

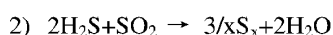
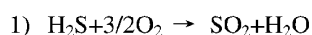
硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置和方法

技术领域

本发明属于硫化氢酸性气分解回收的技术领域，涉及硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置和方法。

背景技术

在化工行业（石油化工、煤化工和天然气化工）的生成过程中会产生大量的 H_2S 酸性气体。 H_2S 是一种剧毒、恶臭的无色气体，不仅危害人体健康，而且会引起金属材料的腐蚀。目前，化工行业 H_2S 酸性气治理主要采用传统的克劳斯(Claus)工艺方法，将硫化氢氧化为单质硫和水：



中国专利 CN201610052763.X 公开了一种 SWSR-7 硫回收工艺，利用克劳斯工艺、加氢或氧化工艺与过氧化氢脱硫技术优化组合形成的硫磺回收及尾气处理工艺。虽然克劳斯工艺可以实现硫化氢无害化处理，但却使具有更高附加值的氢资源转化为水，浪费了宝贵的资源。氢能是未来最有希望替代化石能源的燃料，目前工业用氢气都是由轻烃、煤、天然气及甲醇等通过重整或电解水生产，成本高、价格贵，难以作为燃料被广泛使用。

因此，若能实现硫化氢分解，则不仅可以使硫化氢无害化，而且可以得到高附加值的氢气和单质硫。目前关于 H_2S 直接分解制取氢气和硫磺的方法主要包括：热分解法、热催化分解法、电化学分解法、光催化分解法和等离子体法等。热催化分解法是最有工业应用前景的 H_2S 分解技术之一。中国专利 CN201510730163.X 中用铁粉和 H_2S 热解反应生成氢气和单质硫的工艺，需要磁场固气分离铁粉，工艺复杂，生产出来的硫磺铁离子含量高，不满足工业硫磺合格品 $\text{Fe} \leq 0.02\%(\text{w})$ 的要求，同时生成的 FeS 在空气中自燃，存在安全风险。

因此若能开发出具有高氢气产率，安全可靠的工艺技术，对实现化工行业硫氢资源的协同回收将具有重要的研究意义和实用价值。

发明内容

本发明的目的在于克服现有硫化氢酸性气分解回收工艺存在的上述缺陷，提供硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置和方法，尽可能提高硫化物分解为氢气和硫磺的转化率，开发合理的工艺流程，回收氢气和单质硫，提高硫化氢的总转化率。

本发明是采用以下的技术方案实现的：

本发明提供了一种硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置，包括催化单元、硫氢分离单元、胺液再生单元，以及连接上述各系统的管道及设置在连接管道上的输送泵、阀门和用于自控的仪表器件；

所述催化单元包括依次连通设置的原料加热器、热催化反应器和硫冷凝器，所述硫氢分离单元包括依次连通设置的过程气加热器、加氢反应器、蒸汽发生器、急冷塔和吸收塔，加氢反应器的进气口与硫冷凝器的出气口连通；吸收塔顶端设置有富氢尾气出口，底部设置有富液出口，富液出口通过富液泵与胺液再生单元中的胺液再生装置连通。

优选地，所述胺液再生装置的硫化氢出气口与原料加热器进气口连通，贫液出口与吸收塔上方连通。

优选地，所述热催化反应器和硫冷凝器之间设置有过程气原料气换热器，进出热催化反应器的管道在过程气原料气换热器中进行热交换。

其中，所述硫冷凝器下方设有液硫捕集装置；过程气原料气换热器和蒸汽发生器设置有除氧水进水口和蒸汽出气口。

其中，所述热催化反应器为催化热解装置，内部设置有隔热耐磨衬里，热催化反应器为固定床反应器，内装热解催化剂，硫化氢酸性气自热催化反应器的一侧进入，反应后的过程气从另一侧进入下一装置。

本发明还提供了一种利用上述装置协同回收硫化氢酸性气硫氢资源的方法，硫化氢酸性气经热催化反应器催化反应，回收硫蒸汽冷却产生的硫磺，氢气经胺液吸收净化后净化和提浓，实现协同回收硫氢资源；酸性气中少量的烃和水蒸汽在高温下反应生成 CO 和 H₂，少量 NH₃ 在高温和催化剂的作用下热分解为 N₂ 和 H₂。

具体包括以下步骤：

(1) 硫化氢酸性气热催化分解：

硫化氢酸性气经过升温形成的高温酸性气进入热催化反应器，在催化剂的作用下，硫化氢分解为单质硫和氢气，烃和水蒸汽反应生成 CO 和 H₂，NH₃ 热分解为 N₂ 和 H₂；

