



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91109613.2

[45]授权公告日 1998年3月11日

[11] 授权公告号 CN 1037693C

[22]申请日 91.10.8 [24]颁证日 97.12.26

[21]申请号 91109613.2

[30]优先权

[32]90.10.8 [33]JP[31]268427/90

[73]专利权人 三菱重工业株式会社

地址 日本兵库县

共同专利权人 菱明技研株式会社

[72]发明人 末弘贡 濑户徹 光冈薰明

井上健治 城田和彦

[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 董嘉扬

[56]参考文献

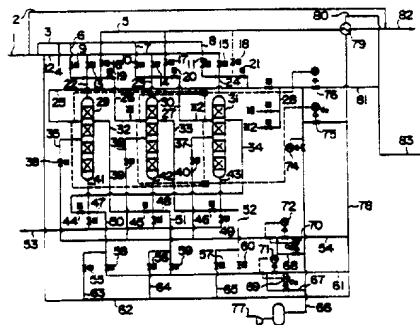
CN86105411	C10K1/20
CN86105411	C10K1/20
CN87104309	C10K1/20
EP-0053086	C10K1/00
EP-0053086	B01D53/34
EP0037158	C10K1/00
审查员 4207	

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 高温还原气的净化方法

[57]摘要

用吸收剂净化高温还原气的方法，该还原气中含有包括硫化氢和硫化羰的硫质污染物，该方法的特征在于至少使用三个装填吸收剂的反应塔，该方法由吸收、再生和还原三个工序组成，在运转期间的部分时间里，两个反应塔以串联的形式连接以便完成再生，在再生工序每一个再生反应塔中的 O<sub>2</sub> 浓度能够分别控制，在还原工序中供给水蒸汽，以防止吸收剂发生过度还原。这样可以延长吸收剂的使用寿命，降低操作费用。



# 权 利 要 求 书

---

1.一种用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作吸收剂吸收和除去存在于煤或重油气化的气态产物中的硫质化合物、包括硫化氢和硫化羰的方法，该方法的特征在于，至少使用三个装填  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  吸收剂的反应塔，该方法由吸收、再生和还原三个工序组成，在操作的若干阶段，两塔中按再生气流串联流动经过该两塔的方式进行再生工序，再生工序能够分别地为每个再生反应塔控制解吸气体中的氧气浓度，供给反应塔 30 和 31 的再生气中的  $\text{O}_2$  浓度能够通过流量控制阀 70 和 69 分别控制，在还原工序中向还原气中加入  $0 - 100\text{g}/\text{Nm}^3$  还原气的水蒸汽。

2.权利要求 1 的方法，其中用来自硫回收装置的不含  $\text{O}_2$  的气体在再生工序前后对反应塔进行吹洗。

## 高温还原气的净化方法

本发明涉及高温还原气，诸如在煤的气化加工等情形下产生的那些高温还原气的净化方法，使用该法能够有效地除去高温还原气中所含的硫质污染物，诸如硫化氢、硫化羰等等。

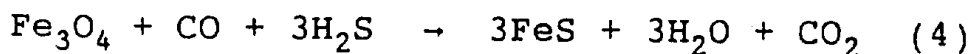
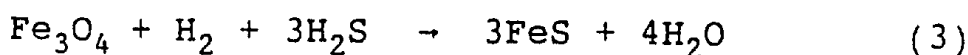
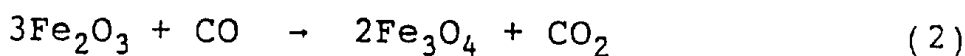
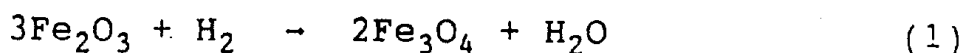
由于近年来因世界范围的石油资源枯竭带来石油买进价格的提高，采用多种原料作燃料与原材料已成为必需。在这种环境下，现已致力于有效利用各种碳质资源应用技术的开发，包括煤、重质石油、石油沥青、焦油等等，诸如焦油砂油、页岩油、大庆原油、玛雅原油真空蒸馏残渣等。上述技术的一种方法是各种碳源的气化。

煤或重质石油气化的气态产物中除含有固有的组分，即  $H_2$  和  $CO$  之外，通常会有成千上万的硫质污染物，诸如  $H_2S$ 、 $CO_2S$  等等，虽然每种特定的起始碳源生成的硫质污染物的含量会有变化。为了避免因这些污染物引起环境污染问题和仪表设备的腐蚀问题，这些硫质污染物必须除掉。

通常用干法来实现从高温还原气中除去硫质污染物，这是由于此法有节省热能和工艺结构简单的优点。因此，在实践中使用主要由金属氧化物组成的吸收剂，并使硫质污染物在高温与这种金属氧化物吸收剂接触，引起硫质污染物与金属氧化物反应以用硫质污染物中的硫原子来置换吸收剂中的氧原子。

