进入三级冷凝器冷凝至140℃,冷凝后生成的液硫进入液硫池,反应后的Claus尾气进入尾气净化处理单元;

[0064] (3) Claus尾气进入加氢反应器进行反应,反应时的温度为260℃,空速为800h⁻¹,含硫化合物加氢转化为H₂S,然后经急冷塔降温至40℃,进入胺液吸收塔,用胺液吸收加氢尾气中的H₂S,经胺液吸收后的净化尾气经焚烧炉焚烧后,产生二氧化硫含量为800mg/m³的硫磺回收装置烟气,然后将其与催化裂化装置烟气混合后送入进入湿法烟气脱硫塔内进行脱

硫。

[0065] 结果表明,本实施例的净化烟气中 SO_2 含量为 $41\text{mg}/\text{m}^3$,满足催化裂化装置和硫磺回收装置烟气二氧化硫排放的最新环保要求,硫磺回收装置的总硫回收率达99.95%以上,催化烟气中的硫元素被充分回收,实现了硫资源的回收利用。

[0066] 实施例4

[0067] 清洁环保的烟气循环脱硫工艺如下:

[0068] (1)将二氧化硫含量为 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 的催化裂化装置烟气引入湿法烟气脱硫塔,在 40°C 下进行二氧化硫脱除反应,脱硫后的净化气排空,湿法烟气脱硫塔内的脱硫富液进入脱硫液再生塔,在 110°C 下进行再生,再生后的脱硫贫液进入湿法烟气脱硫塔内继续进行脱硫反应。

[0069] (2)含 H_2S 的酸性气在制硫炉中与空气部分燃烧转化为 SO_2 , H_2S 与 SO_2 发生Claus反应生成元素硫和过程气,进入一级硫冷器冷凝至 160°C ,冷凝下来的液体硫磺与过程气分离后进入液硫池,过程气经一级再热器升温至 240°C 后,与脱硫液再生塔搭顶产生的再生 SO_2 混合,进入一级转化器进行反应,反应温度为 310°C ,空速 800h^{-1} ,一级转化器内的催化剂级配方案为:上部装填 $1/3$ LS-971G催化剂,下部装填 $2/3$ LS-981催化剂,在催化剂作用下反应生成元素硫和一级转化器尾气,元素硫和一级转化器尾气进入二级冷凝器冷凝至 150°C ,冷凝下来的元素硫进入液硫池得到液体硫磺,一级转化器尾气经二级再热器再热至 230°C 后进入二级转化器进行反应,反应温度为 250°C ,空速为 800h^{-1} ,二级转化器内的催化剂级配方案为:上部装填 $1/3$ LS-971G催化剂,下部装填 $2/3$ LS-02新型氧化铝基硫回收催化剂,在该催化剂作用下过程气经Claus催化转化后,生成元素硫和Claus尾气,元素硫和Claus尾气进入三级冷凝器冷凝至 140°C ,冷凝后生成的液硫进入液硫池,反应后的Claus尾气进入尾气净化处理单元;

[0070] (3)Claus尾气进入加氢反应器进行反应,反应时的温度为 260°C ,空速为 800h^{-1} ,含硫化合物加氢转化为 H_2S ,然后经急冷塔降温至 40°C ,进入胺液吸收塔,用胺液吸收加氢尾气中的 H_2S ,经胺液吸收后的净化尾气经焚烧炉焚烧后,产生二氧化硫含量为 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 的硫磺回收装置烟气,然后将其与催化裂化装置烟气混合后送入进入湿法烟气脱硫塔内进行脱硫。

[0071] 结果表明,本实施例的净化烟气中 SO_2 含量为 $9\text{mg}/\text{m}^3$,满足催化裂化装置和硫磺回收装置烟气二氧化硫排放的最新环保要求,硫磺回收装置的总硫回收率达99.96%以上,催化烟气中的硫元素被充分回收,实现了硫资源的回收利用。

[0072] 实施例5

[0073] 清洁环保的烟气循环脱硫工艺如下:

[0074] (1)将二氧化硫含量为 $2000\text{mg}/\text{m}^3$ 的催化裂化装置烟气引入湿法烟气脱硫塔,在 40°C 下进行二氧化硫脱除反应,脱硫后的净化气排空,湿法烟气脱硫塔内的脱硫富液进入脱硫液再生塔,在 110°C 下进行再生,再生后的脱硫贫液进入湿法烟气脱硫塔内继续进行脱硫反应。