(2) 液硫捕集：

含有硫化氢、硫蒸汽和氢气的过程气降温，随后进入硫冷凝器进一步冷却，捕集回收硫蒸汽冷却产生的液体硫磺；

(3) 加氢反应：

冷却后的过程气经过加热进入加氢反应器，加氢还原和水解过程气中非硫化氢硫化物和单质硫；

(4) 硫氢分离：

加氢后的尾气冷却后再进入急冷塔进一步冷却至 40℃进入吸收塔进行吸收，用贫液吸收加氢尾气中的硫化氢，富氢尾气经过提浓和净化获得氢气；

(5) 胺液再生：

吸收了硫化氢的富液进入胺液再生装置再生，分离的硫化氢返回热催化反应器循环反应，贫液返回吸收塔循环利用吸收硫化氢。

其中，步骤（1）中进入热催化反应器的高温酸性气温度为 700℃~1000℃。步骤（2）中过程气温度降至 250℃~300℃，步骤（3）中过程气加热至 280~300℃。

本发明中，操作温度的控制可通过本发明设备及其相关连接管配置的过程气酸性气换热器或电加热自动控制系统实现。

一般酸性气组分中除了惰性气体外，还含有 NH_3 、 H_2O 和烃类，在热解催化剂的作用下， NH_3 可以热解为 N_2 和 H_2 ； H_2S 热解反应温度在 700~1000℃，在此温度下烃类和水蒸气反应生成了 CO 和 H_2 。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：

（1）氢气的回收需要吸收未反应的硫化氢，反应过程中必然会生成 CS_2 和 COS 等硫化物，同时生成的单质硫有一部分不能捕集下来在过程气中，必须将非硫化氢硫化物和单质硫加氢还原和水解为 H_2S ，才能分离出氢气。本发明首次将硫化氢热催化分解法、加氢工艺和胺液再生工艺相结合，将硫化氢酸性气分解为单质硫和氢气，不仅充分回收硫资源，同时回收附加值更高的氢资源。本发明硫磺回收效率高，符合 GB/T2449 中一等品以上的硫磺产品，装置硫和氢气的回收率可达 99% 以上，吸收部分胺液循环量越大，则富氢气中携带走的硫化氢越少，总回收率越高；热催化反应硫化氢的转化率为 30%~50%，再生后的硫化氢返回催化反应器循环转化。

（2）本发明在提高硫化氢转化率的同时，胺液再生选用成熟可靠能耗低的热再生技术。本发明简化工艺流程，合理利用反应热，发生 0.3MPa(g) 饱和蒸汽，用于夹套伴热和胺液再生重沸器加热，降低装置能耗。

（3）本发明工艺流程简单，开、停工及正常操作简单，经济性能高，占地面积小，投资费用少，同时有效降低劳动强度，节约成本。

附图说明

附图用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本发明的实施例一起用于解释本发明，并不构成对本发明的限制。

在附图中：

图 1 为本发明的硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置和方法的工艺流程图；

图中各标记如下：1 原料加热器、2 热催化反应器、3 过程气原料气换热器、4 硫冷凝器、5 加氢反应器、6 蒸汽发生器、7 急冷塔、8 吸收塔、9 富液泵、10 急冷水泵、11 急冷水冷却器、12 胺液再生装置、13 过程气加热器、A 原料酸性气进口方向、B 除氧水进水口、C 蒸汽出气口、D 液硫出口、E 富氢尾气出口。

具体实施方式

为了使本发明目的、技术方案更加清楚明白，下面结合附图，对本发明作进一步详细说明。下述实施例中所述实验方法，如无特殊说明，均为常规方法；实施例中未注明具体技术或条件者，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行；所述试剂和材料，如无特殊说明，均可从商业途径获得。

热催化反应器为常规固定床反应器，采用的催化剂为中国专利 CN201810780422.4 中公开的六铝酸盐复合氧化物材料。

吸收塔中使用吸收剂用胺液（MDEA）或低温甲醇等溶液，胺液再生工艺为公知的单塔汽提热再生工艺，胺液再生装置 12 为再生塔。

如图 1 所示，下列实施例采用的硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置，包括催化单元、硫氢分离单元、胺液再生单元，以及连接上述各系统的管道及设置在连接管道上的输送泵、阀门和用于自控的仪表器件；