在高温，如  $250-500^\circ C$  下，使用铁、锌、锰、铜、钼、钨

等的氧化物作金属氧化物吸收剂，当与硫质污染物诸如  $H_2S$ 、 $CO_2S$  等接触时，金属氧化物与上述硫的化合物反应形成相应的金属硫化物。我们确信，以  $Fe_2O_3$  与  $H_2S$  间的反应为例，脱硫反应进行如下：



然后把发挥脱硫作用后的吸收剂再生成原来的金属氧化物，办法是用一种含氧的气体按照下列反应式使之氧化：



吸收反应与再生反应以连续的方式循环重复，以实现从高温还原气中除去硫质污染物，该还原气来自如煤或重油气化的气态产物。

再生反应 (5) 中形成的  $SO_2$  气在单独的装置中被还原成单质硫而加以回收。

可采用上述金属氧化物本身，或者以多孔耐火材料为载体作吸收剂。移动床脱硫装置中一般使用球形或柱形吸收剂；固定床脱硫装置中一般使用蜂窝状吸收剂。

本发明人以前的申请（日本专利申请号 85412 / 1985）已提出了一项措施 (1)，以改进用主要含金属氧化物的吸收剂在固

定床装置中经吸收除去高温还原气中所含硫质污染物的高温还原气净化方法，该措施包括吸收硫质污染物后的废吸收剂的再生工序，办法是先用一种含氧的气体使之解吸，随后的工序是在高温下用还原气还原上述被解吸的吸收剂，直到还原反应器入口和出口处的该还原气的浓度变得相等为止。最后是吸收工序，把待处理的高温还原气通过象这样处理的吸收剂层以吸收、除去硫质污染物。在该改进措施中上述三个工序以连续的方式周期性地重复。为的是使经净化的气态产品中还原气的浓度保持稳定。

本发明人此后的申请（日本专利申请号167814/1987）提出了另一项措施（2），以改进用主要含金属氧化物的吸收剂吸收除去高温还原气中所含硫质污染物的高温还原气净化方法，其中在高温下用还原气还原被解吸的吸收剂直到还原反应器的入口和出口处的该还原气浓度变得相等为止，并对待处理的高温还原气进行周期性的重复吸收，该措施包括，借助至少使用三个反应塔，以连续的方式周期性地重复吸收，预再生、再生和还原四个工序，并使高温还原气流过吸收剂层，以吸收除去硫质污染物，为的是使经净化的气态气品中还原气的浓度保持稳定。

本发明人的申请（日本专利申请号167815/1987）还提出了一项措施（3），以改进用主要含金属氧化物的吸收剂吸收除去高温还原气中所含硫质污染物的高温还原气净化方法，该改进措施包括周期性地重复下列四个工序：1）用吸收剂吸收法除去硫质污染物；2）预再生工序，其中使吸收硫质污染物后的废吸收剂受热，直到实现再生反应所需的温度为止；3）用含氧的气体使达到再生反应

温度的吸收剂再生的工序；和 4 ) 用还原气在高温下还原再生了的吸收剂，直到还原反应器入口和出口处的该还原气的浓度变得相等为止。其中设法使吸收工序和再生工序的操作性能在较低操作负荷下保持稳定，办法是调节该再生工序中循环使用的气体量；或者另外又利用供给还原工序的还原气的燃烧热来保持稳定。

本发明人进一步提出申请（日本专利申请号 2 7 4 4 1 / 1 9 8 8 一种高温还原气的净化方法（4），其特征在于下列四个工序的组合：1 ) 用吸收剂吸收法除去硫质污染物的吸收工序；2 ) 用含氧的气体使废吸收剂再生的工序；3 ) 再生后吸收剂的冷却工序；4 ) 在高温下用还原气体使再生的吸收剂还原，直到还原反应器的入口和出口处该还原气的浓度变得相等为止，其中设法使吸收工序和再生工序的操作性能在较低操作负荷下保持稳定。办法是从再生工序的再生反应器出口的高温气体实现连续的热量回收。

本发明人还提出申请（日本专利申请号 0 5 5 0 8 7 / 1 9 8 9 一种用吸收剂吸收法除去高温还原气中所含硫质污染物的高温还原气的净化方法（5），其特征在于至少使用四个装填吸收剂的吸收塔，并采用下列三个工序的组合：1 ) 用吸收剂吸收法除去硫质污染物的吸收工序；2 ) 用含氧的气体使废吸收剂再生的工序；3 ) 用还原气在高温下还原再生后的吸收剂的工序；其中任取两反应塔按串联流动方式实现吸收工序，任取两反应塔按串联流动方式实现再生工序。

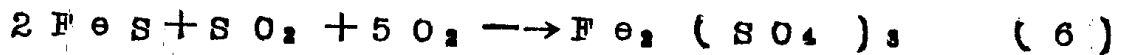
本发明人提出的固定床系统的气体净化方法使用一套处理装置，该方法由以下体系组成：由吸收工序、再生工序和还原工序组成的反应体系；下游将在再生主工序形成的二氧化硫气体的硫经处