[0075] (2)含 H_2S 的酸性气在制硫炉中与空气部分燃烧转化为 SO_2 , H_2S 与 SO_2 发生Claus反应生成元素硫和过程气,进入一级硫冷器冷凝至 160°C ,冷凝下来的液体硫磺与过程气分离后进入液硫池,过程气经一级再热器升温至 240°C 后,与脱硫液再生塔搭顶产生的再生 SO_2

混合,进入一级转化器进行反应,反应温度为 310°C ,空速 800h^{-1} ,一级转化器内的催化剂级配方案为:上部装填2/5 LS-971G催化剂,下部装填3/5 LS-981催化剂,在催化剂作用下反应生成元素硫和一级转化器尾气,元素硫和一级转化器尾气进入二级冷凝器冷凝至 150°C ,冷凝下来的元素硫进入液硫池得到液体硫磺,一级转化器尾气经二级再热器再热至 230°C 后进入二级转化器进行反应,反应温度为 250°C ,空速为 800h^{-1} ,二级转化器内装填LS-02新型氧化铝基硫回收催化剂,在该催化剂作用下过程气经Claus催化转化后,生成元素硫和Claus尾气,元素硫和Claus尾气进入三级冷凝器冷凝至 140°C ,冷凝后生成的液硫进入液硫池,反应后的Claus尾气进入尾气净化处理单元;

[0076] (3) Claus尾气进入加氢反应器进行反应,反应时的温度为 260°C ,空速为 800h^{-1} ,含硫化合物加氢转化为 H_2S ,然后经急冷塔降温至 40°C ,进入胺液吸收塔,用胺液吸收加氢尾气中的 H_2S ,经胺液吸收后的净化尾气经焚烧炉焚烧后,产生二氧化硫含量为 $400\text{mg}/\text{m}^3$ 的硫磺回收装置烟气,然后将其与催化裂化装置烟气混合后送入进入湿法烟气脱硫塔内进行脱硫。

[0077] 结果表明,本实施例的净化烟气中 SO_2 含量为 $30\text{mg}/\text{m}^3$,满足催化裂化装置和硫磺回收装置烟气二氧化硫排放的最新环保要求,硫磺回收装置的总硫回收率达99.93%以上,催化烟气中的硫元素被充分回收,实现了硫资源的回收利用。

[0078] 实施例6

[0079] 清洁环保的烟气循环脱硫工艺如下:

[0080] (1)将二氧化硫含量为 $2500\text{mg}/\text{m}^3$ 的催化裂化装置烟气引入湿法烟气脱硫塔,在 40°C 下进行二氧化硫脱除反应,脱硫后的净化气排空,湿法烟气脱硫塔内的脱硫富液进入脱硫液再生塔,在 110°C 下进行再生,再生后的脱硫贫液进入湿法烟气脱硫塔内继续进行脱硫反应。

[0081] (2)含 H_2S 的酸性气在制硫炉中与空气部分燃烧转化为 SO_2 , H_2S 与 SO_2 发生Claus反应生成元素硫和过程气,进入一级硫冷器冷凝至 160°C ,冷凝下来的液体硫磺与过程气分离后进入液硫池,过程气经一级再热器升温至 240°C 后,与脱硫液再生塔塔顶产生的再生 SO_2 混合,进入一级转化器进行反应,反应温度为 310°C ,空速 800h^{-1} ,一级转化器内的催化剂级配方案为:上部装填3/7 LS-971G催化剂,下部装填4/7 LS-981催化剂,在催化剂作用下反应生成元素硫和一级转化器尾气,元素硫和一级转化器尾气进入二级冷凝器冷凝至 150°C ,冷凝下来的元素硫进入液硫池得到液体硫磺,一级转化器尾气经二级再热器再热至 230°C 后进入二级转化器进行反应,反应温度为 250°C ,空速为 800h^{-1} ,二级转化器内的催化剂级配方案为:上部装填3/7 LS-971G催化剂,下部装填4/7LS-02催化剂,在该催化剂作用下过程气经Claus催化转化后,生成元素硫和Claus尾气,元素硫和Claus尾气进入三级冷凝器冷凝至 140°C ,冷凝后生成的液硫进入液硫池,反应后的Claus尾气进入尾气净化处理单元;