其中，催化单元包括依次连通设置的原料加热器 1、热催化反应器 2 和硫冷凝器 4，热催化反应器和硫冷凝器之间设置有过程气原料气换热器 3，进出热催化反应器的管道在过程气原料气换热器中进行热交换。硫冷凝器下方设有液硫捕集装置，捕集冷却的液硫。

热催化反应器是固定床反应器，为衬里结构，催化剂装填在催化反应器中，酸性气自热催化反应器的一端进入，出口端在另一侧，与过程气原料气换热器相连。

硫氢分离单元包括依次连通设置的过程气加热器 13、加氢反应器 5、蒸汽发生器 6、急冷塔 7 和吸收塔 8，加氢反应器的进气口与硫冷凝器的出气口连通。过程气原料器换热器和蒸汽发生器均设置有除氧水进水口 B 和蒸汽出气口 C。急冷塔底部通过急冷水泵 10 与急冷水冷却器 11 连通，冷却的水由急冷塔上部返回急冷塔。

吸收塔顶端设置有富氢尾气出口 E，底部设置有富液出口，富液出口通过富液泵 9 与胺液再生单元中的胺液再生装置 12 连通。胺液再生装置的硫化氢出气口与原料加热器进气口连通，贫液出口与吸收塔上方连通。

为避免重复，现将本具体实施方式所涉及的原料和制备条件参数统一描述如下，具体实施例中不再赘述：

(1) 硫化氢酸性气热催化分解:

开工初期, 原料气用原料气加热器加热至反应所需的温度 700~1000℃, 含硫化氢酸性气经加热进入热催化反应器, 反应器为固定床衬里反应器, 酸性气自反应器的一侧进入催化剂床层, 在催化剂的作用下, 硫化氢分解为单质硫和氢气, 烃和水蒸汽反应生成 CO 和 H₂, NH₃ 热分解为 N₂ 和 H₂。热催化反应器的一侧与原料器过程气换热器直连, 合理利用热催化反应后过程气的温度加热原料气, 不足部分热量由原料气加热器提供, 有效利用高温位热, 过程气温度降至 250~300℃;

(2) 液硫捕集:

含有硫化氢、硫蒸气和氢气的过程气降温, 随后进入硫冷凝器进一步冷却, 捕集回收硫蒸汽冷却产生的液体硫磺, 同时硫冷凝器利用低温位热发生低压蒸汽 0.3MPa(g), 降低装置能耗, 硫蒸汽冷却成液态硫磺捕集下来作为产品工业硫磺;

(3) 加氢反应:

冷却后的过程气温度约 160℃, 由于过程气中含有少量的硫蒸气, 以及反应生成的杂质 COS、CS₂ 和少量 SO₂, 必须加氢反应或水解为硫化氢才能有效的脱除硫化氢, 得到较纯净的富氢气体, 冷却后的过程气加热至 280~300℃进入加氢反应器, 加氢还原和水解过程气中非硫化氢硫化物和单质硫, 便于吸收硫化氢分离出高纯度的氢气;

(4) 硫氢分离:

加氢后的尾气经蒸汽发生器中冷却至 170℃后, 再进入急冷塔进一步冷却至 40℃进入吸收塔进行吸收, 用贫液吸收加氢尾气中的硫化氢, 富氢尾气经过提浓和净化获得氢气;

(5) 胺液再生:

吸收了硫化氢的富液进入再生塔再生, 分离的硫化氢返回热催化反应器循环反应, 再生塔塔顶出口压力 0.06~0.08MPa(g), 再生塔塔顶温度 122℃; 贫胺液返回吸收塔循环利用吸收硫化氢。富液再生选用成熟可靠能耗低的热再生技术, 蒸汽利用自产的 0.3MPa(G)蒸汽。

实施例 1

本实施例中, 在催化反应器中, H₂S 的转化率约 30%~50%, 烃和水蒸汽在高温下反应生成 CO 和 H₂, 少量 NH₃ 在高温和催化剂的作用下热分解为 N₂ 和 H₂, 胺液吸收后的 H₂S 再生解吸出来后返回催化反应器, H₂S 的总回收率可达到 99%以上, 回收的硫磺满足 GB/T2449-2014 工业硫磺优等品的标准。

胺液吸收塔中胺液循环量大, 则捕集下来的 H₂S 越多, 富氢气携带走的 H₂S 越少, 捕集下来的 H₂S 经胺液再生后返回热催化反应器反应, H₂S 的总回收率越高。