理回收用的回收体系。已被公认需要开发一种进一步改进的装置及进一步改进的方法，借此装置和方法使吸收剂在操作时性能的任何变劣都会得到抑制，以便在持续很久的操作期间获得稳定的较好的吸收剂性能。

吸收剂的变质可能起因于，例如，再生主工序中温度升高时吸收剂的热变质；污染组分包括硫的化合物在吸收剂上的积累等等。在再生主工序中用含氧的气体借助氧化反应除去被吸收的污染物时，会按方程式(5)的放热反应放出大量的反应热，导致吸收剂的温度升高(为方便起见，以下的说明只就以氧化铁作吸收剂来解释)。当吸收剂的温度超过其热容许极限时，就发生构成吸收剂基体的氧化铁的烧结现象，结果形成吸收剂粒径的增大和其内表面积的小，从而吸收能力下降。为此，在本发明人的上述申请中加入一种设计方案，即使用两个并联操作的反应塔作为借助含氧的气体再生吸收剂之用，并使该两塔部分串联操作，使来自一塔的废气进入另一塔的中部，加上采用既使再生反应終了后也连续向上述塔供给再生气的这一冷却措施，以防止吸收剂的热变质。

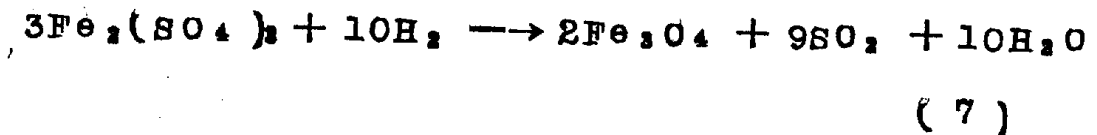
但是，由于从  $Fe_2O_3$  转化成  $Fe_3O_4$  这一强烈放热反应的猛烈放热，在两个再生塔的并联操作开始时，吸收剂仍然会过分受热，这是一个缺点。因此，有必要开发一种能够靠兼顾待吸收的污染物的含硫量、再生时间等等因素来控制再生气的氧气浓度的进一步改进的再生体系。

在进一步研究过程中发现，按照下列反应过程，伴随着再生主反应有一个副反应，因而发生硫的化合物在吸收剂上积累的现象：

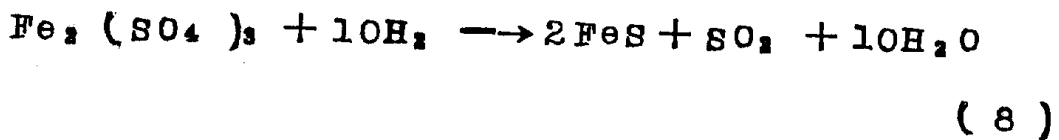


这是由于含氧的再生气中有少量的  $\text{SO}_2$  造成的，因为再生气的制法是向来自硫回收装置的出口气体中添加空气或其它含氧的气体，而所含少量硫主要以  $\text{SO}_2$  的形式存在。

大多数该化合物  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  在随后的还原工序中按照下列反应过程发生分解：



但其一部分将经历下列反应过程：



由此形成的  $\text{SO}_2$  会积累在吸收剂上，这会导致吸收能力按相应的比例下降。因此，应当尽可能地抑制化合物  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的形成。为此目的，需要提供一个净化体系，该装置一方面能够降低废气的含硫量同时能提高硫回收体系的回收率，另一方面也能使已经再生的吸收剂避开含硫的气体。

从另一方面来说，当还原工序设计成主要是按反应过程(1)和(2)将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  还原成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  时，同时也发生  $\text{CO}$ —变换反应



除反应过程(7)和(8)的副反应以外，该反应作为一个副反应导致还原气中含水量的部分减少。而还原气中含水量的减少，势必导致超过  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的形成而引起吸收剂中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的过度还原。

虽然这一过度还原对随后的吸收反应本身没有实质的影响，但会导致还原反应时还原剂  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  消耗量的增加，这从能量损失观点来看是不希望有的。

本发明 提供一种消除上述弊病的，经改进的高温还原气的净化方法。

因此，本发明提出一种用吸收剂吸收与除去含在高温还原气中的硫质污染物，包括硫化氢和硫化羰的方法，该方法的特征在于至少使用三个同样装填吸收剂的反应塔，该方法主要由吸收工序，再生工序和还原工序三个循环操作的工序组成，在操作的若干阶段，在上述这些塔中的两塔中按再生气流串联流动经过该两塔的方式进行再生工序，该再生工序能够分别地为每个再生反应塔控制解吸气体中的氧气浓度，并进行还原工序，该工序能够引入防止吸收剂过度还原的水蒸汽。

