



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102869856 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201180021032. 4

F01K 23/06(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 04. 19

F22B 1/18(2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 53/14(2006. 01)

10161374. 3 2010. 04. 28 EP

C01B 17/04(2006. 01)

C10L 3/10(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 10. 25

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/056261 2011. 04. 19

DE 4238289 A1, 1994. 05. 19,

CN 2214596 Y, 1995. 12. 06,

JP 特开平 9-105509 A, 1997. 04. 22,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/134847 EN 2011. 11. 03

DE 10124302 A1, 2002. 11. 21,

CN 2816602 Y, 2006. 09. 13,

CN 101618863 A, 2010. 01. 06,

(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

审查员 张萌萌

(72) 发明人 D·P·瓦伦佐拉 R·韦基恩特

(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 11038

代理人 王长青

(51) Int. Cl.

F01K 3/24(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

由酸性气体发电的方法

(57) 摘要

一种由包含H<sub>2</sub>S的酸性气体发电的方法,所述方法包括如下步骤:(a)向酸性气体脱除装置提供包含天然气和H<sub>2</sub>S的酸性气体物流,得到清洁天然气和包含H<sub>2</sub>S的酸性气体;(b)在燃气轮机中利用含氧气体燃烧清洁天然气物流以产生电力和热的烟道气;(c)将热烟道气送至第一热回收蒸汽发生器,以产生蒸汽和清洁烟道气;(d)在含氧气体存在下使包含H<sub>2</sub>S的酸性气体中的至少部分H<sub>2</sub>S燃烧,以获得包含SO<sub>2</sub>的热气体流出物;(e)将包含SO<sub>2</sub>的热气体流出物送至第二热回收蒸汽发生器,以产生蒸汽和冷却的包含SO<sub>2</sub>的气体流出物;(f)将冷却的包含SO<sub>2</sub>的气体流出物引入硫酸装置,以产生硫酸、蒸汽和清洁烟道气物流。

CN 102869856 B

1. 一种由包含  $H_2S$  的酸性气体发电的方法,所述方法包括如下步骤:(a) 向酸性气体脱除装置提供包含天然气和  $H_2S$  的酸性气体物流,得到清洁天然气和包含  $H_2S$  的酸性气体;(b) 在燃气轮机中利用含氧气体燃烧清洁天然气物流以产生电力和热的烟道气;(c) 将热烟道气送至第一热回收蒸汽发生器,以产生蒸汽和清洁烟道气;(d) 在含氧气体存在下使包含  $H_2S$  的酸性气体中的至少部分  $H_2S$  燃烧,以获得包含  $SO_2$  的热气体流出物;(e) 将包含  $SO_2$  的热气体流出物送至第二热回收蒸汽发生器,以产生蒸汽和冷却的包含  $SO_2$  的气体流出物;(f) 将冷却的包含  $SO_2$  的气体流出物引入硫酸装置,以产生硫酸、蒸汽和清洁烟道气物流。

2. 权利要求 1 的方法,其中在步骤 (e) 和步骤 (f) 之间,使至少部分冷却的包含  $SO_2$  的气体流出物经受  $SO_2$  浓缩步骤,以产生按干基计包含至少 70%  $SO_2$  的气体物流。

3. 权利要求 2 的方法,其中将按干基计包含至少 70%  $SO_2$  的气体物流送至硫酸装置,以产生硫酸、蒸汽和清洁烟道气物流。

4. 权利要求 3 的方法,其中在所述硫酸装置中应用干式硫酸法或湿式硫酸法生产硫酸。

5. 权利要求 2 的方法,其中在步骤 (f) 之前,将按干基计包含至少 70%  $SO_2$  的气体物流与冷却的包含  $SO_2$  的气体流出物的未处理部分混合。

6. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中在步骤 (d) 中,使包含  $H_2S$  的酸性气体中的至少 50%  $H_2S$  燃烧。

7. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中在步骤 (d) 中,使包含  $H_2S$  的酸性气体中的至少 70%  $H_2S$  燃烧。

8. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中在步骤 (d) 中,使包含  $H_2S$  的酸性气体中的至少 90%  $H_2S$  燃烧。

9. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中在步骤 (c) 中产生的蒸汽和在步骤 (e) 中产生的蒸汽在一个蒸汽收集容器中收集。

10. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中将步骤 (c) 的清洁烟道气与步骤 (f) 的清洁烟道气物流混合并送至一个公用烟道中。

11. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中所述酸性气体包含 1-50vol% 的  $H_2S$ 。

12. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中所述酸性气体包含 10-20vol% 的  $H_2S$  和在步骤 (f) 的硫酸装置中应用湿式硫酸法生产硫酸。

13. 权利要求 1-5 任一项的方法,其中所述酸性气体包含 20-35vol% 的  $H_2S$  和在步骤 (f) 的硫酸装置中应用干式硫酸法生产硫酸。

## 由酸性气体发电的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及由包含 H<sub>2</sub>S 的酸性气体、特别是衍生自天然气的含硫化氢的气体物流发电的方法。当与硫酸装置组合时,所述方法特别有用。

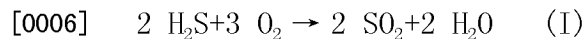
### 背景技术

[0002] 包含 H<sub>2</sub>S 的酸性气体可以源自各种来源。例如,很多天然气井产生酸性天然气,即包含 H<sub>2</sub>S 和任选的其它污染物的天然气。天然气为用于衍生自天然气井的轻烃和任选的其它气体(氮、二氧化碳、氩)的混合物的通用术语。天然气的主要成分是甲烷。另外,经常存在其它烃如乙烷、丙烷、丁烷或更高级烃。

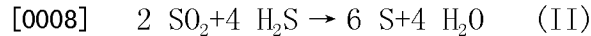
[0003] 由于多种原因,希望降低酸性气体中硫化氢的量。在许多国家通过排放标准控制含硫化合物如硫化氢和硫氧化物。另外,特别是硫化氢可能引起设备腐蚀。

[0004] 通常应用克劳斯法处理从各种气体物流如烃物流(例如天然气)中回收的硫化氢。这种多步方法由气态硫化氢生产硫。

[0005] 克劳斯法包括两个步骤,即第一热步骤和第二催化步骤。在第一热步骤中,气体中的部分硫化氢在温度高于 850°C 时被氧化产生二氧化硫和水:



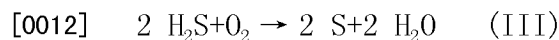
[0007] 在第二催化步骤中,热步骤中产生的二氧化硫与硫化氢反应产生硫和水:



[0009] 步骤 (II) 中产生的气态元素硫可以在冷凝器中回收,初始作为液态硫回收,随后进一步冷却以提供固体元素硫。在有些情况下,第二催化步骤和硫冷凝步骤可以重复多次,通常至多三次,以提高元素硫的回收率。

[0010] 克劳斯法的第二催化步骤需要反应 (I) 的一种产品即二氧化硫。但还需要硫化氢。为了得到在催化步骤(反应 (II)) 中二氧化硫与硫化氢反应生产硫的理想摩尔比 1:2,通常在反应 (I) 中将约三分之一的硫化氢气体氧化为二氧化硫。克劳斯法的剩余尾气可以包含可燃组分和含硫化合物,例如当氧过量或氧不足时(和导致二氧化硫过量或不足)。这些可燃组分可以合适地在克劳斯尾气处理装置例如 Shell 克劳斯尾气处理(SCOT) 装置中进一步处理。

[0011] 因此克劳斯法的总反应可以写作:



[0013] 由于传统的克劳斯装置在投资费用和操作成本方面都很高,因此已有替代方法报导。

### 发明内容

[0014] 本发明的一个目的是提供由包含硫化氢的酸性气体更有效地发电的方法。

[0015] 本发明的另一个目的是提供其中由酸性气体发电与生产硫酸组合的方法。

[0016] 为此目的,本发明提供由包含 H<sub>2</sub>S 的酸性气体发电的方法,所述方法包括如下步

骤:(a) 向酸性气体脱除装置提供包含天然气和  $H_2S$  的酸性气体物流,得到清洁天然气和包含  $H_2S$  的酸性气体;(b) 在燃气轮机中利用含氧气体燃烧清洁天然气物流以产生电力和热的烟道气;(c) 将热烟道气送至第一热回收蒸汽发生器,以产生蒸汽和清洁烟道气;(d) 在含氧气体存在下使包含  $H_2S$  的酸性气体中的至少部分  $H_2S$  燃烧,以获得包含  $SO_2$  的热气体流出物;(e) 将包含  $SO_2$  的热气体流出物送至第二热回收蒸汽发生器,以产生蒸汽和冷却的包含  $SO_2$  的气体流出物;(f) 将冷却的包含  $SO_2$  的气体流出物引入硫酸装置,以产生硫酸、蒸汽和清洁烟道气物流。

### 具体实施方式

[0017] 本发明的方法应用热能由高度污染的酸性气体更有效地发电。本发明适合于如下酸性气体,其中所述酸性气体优选包含 1-50vol% 的  $H_2S$ ,更优选为 10-35vol% 的  $H_2S$ 。另外,本发明允许不考虑硫的生产来生产硫酸。这减少了工艺步骤数目和相关的工艺设备。

[0018] 按照现有技术,对酸性气体进行处理以产生用于在包括燃气轮机和蒸汽透平的所谓的联合循环中发电的清洁天然气物流。将所得的包含大部分  $H_2S$  的酸性气体送至硫回收装置用于生产固体硫,然后对所述固体硫进行脱气、造粒、贮存和运输。在该生产线中, $H_2S$  的燃烧热(可能多达酸性气体化学能的 30%)未用于发电。

[0019] 所产生的硫粒料的一种用途是生产硫酸。例如在 US-A-20090077944 中描述了元素硫的用途,其中使固体硫燃烧。燃烧硫的燃烧器产生热的二氧化硫,而压力变换喷射器使热的燃烧气体与较冷的气体(例如加压空气、加压  $N_2$  或循环的二氧化硫)混合以形成温度低于蒸汽透平叶片最大允许温度(冶金学极限)的混合工作气体。将所形成的二氧化硫输送至硫酸装置生产硫酸。

[0020] 因此,本发明与现有技术方法的一个主要区别在于在现有技术方法中产生元素硫,所述元素硫可能在不同位置用于生产硫酸的第二方法中,而本发明优选在一个步骤中完全转化了所有的  $H_2S$  为  $SO_2$ ,随后在硫酸过程中进行转化。因此,本发明方法更为能量有效。

[0021] 酸性气体物流通常为烃物流,例如天然气物流。天然气包含大量甲烷,通常大于 50mol%、典型大于 70mol% 的甲烷。取决于其来源,天然气可以包含变化量的比甲烷重的烃,如乙烷、丙烷、丁烷和戊烷以及一些芳烃。天然气也可以包含不同量的硫化氢。例如,一些天然气田包含硫化氢含量为 15-30vol% 的天然气。所述气体也可以包含其它非烃杂质如  $H_2O$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$  和类似物。

[0022] 与优质天然气的可获得性降低有关,所提取的天然气的杂质含量倾向于随时间逐渐增加。另外,环境法规在燃烧后气体的杂质含量方面越来越严格。结果是,为了产生具有理想规格的产品气体,处理天然气以从中脱除杂质气体变得越来越必须。在本发明的方法中,所述酸性气体首先在酸性气体脱除装置中进行处理。