[0082] (3) Claus尾气进入加氢反应器进行反应,反应时的温度为 260°C ,空速为 800h^{-1} ,含硫化合物加氢转化为 H_2S ,然后经急冷塔降温至 40°C ,进入胺液吸收塔,用胺液吸收加氢尾气中的 H_2S ,经胺液吸收后的净化尾气经焚烧炉焚烧后,产生二氧化硫含量为 $600\text{mg}/\text{m}^3$ 的硫磺回收装置烟气,然后将其与催化裂化装置烟气混合后送入进入湿法烟气脱硫塔内进行脱硫。

[0083] 结果表明,本实施例的净化烟气中 SO_2 含量为 $33\text{mg}/\text{m}^3$,满足催化裂化装置和硫磺回

收装置烟气二氧化硫排放的最新环保要求,硫磺回收装置的总硫回收率达99.95%以上,催化烟气中的硫元素被充分回收,实现了硫资源的回收利用。

[0084] 实施例7

[0085] 清洁环保的烟气循环脱硫工艺如下:

[0086] (1)将二氧化硫含量为 $800\text{mg}/\text{m}^3$ 的催化裂化装置烟气引入湿法烟气脱硫塔,在 40°C 下进行二氧化硫脱除反应,脱硫后的净化气排空,湿法烟气脱硫塔内的脱硫富液进入脱硫液再生塔,在 110°C 下进行再生,再生后的脱硫贫液进入湿法烟气脱硫塔内继续进行脱硫反应。

[0087] (2)含 H_2S 的酸性气在制硫炉中与空气部分燃烧转化为 SO_2 , H_2S 与 SO_2 发生Claus反应生成元素硫和过程气,进入一级硫冷器冷凝至 160°C ,冷凝下来的液体硫磺与过程气分离后进入液硫池,过程气经一级再热器升温至 240°C 后,与脱硫液再生塔搭顶产生的再生 SO_2 混合,进入一级转化器进行反应,反应温度为 310°C ,空速 800h^{-1} ,一级转化器内的催化剂级配方案为:上部装填3/7 LS-971G催化剂,下部装填4/7 LS-981催化剂,在催化剂作用下反应生成元素硫和一级转化器尾气,元素硫和一级转化器尾气进入二级冷凝器冷凝至 150°C ,冷凝下来的元素硫进入液硫池得到液体硫磺,一级转化器尾气经二级再热器再热至 230°C 后进入二级转化器进行反应,反应温度为 250°C ,空速为 800h^{-1} ,二级转化器内装填LS-02催化剂,在该催化剂作用下过程气经Claus催化转化后,生成元素硫和Claus尾气,元素硫和Claus尾气进入三级冷凝器冷凝至 140°C ,冷凝后生成的液硫进入液硫池,反应后的Claus尾气进入尾气净化处理单元;

[0088] (3)Claus尾气进入加氢反应器进行反应,反应时的温度为 260°C ,空速为 800h^{-1} ,含硫化物加氢转化为 H_2S ,然后经急冷塔降温至 40°C ,进入胺液吸收塔,用胺液吸收加氢尾气中的 H_2S ,经胺液吸收后的净化尾气经焚烧炉焚烧后,产生二氧化硫含量为 $200\text{mg}/\text{m}^3$ 的硫磺回收装置烟气,然后将其与催化裂化装置烟气混合后送入进入湿法烟气脱硫塔内进行脱硫。

[0089] 结果表明,本实施例的净化烟气中 SO_2 含量为 $16\text{mg}/\text{m}^3$,满足催化裂化装置和硫磺回收装置烟气二氧化硫排放的最新环保要求,硫磺回收装置的总硫回收率达99.95%以上,催化烟气中的硫元素被充分回收,实现了硫资源的回收利用。

[0090] 实施例8

[0091] 清洁环保的烟气循环脱硫工艺如下:

[0092] (1)将二氧化硫含量为 $1000\text{mg}/\text{m}^3$ 的催化裂化装置烟气引入湿法烟气脱硫塔,在 40°C 下进行二氧化硫脱除反应,脱硫后的净化气排空,湿法烟气脱硫塔内的脱硫富液进入脱硫液再生塔,在 110°C 下进行再生,再生后的脱硫贫液进入湿法烟气脱硫塔内继续进行脱硫反应。

[0093] (2)含 H_2S 的酸性气在制硫炉中与空气部分燃烧转化为 SO_2 , H_2S 与 SO_2 发生Claus反应生成元素硫和过程气,进入一级硫冷器冷凝至 160°C ,冷凝下来的液体硫磺与过程气分离后进入液硫池,过程气经一级再热器升温至 240°C 后,与脱硫液再生塔搭顶产生的再生 SO_2 混合,进入一级转化器进行反应,反应温度为 310°C ,空速 800h^{-1} ,一级转化器内的催化剂级配方案为:上部装填2/5 LS-971G催化剂,下部装填3/5 LS-981催化剂,在催化剂作用下反应生成元素硫和一级转化器尾气,元素硫和一级转化器尾气进入二级冷凝器冷凝至 150°C ,

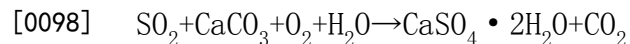
冷凝下来的元素硫进入液硫池得到液体硫磺，一级转化器尾气经二级再热器再热至230℃后进入二级转化器进行反应，反应温度为250℃，空速为800h⁻¹，二级转化器内的催化剂级配方案为：上部装填3/7 LS-971G催化剂，下部装填4/7LS-02催化剂，在该催化剂作用下过程气经Claus催化转化后，生成元素硫和Claus尾气，元素硫和Claus尾气进入三级冷凝器冷凝至140℃，冷凝后生成的液硫进入液硫池，反应后的Claus尾气进入尾气净化处理单元；

[0094] (3) Claus尾气进入加氢反应器进行反应，反应时的温度为260℃，空速为800h⁻¹，含硫化合物加氢转化为H₂S，然后经急冷塔降温至40℃，进入胺液吸收塔，用胺液吸收加氢尾气中的H₂S，经胺液吸收后的净化尾气经焚烧炉焚烧后，产生二氧化硫含量为700mg/m³的硫磺回收装置烟气，然后将其与催化裂化装置烟气混合后送入进入湿法烟气脱硫塔内进行脱硫。

[0095] 结果表明，本实施例的净化烟气中SO₂含量为19mg/m³，满足催化裂化装置和硫磺回收装置烟气二氧化硫排放的最新环保要求，硫磺回收装置的总硫回收率达99.93%以上，催化烟气中的硫元素被充分回收，实现了硫资源的回收利用。

[0096] 对比例1

[0097] 国内某催化裂化装置采用石灰石湿法脱硫技术，将石灰石作为脱硫剂，制成石灰浆液来吸收烟气中的二氧化硫，SO₂与吸收液中的碳酸钙和通入液体中的氧气发生作用，转化为石膏，从而达到脱硫的目的，脱硫过程的反应方程式为：



[0099] 虽然该方法简单易行，但是其脱硫产物为石膏，主要用作水泥原料、原料等，因利用范围有限且价格很低，并且销路有限，造成装置固体废弃物对方体积大，不得不做抛弃处理，并且还存在废水处理问题。该方法不仅硫资源回收利用率不高，还对环境造成了二次污染。

[0100] 对比例2

[0101] 如图2所示，国内某硫磺回收装置采用Claus+SCOT硫磺回收工艺，该工艺采用两级Claus反应器回收单质硫，生成的Claus尾气进入尾气加氢单元处理，在尾气加氢反应器中，尾气中的硫蒸汽、SO₂及COS分别通过加氢、水解反应生成硫化氢，含硫化氢的尾气经胺液吸收系统吸收部分硫化氢后生成的净化尾气经焚烧炉焚烧后经装置烟囱排放，最终硫磺装置烟气中SO₂排放浓度为560mg/m³，不能满足国家最新环保法规GB31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》的要求。