在按照本发明的高温还原气净化方法中，发生吸收作用后的吸收剂，用与吸收工序流向相反的（即逆流）流动的含氧再生气使之再生。在等待再生的吸收反应塔的再生气引入部分仍然保持相当量的未反应的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  没有参与吸收反应。在吸收工序期间，吸收反应从吸收剂上游部分产生产物  $\text{FeS}$ 。足够量的未反应吸收剂应留在反应塔吸收床的下部，以使吸收剂中转化成  $\text{FeS}$  的那部分铁组分受到限制，以抑制一些污染物组分从吸收工序的反应塔出口漏失（如  $\text{H}_2\text{S}$ ）。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  氧化成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  时放出的反应热这一点上是不容忽视的，它对再生时发生局部温度的升高有巨大的影响。

用以前的在再生气流管线的一个单元部分控制  $\text{O}_2$  浓度的技术

已经很难将含 $O_2$ 一再生气中的 $O_2$ 一浓度控制在预定值,达到抑制再生期间吸收层的局部温度升高的目的。这一困难已被按照本发明的方法消除了,该方法是分别为再生工序的每个运转着的反应塔,在其再生气进口处实现 $O_2$ 一浓度的控制。照这样,在再生反应塔中以适合于吸收剂的每个特定硫化状态的形式实现对 $O_2$ 一浓度的控制,现在已成为可能。

在再生工序的开始期间先提供含氧量较低的含 $O_2$ 气体,以避免在再生工序的开始期间发生猛烈的放热反应,这样使再生工序开始是合乎需要的。按照本发明的方法这就成为可能,并且还能有效地防止由于吸收剂中硫质污染物的积累导致的吸收性能下降。

用含 $O_2$ 的再生气使 $FeS$ 、 $O_4$ 形态的吸收剂逐渐氧化成 $FeS$ 、 $O_3$ 而使再生完成。尽管 $FeS$ 、 $O_3$ 形态的吸收剂将要参与随后的还原工序,可是由于反应塔上游侧的 $FeS$ 同 $FeS$ 、 $O_4$ 的再生比较起来,几乎耗尽了全部再生用的 $O_2$ ,因此即使当 $FeS$ 、 $O_4$ 的再生( $FeS$ 、 $O_4$ 氧化成 $FeS$ 、 $O_3$ )业已完成, $FeS$ 的再生也未完成,所以再生操作必须继续进行。当已转化成 $FeS$ 、 $O_3$ 部分的吸收剂继续与含硫的再生气接触,其中的氧和一部分硫会与吸收剂反应而积累在吸收剂上,而降低吸收剂的性能。因此,需要使已经再生的那部分吸收剂与含氧气体尽量少接触。由于这个原因,根据剩余的 $FeS$ 量从反应塔的中部向反应塔的下游部分(见从再生气的入口处)送入含 $O_2$ 的再生气,这就是本发明提供的技术措施。另外,通过各自控制每个反应塔的 $O_2$ 浓度也实现了一个有利的效果,即根据经过的再生时间和所含的 $FeS$ 量可适当地选择再生气中 $O_2$ 的浓度。这

个特点能够进一步防止吸收剂由于含硫量的积累导致的变质。

在反应塔操作的转变程序中，需要按照本发明以这样的方式来进行净化过程，即在三个运转着的反应塔中至少有一个是为吸收工序运转的，而同时其它两个反应塔是为再生工序运转的，只是这两个反应塔之一为还原工序运转约1个小时。当再生工序两个反应塔操作步骤以4小时间隔进行转换时，含氧的再生气的流送管基本上要在前面一个再生反应塔出口处用检测装置可能测到 $O_2$ 气之前换向。因此，从前面一个再生塔来的气体在 $O_2$ 气存在于该气体之前被送入下一个再生反应塔的第四级（见从再生气入口段，设想吸收剂装填成四级），以建立两个再生反应塔的连接来实现吸收剂在这两个塔中的串联再生，以便防止 $O_2$ 气泄漏到硫回收装置（ $SO_2$ 还原釜）中。

照这样并联再生和串联再生兼用得到的一个有利的特点是能够不超过吸收剂的温度容许极限同时抑制吸收剂中硫的积累来实现预期的吸收剂再生。

在还原工序中，使用煤气来作吸收工序入口处的还原气，其用量相当于待净化的高温还原气的约10—40%。将与收获工序流动一样方向（向前）的还原气供入还原工序运转的反应塔。在此还原工序中，吸收剂中如果有硫酸铁存在，除吸收剂中铁的还原之外，还会有硫酸铁的分解。因此，由于来自还原反应塔的气体中会含有一些硫的化合物，诸如 $SO_2$ 或 $H_2S$ ，如果在再生工序期间产生硫酸铁，那么由于可能有硫酸铁存在，因此将气体导向吸收反应塔以除去这种硫质组分。

按照本发明的一个主要特点，加入还原气的水汽用量为0—

100g/Nm<sup>3</sup> (还原气), 具体用量根据为还原工序运转的反应塔入口处还原气的含水量来确定, 以防止可能由于出现上述的CO—变换反应导致的吸收剂的过度还原, 这种CO—变换反应使还原气的含水量下降。借助加入水蒸汽这个特点, 就能够防止还原气(煤气)过度还原时易发生的H<sub>2</sub>和CO消耗量的增加。