[0023] 存在已知方法用于在酸性气体脱除装置中将包含硫化氢的气体物流与气体烃物流如天然气分离,从而提供包含硫化氢的气体物流和纯化的天然气。

[0024] 在本发明方法的步骤 b) 中,利用含氧气体燃烧清洁天然气物流。所述含氧气体可以为纯氧或空气或富氧空气。为了省去分离空气以提供富氧空气或纯氧的需求,优选的是使用空气燃烧硫化氢。存在有操作燃气轮机的已知方法和设备。产生的热烟道气的温度为

400-700°C。

[0025] 这里所描述的方法的步骤(c)应用热烟道气的热量在热回收蒸汽发生器中产生蒸汽。因此所形成的蒸汽用于驱动一个或多个蒸汽透平。用于驱动蒸汽透平的蒸汽物流可以为饱和蒸汽物流,或者所述蒸汽物流可以为过热的。

[0026] 所述蒸汽透平可以选自如下:背压式透平、冷凝式透平、背压/冷凝式透平、冷凝/抽出式透平、冷凝/进气式透平和冷凝/抽出/进气式透平。在另一个实施方案中,所述蒸汽透平可以用来驱动一个或多个发电机、泵和压缩机。

[0027] 在另一个实施方案中,通过从蒸汽透平抽出蒸汽可以与电一起产生热量。可以在5bara的压力下抽出蒸汽,并可以将其进料至任何蒸汽消耗设备(例如再沸器、活蒸汽注入、通用换热器)。抽汽压力水平通常由消耗设备的要求决定。

[0028] 在方法的步骤d)中,通过燃烧酸性气体中存在的至少部分 $H_2S$ 产生包含 $SO_2$ 的热气体流出物。优选燃烧包含 $H_2S$ 的酸性气体中至少50%的 $H_2S$ ,更优选燃烧至少70%的 $H_2S$ ,甚至更优选燃烧至少90%的 $H_2S$ 。包含 $SO_2$ 的热气体流出物的温度优选为400-700°C。该热量在步骤e)中用于在第二热回收蒸汽发生器中产生蒸汽。应用第二蒸汽发生器而不是步骤c)的相同蒸汽发生器的理由是步骤b)中产生的烟道气已是清洁烟道气,该清洁烟道气在送至烟道之前不需要进一步处理。因此,按照本发明,包含 $SO_2$ 的气体流出物保持尽可能浓缩,以保持需要进一步处理的物流尽可能少。

[0029] 在步骤f)中,将气体流出物送至硫酸装置,该硫酸装置从气体流出物中脱除二氧化硫并用它产生酸硫。硫酸装置可以以本领域已知的方式由气体流出物中的二氧化硫产生硫酸。例如,可以首先用来自含氧物流如空气的氧将二氧化硫氧化为三氧化硫 $SO_3$ 。可以存在催化剂如钒(V)氧化物催化剂。

[0030] 然后可以用水处理气态三氧化硫,以在放热反应中产生硫酸。为了控制所产生的热,优选的是用97-98wt%硫酸包含的2-3wt%的水处理三氧化硫以产生98-99wt%的浓硫酸。

[0031] 在替代实施方案中,可以用发烟硫酸即 $H_2S_2O_7$ 处理三氧化硫以形成浓硫酸。这种方法和由二氧化硫生产硫酸的其它方法一起对本领域的熟练技术人员来说是公知的。然后可以向浓硫酸中加入水以提供含水硫酸。

[0032] 步骤e)所得的燃烧产物即冷却的包含 $SO_2$ 的气体流出物为主要包含二氧化硫、氮、二氧化碳和任选的剩余氧的气体混合物。这种气体混合物可以部分分离或部分浓缩以增加二氧化硫的含量,例如通过脱氮来进行。优选的是在步骤(e)和步骤(f)之间使至少部分冷却的包含 $SO_2$ 的气体流出物经受 $SO_2$ 浓缩步骤,从而生成按干基计包含至少70% $SO_2$ 的气体物流。