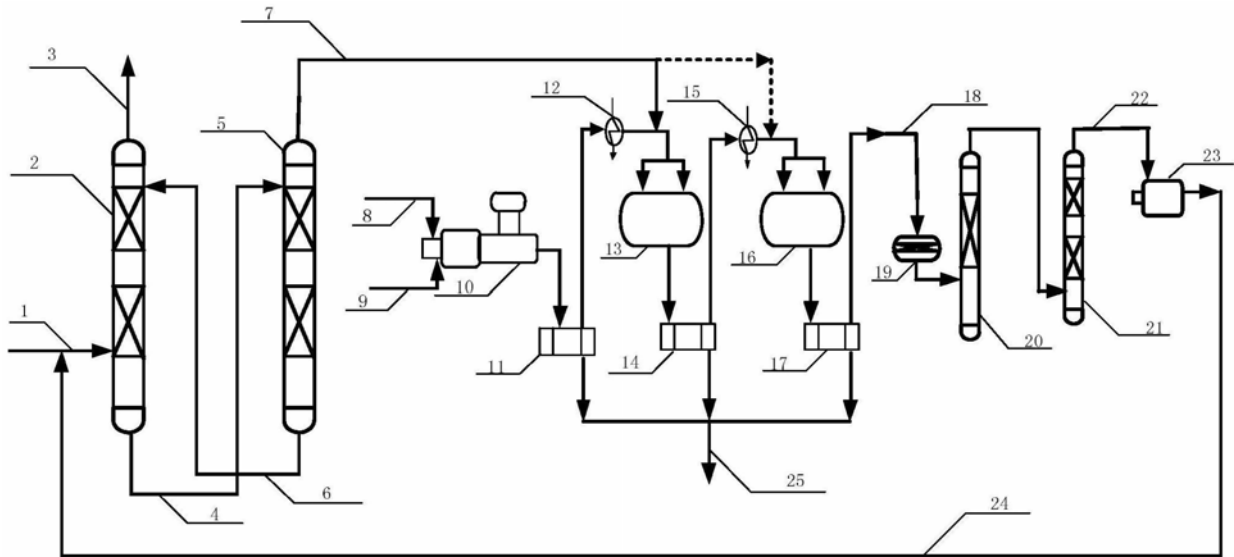


图1

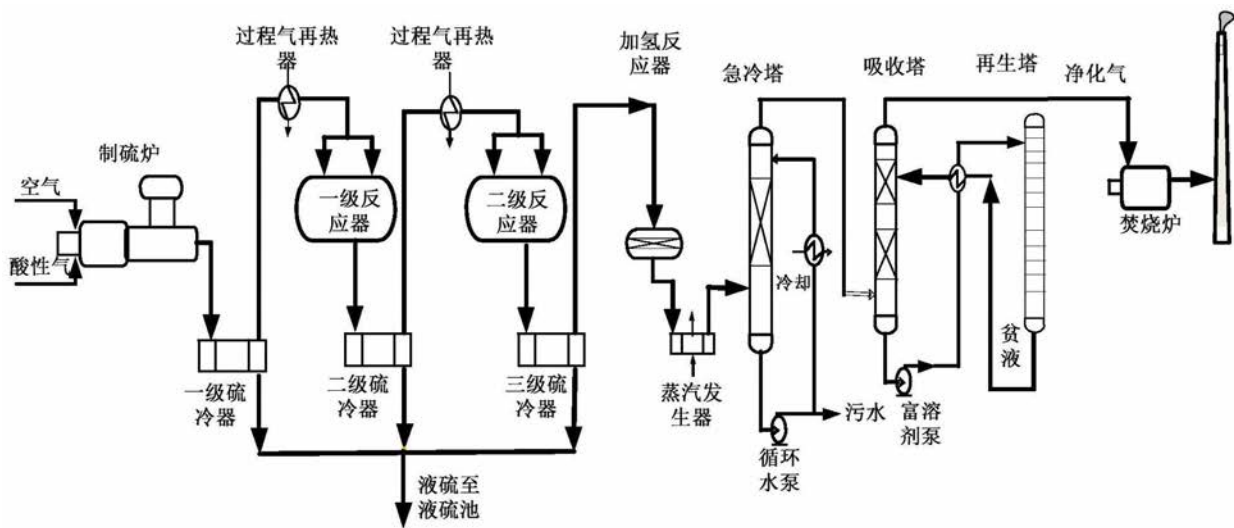


图2