按照本发明的净化方法在煤的气化炉的各种负载状况下都能够基本上顺利地用于煤的气化的气态产物, 如果煤气温度在正常运转状况下处于400—500℃范围内, 则在运转的开始阶段或低负载运转状况下, 煤气的温度是处于约300—400℃的范围内, 不超过400℃。按照本发明的净化方法, 通过向再生反应塔提供一部分煤气来补充热量, 能够应付这一情况。再生反应塔入口处的气体温度能够经常保持在为再生所需的温度, 即400—500℃范围内, 这是使气体在有O<sub>2</sub>存在时的吸收剂的催化反应的情况下燃烧, 以为加热反应塔内部补充所需要的热量而实现的。

按照本发明的净化方法也使除吸收剂的再生之外还原工序中生成的硫酸铁易于分解。作法是向再生体系中补充热量。因为如果还原工序中反应塔内的温度不超过400℃, 硫酸铁的还原与分解就变得缓慢和难以继续进行, 从而使吸收剂在所控制的时限内的还原处理也变得困难。因而必须使再生工序中反应塔的入口气体温度在整个负载范围自始至终保持在400—500℃范围内, 办法是在低运转负载的情况下按照需要补充热量。

如上所述, 本发明提供一种高温还原气的净化方法, 该法在吸收剂的保护、吸收与再生性能的稳定等等方面有所改进。

下面，将用实施方案的方法进一步详细对本发明加以说明。

图 1 为实现本发明方法用的装置的一个实施方案的说明性流程图。

图 2 举例说明本发明方法的一个实施方案的典型时间程序表。

在图 1 中，含硫质污染物的经除尘的高温还原气的供应管线用 1, 2, 3 和 12 表示。流送管转换阀用 9, 10, 11, 13, 14, 和 15 表示。用于由再生工序运转着的反应塔排出的含  $\text{SO}_2$  的气体的转换阀用 16, 17, 18, 19, 20 和 21 表示。在填充反应塔 29, 30 和 31 中装填有四级吸收剂。流送管转换阀 38, 39, 40, 47, 48, 49, 58, 59 和 60 向再生工序运转着的反应塔供应所需的再生气。流送管转换阀 44, 45 和 46 用作向吸收工序运转着的反应塔第二级供应来自还原工序反应塔的废气。流送管转换阀 55, 56 和 57 用作向吹洗用的反应塔供应经过硫回收处理的不含  $\text{O}_2$  的气体。用于还原工序的水蒸汽是经由管线 4 供应的。数字 5 表示再生反应塔的出口气管线。还原工序用的还原气是经由各供应管线 6, 7 或 8 输向各反应塔。管线 22, 23 和 24 传导待吸收的高温还原气。管线 25, 26 和 27 连接两个再生用的串联反应塔。管线 22, 23 和 24 向吸收反应塔供应来自还原塔出口的气体。管线 35, 36 和 37 用作向各反应塔供应再生气。经净化的气态产品从管线 53 导出。通过管线 78, 80 和 83 供应再生用气体。管线 81 是管线 83 分出的支线。54 和 61 表示管线 78 的支线，空气或含氧的气体通过管线 66, 67 和 68 供应支线 54 和 61。管线 62 是供不含空气或氧的气体用的，62 有支线 63，

6 4和 6 5， 6 2是用于吹洗反应器的。

7 9表示一个热交换器。管线 8 2向硫回收体系供应一种含有来自  $\text{SO}_2$  塔的含硫化合物的再生气。6 9， 7 0， 7 1， 7 2， 7 4 7 5和 7 6表示流量控制阀。4 1， 4 2和 4 3既代表吸收塔的出口管线又代表再生塔的入口管线，而 5 0， 5 1和 5 2表示再生用的气体管线，该气体已流过硫回收体系，而且已向该气体中添加了空气或氧气，这些气体管线向再生塔入口加进再生气。

管线 2 8把已经流过硫回收装置的气体加以分流，而且向管线 2 8添加空气或氧气。管线<sup>\*</sup>1和<sup>\*</sup>2向用于连接串联再生塔的管线 2 6和 2 7供应空气或氧气。

管线 7 7供应空气或氧气。

图 1表示的实施方案中，表示具有相同结构的三个反应塔 2 9—3 1，它们各用四级（层）吸收剂填充，按照反应（3）和（4）在吸收工序中运转，或者按照反应（1）和（2）在再生工序中运转，而这些工序周期性地转换用于反应塔。因此应该注意本发明不应当只限于供固定床装置使用，也可以用于流化床装置和移动床装置，只要在这样一种装置中所要进行的过程反复使用吸收剂吸收还原气中的硫的化合物并按反应（5）再生。因此，使用三个以上固定床型反应塔的装置当然是可能的。

尽管本发明的方法就吸收剂的组成与构型而论没有什么限制，下面仅就用  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作吸收剂的情况作出说明。