[0033] 在步骤(e)和(f)间具有二氧化硫浓缩步骤的优点在于可以减小硫酸装置的尺寸,在优选的工况中将按干基计包含至少70% $SO_2$ 的气体物流输送至硫酸装置。另外,通过调节冷却的包含 $SO_2$ 的流出物的组成,在选择用于生产硫酸的硫酸装置时可以更灵活。所述硫酸装置可以包括干式硫酸法、或接触 $H_2SO_4$ 法、或湿式硫酸法、或者相互组合的两者。优选地,通过在步骤(f)前使所述按干基计包含至少70% $SO_2$ 的气体物流与冷却的包含 $SO_2$ 的气体物流的未处理部分混合,可以实现对冷却的包含 $SO_2$ 的流出物的组成的调节。

[0034] 可以通过本领域已知的任何方法例如通过应用液体吸收如CanSolv方法、吸附、

膜分离或冷凝二氧化硫等浓缩二氧化硫。二氧化硫在比例如氮高得多的温度即约  $-10^{\circ}\text{C}$  下冷凝。由于二氧化硫高的冷凝温度，二氧化硫和氮的燃烧后分离优于氧和氮的燃烧前分离。

[0035] 二氧化硫浓缩的最优选方式是使包含二氧化硫的气体流出物（即包含二氧化硫和氮的混合物）与二氧化硫的吸收液在二氧化硫吸收区中接触，以将二氧化硫选择性地从燃烧气体流出物转移至吸收液中，从而获得富含二氧化硫的吸收液，和随后从富含二氧化硫的吸收液中气提出二氧化硫，以产生贫吸收液和含二氧化硫的气体。

[0036] 用于二氧化硫的一种优选吸收液包括至少一种基本与水不混溶的有机磷酸酯二酯。

[0037] 用于二氧化硫的另一种优选吸收液包括四甘醇二甲醚。

[0038] 用于二氧化硫的另一种优选吸收液包括游离碱形式的二胺，该二胺的分子量小于 300、游离氮原子的 pKa 值为约 3.0-5.5、和对于要吸收的每摩尔二氧化硫来说包含至少 1 摩尔水。

[0039] 从富含二氧化硫的吸收液中气提出二氧化硫通常在高温下实施。为了提供更为能量有效的方法，可以应用热回收蒸汽发生器中产生的蒸汽提供至少一部分从富含二氧化硫的吸收液中气提出二氧化硫所需要的热量。优选地，在步骤 (c)、(e) 或 (f) 中产生的蒸汽可以用于二氧化硫浓缩。

[0040] 在本发明的一个优选实施方案中，将步骤 (c)、(e) 和 (f) 中产生的蒸汽在一个蒸汽收集容器中收集。可以将所述蒸汽分配给方法中需要热量和电力的不同位置。

[0041] 在本发明的另一优选实施方案中，将步骤 (c) 的清洁烟道气和步骤 (f) 的清洁烟道气物流混合并送至一个公用烟道。

[0042] 取决于酸性气体的  $\text{H}_2\text{S}$  浓度和  $\text{SO}_2$  浓缩步骤，人们可以选择生产硫酸的方法。优选当酸性气体包含 1-20vol%  $\text{H}_2\text{S}$ 、更优选 10-20vol%  $\text{H}_2\text{S}$ 、甚至更优选 15-20vol%  $\text{H}_2\text{S}$  时，步骤 (f) 的硫酸装置包括湿式硫酸法。在另一个优选实施方案中，当酸性气体包含大于 15vol%  $\text{H}_2\text{S}$ 、更优选 20-50vol%  $\text{H}_2\text{S}$ 、甚至更优选 20-35vol%  $\text{H}_2\text{S}$  时，步骤 (f) 的硫酸装置包括干式硫酸法。