管线 1 中的含硫质污染物，诸如  $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{COS}$  等的高温还原气可以是煤的气化气态产品，此产品经过了除尘，残尘浓度在约 1 0

$\text{mg}/\text{Nm}^3$  以下。尽管含量和污染物会随每种特定的原料煤和所用的方法而变化，但除含尘以外，此气可能还含有其它污染物，诸如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{NH}_3$  和单质卤素，各自含量在几千到几十万之间。气化炉出口处的气体温度在热量回收以后为  $250-500^\circ\text{C}$ 。气体压力通常为常压—— $25\text{ kg}/\text{cm}^2\text{ G}$ ，尽管压力会按照所用的气化炉而变化。

图 1 的实施方案表明反应塔 30 和 31 中再生工序用的装置和反应塔 29 中吸收工序用的装置的操作方法。

图 2 举例说明用于上述图 1 的实施方案中吸收，再生和还原工序用的工作进度表，其中反应塔 29—31 分别用 1—3 来表示。

现在将对图 1 的实施方案的运转情况加以说明，假设该装置正处于图 2 的工作进度表中运转周期的第 12 到第 15 小时。

由管线 1 供应的经过除尘的气态气化产品通过管线 22 经由转换阀 13 进入反应塔 29。在本塔中，通常在  $300-500^\circ\text{C}$  下，用吸收剂按反应过程 (3) 和 (4)，吸收除去诸如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$  等硫质污染物。净化好的气体从管线 53 经由转换阀 47 被送向燃气轮机 (未示出)。

另一方面，反应塔 30 和 31 在再生工序中运转。

在此再生工序中，把来自硫回收装置的气体在通过换热器 79 加热到约  $400^\circ\text{C}$  后供给管线 54，该管线是从管线 78 分流的。从管线 77 经由管线 68 把空气或其它含  $\text{O}_2$  的气体供给管线 54。把所得含  $\text{O}_2$  气体从管线 36 经由转换阀 39 送进反应塔 30 的中部。从图 2 可见，这时，反应塔 30 自再生工序开始算起，已在再生工序

中运转了4小时。因此，从反应塔上端数起的第三和第四级上的吸收剂这时已经完全转化成 $Fe_2O_3$ ，因而是处于再生工序结束状态。因此，即使此时在反应塔30的中部供给还原气，也没有什么问题。

从反应塔30的上塔数起的第一和第二级上的吸收剂的存在状态是待再生的 $FeS$ 和部分再生的 $Fe_2O_3$ 同时存在。借助在塔的中部引入再生气，吸收剂中存在的 $FeS$ 将逐渐转化成 $Fe_2O_3$ ，一旦引入再生气之后，来自反应塔30出口23的气体就不含氧气，因为再生气中的全部氧气被再生反应耗尽了。但是，在再生反应已进行到一定程度并变得接近再生结束的时候，来自反应塔30出口23的气体开始含有 $O_2$ 。如果把这种含 $O_2$ 的气体经由管线5和82导入硫回收体系，就会发生 $O_2$ 与 $H_2$ 和 $CO$ 的反应，终于导致 $H_2$ 和 $CO$ 相应的损耗。不然的话这些 $H_2$ 和 $CO$ 是用于还原硫回收体系中的 $SO_2$ 的。因此，应该通过管线23转换阀20和管线27向这时在再生工序中运转着的反应塔31的上端数起的第二级供给来自反应塔30的气体；“供气”应不迟于反应塔30出口气体中出现并检出氧气。

由于这时反应塔31处于从再生工序开始只经过一小段时间的状态，供给气中所含的一些氧气会全部被再生反应消耗掉，以致来自反应塔31出口管线24的气体中不可能存在 $O_2$ 。

另一方面，把与必要的再生反应相当的含 $O_2$ 再生气或空气通过再生循环管线78的支线61同时从管线67经由阀60、管线52、管线43送进反应塔31。

供给反应塔30和31的再生气中的 $O_2$ 浓度能够通过流量控制

阀70和69分别控制，而浓度的确定要考虑到再生反应开始经过的时间和吸收剂的热容许极限。往往出现 $Fe_2O_4$ 到 $Fe_2O_3$ 的猛烈的放热反应，尤其在再生的开始阶段。因此，应该控制阀69，首先采用含氧量低的再生气来启动再生反应。

采用本发明改进了的再生吸收剂用的再生体系能够获得下列有利的效果，诸如保护吸收剂以抗高温气体、防止由于吸收剂中硫的化合物的积累所造成的吸收剂能力的下降，和延长吸收剂的使用寿命等。

已经完成再生工序的反应塔30可借助相应阀门的转向，转换到后面的还原工序。通过管线1, 3和7，阀10和管线23往反应塔30里加还原气（在本实施方案中使用气态的煤的气化产品），在本还原工序中，~~主~~发生 $Fe_2O_3$ 到 $Fe_2O_4$ 的还原反应〔按反应过程（1）和（2）〕，如果如 $Fe_2(SO_4)_3$ 等硫酸盐这类化合物积累起来，就还会按反应过程（6）和（7）伴随发生这类化合物的分解反应。因此，从还原工序中运转着的反应塔30的出口管线42流出的气体中会含有诸如 $SO_2$ 和 $H_2S$ 之类的硫的化合物。为了除去这类硫的化合物，把这种气体通过转换阀45和管线32供给这时在吸收工序中运转着的反应塔29的第二级来处理这类硫的化合物。

在还原工序期间，会出现上述的部分 $CO$ 变换反应，从而导致还原气中的含水量的降低，这会引入包含在吸收剂中的 $Fe_2O_3$ 的过度还原。由于 $H_2$ 与 $CO$ 额外和不必要的消耗因而不希望 $Fe_2O_3$ 的这种过度还原，为了防止这种过度还原，通过管线4向管线3，以 $0-100g/Nm^3$ 的量（以还原气为基准）供应水蒸汽。

约 1 小时后结束还原工序的运转，使反应塔转换成吸收工序。当反应塔 30 从还原工序转换时，反应塔 29 即从吸收工序转换到再生工序，反应塔 31 从再生工序前半期转换到后半期，并重复运转上述这些工序（见图 2）。

重复这一系列操作后，过后不久，吸收剂会按反应过程（6）和（7）发生硫的化合物的积累。如果发生这种情况且硫组分在吸收工序不能被进一步吸收的话，可借助重复还原和再生操作和借助确保按反应过程（5），（7）和（8）的反应来处理这种情况。

通过上述一系列操作过程，硫的化合物，诸如  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，可因分解反应经  $\text{Fe}_2\text{S}$  转化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，从而能够比较容易地使吸收剂再生。

在低负载期间，由于再生工序中反应热，因脱硫工序中硫百分数下降而不足，因而很难保持必要的再生温度  $400-500^\circ\text{C}$ 。为应付这种情况，可通过管线 35，36 和 37 或通过管线 50，51 和 52 向反应塔里加些煤气，使煤气在吸收剂上燃烧，这就有可能保持再生反应塔入口气体的温度达  $400-500^\circ\text{C}$ 。通过保持再生反应塔入口气体的温度高于  $400^\circ\text{C}$ ，不仅使吸收剂的再生反应，而且使吸收剂中所含的硫酸铁的还原与分解反应都能够平稳地继续进行，同时使这一系列的操作能够马上实现。

现在来说明再生工序前后要进行的反应塔的吹洗操作。

完成吸收工序后反应塔 29 的内部空间在转换到再生工序之前应当用还原气吹洗。在气体吹洗时，不含  $\text{O}_2$  的气体从硫回收系统（未示出）的出口经由管线 80 和 78，62，支线 63，管线 50 和管

线 4 1 供给反应塔 2 9 进行吹洗。由吹洗操作来的气体含有硫质化合物，所以经由管线 2 6 供给这时在吸收工序中运转的反应塔 3 0 第一级下的部分。

其次，描述一下再生工序结束后转换到还原工序前的吹洗操作。

现在，我们假定反应塔 3 1 在再生工序完成后要转向吹洗操作。反应塔 3 1 用以下这样的方式吹洗，把来自硫回收装置不含  $O_2$  的气体经由管线 6 2，6 5，5 2 和 4 3 引向反应塔 3 1，该气体在那里以相对于吸收工序流向逆流的方式，象上述吸收工序后的吹洗一样流过。来自反应塔 3 1 经吹洗后的气体含有  $O_2$  气，处理方法是把它供给这时在再生工序运转着的反应塔 2 9 的第一级下的部位。

以这种方式，反应塔在再生工序前后进行吹洗，作法是用来自硫回收装置出口的不含  $O_2$  的气体供给反应塔。

在本发明的方法中，至少使用三个各装填吸收剂的反应塔，完成吸收、再生、和还原三个工序。在再生工序中，两个反应塔以部分串联的形式运转，各反应塔分别控制送进这两反应塔的再生气中的含氧量。

在还原工序期间向还原气供给水蒸汽能够防止出现氧化铁的过度还原；而通过防止由于吸收剂中硫的化合物积累导致的变质和热变质能够延长吸收剂的使用寿命，再加上可抑制还原气，诸如  $H_2$  和  $CO$  的不必要的消耗，其结果大大有助于延长吸收剂使用寿命以及减少操作费用。

# 说明书附图

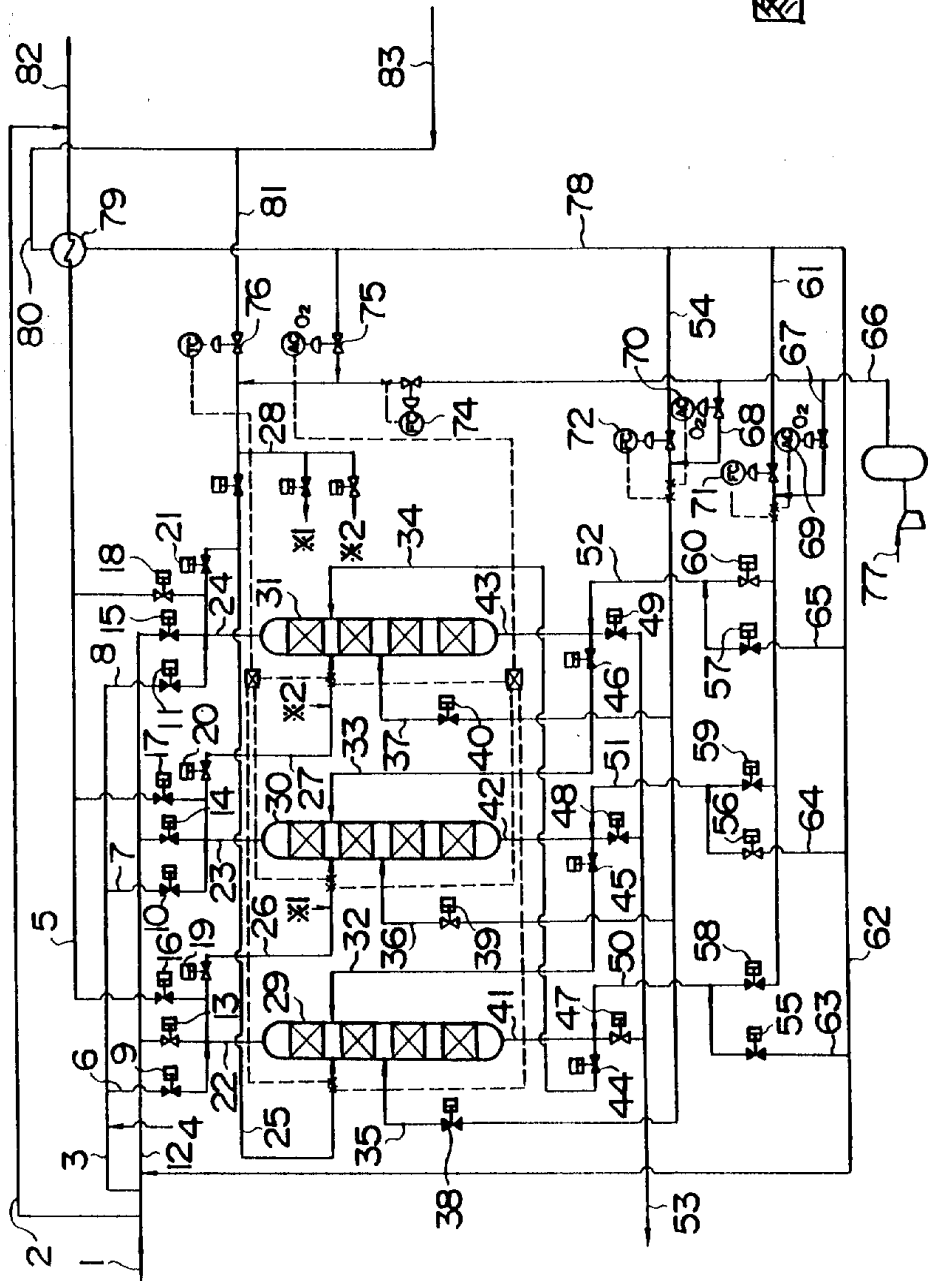
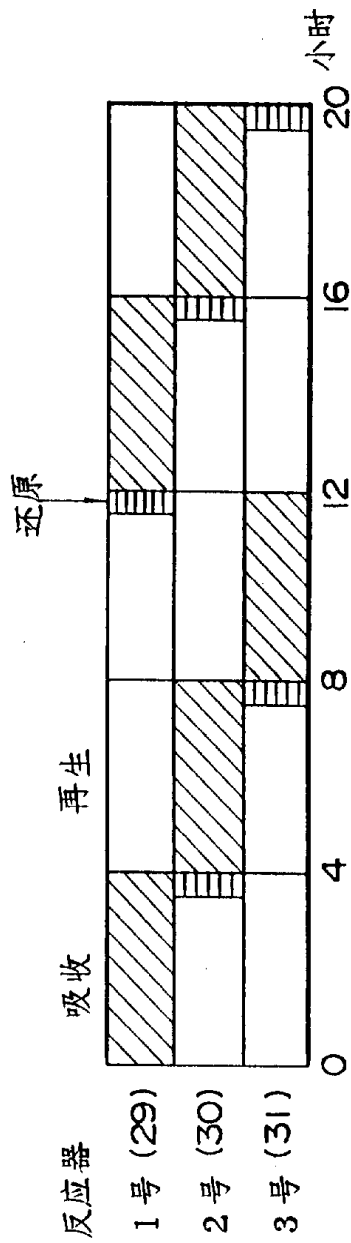


图. 2



专利文献出版社出版  
ISBN 7-980008-04-9



9 787980 008042 >