酸性气进催化反应器的压力一般为 0.06MPa(g), 每台设备的压降按 5kPa 计, 胺液再生酸

性气的压力 0.05~0.08MPa(g)，富氢气出口压力 0.03~0.04MPa(g)。

实施例 2

本实施例中，某化工装置 1 万吨/年硫回收装置原料来源、组成和数量见下表 1。

表 1.热催化反应器进口酸性气组成和流量表

酸性气来源	胺液再生来清洁酸性气	酸性水汽提来含氨酸性气	混合后酸性气
温度 °C	40	85	71
压力 MPa(g)	0.05	0.05	0.05
流量 (Nm ³ /h)	963	538	1501
组成 (v%)			
H ₂ S	57.16	39.46	49.98
CO ₂	41.84	/	26.85
H ₂ O	/	26.92	9.59
C ₂	1.0	/	0.65
NH ₃	/	33.62	12.93
合计	100	100	100

进入本发明硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置的上述混合后酸性气，经过硫化氢热催化分解法、加氢工艺和胺液再生三种工艺后，气体组成发生明显变化，详细数据如表 2 所示。

表 2.热催化反应器出口过程气、净化富氢气及再生酸性气组成和流量表

物料	催化反应器出口过程气	净化富氢气	再生酸性气返回
温度 °C	700~1000	40	40
压力 MPa(g)	0.05	0.03	0.06
流量 (Nm ³ /h)	2005.2	1142.7	495
组成 (v%)			
H ₂ S	22.45	1.02	88.57
CO ₂	20.10	31.74	8.13
CO	0.50	0.87	/
H ₂ O	7.18	5.28	3.30
H ₂	25.13	44.11	/
N ₂	9.68	16.98	/
S _x	14.96	/	/
合计	100	100	100

表 2 中热催化反应器转化率按 40% 计算，净化富氢气中硫化氢含量 1% (v)。

由表 1 和表 2 中的气相组成变化可知，本发明硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置和方法，可以高效处理硫化氢酸性气中的硫化氢，获得液硫资源，同时回收附加值更高的氢资源，并且同步处理酸性气中的烃和氨气，提高整个装置的酸性气处理效率。

当然，以上仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，对于本领域的技术人员来说，其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1.一种硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置，其特征在于，包括催化单元、硫氢分离单元、胺液再生单元，以及连接上述各系统的管道及设置在连接管道上的输送泵、阀门和用于自控的仪表器件；

所述催化单元包括依次连通设置的原料加热器（1）、热催化反应器（2）和硫冷凝器（4），所述硫氢分离单元包括依次连通设置的过程气加热器（13）、加氢反应器（5）、蒸汽发生器（6）、急冷塔（7）和吸收塔（8），加氢反应器（5）的进气口与硫冷凝器（4）的出气口连通；吸收塔（8）顶端设置有富氢尾气出口（E），底部设置有富液出口，富液出口通过富液泵（9）与胺液再生单元中的胺液再生装置（12）连通。

2.根据权利要求 1 所述的硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置，其特征在于，所述胺液再生装置（12）的硫化氢出口与原料加热器（1）进气口连通，贫液出口与吸收塔（8）上方连通。

3.根据权利要求 1 所述的硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置，其特征在于，所述热催化反应器（2）和硫冷凝器（4）之间设置有过程气原料气换热器（3），进出热催化反应器（2）的管道在过程气原料气换热器（3）中进行热交换。

4.根据权利要求 3 所述的硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置，其特征在于，所述硫冷凝器（4）下方设有液硫捕集装置；过程气原料气换热器（3）和蒸汽发生器（6）均设置有除氧水进水口（B）和蒸汽出气口（C）。

5.根据权利要求 1 所述的硫化氢酸性气硫氢资源协同回收装置，其特征在于，所述热催化反应器（2）为催化热解装置，内部设置有隔热耐磨衬里，为固定床反应器。

6.一种基于权利要求 1-5 任意一项所述装置协同回收硫化氢酸性气硫氢资源的方法，其特征在于，硫化氢酸性气经热催化反应器催化反应，回收硫蒸汽冷却产生的硫磺，氢气经胺液吸收净化后净化和提浓，实现协同回收硫氢资源；酸性气中少量的烃和水蒸汽在高温下反应生成 CO 和 H₂，少量 NH₃ 在高温和催化剂的作用下热分解为 N₂ 和 H₂。

7.根据权利要求 6 所述的回收硫化氢酸性气硫氢资源的方法，其特征在于，具体包括以下步骤：

（1）硫化氢酸性气热催化分解：

硫化氢酸性气经过升温形成的高温酸性气进入热催化反应器，在催化剂的作用下，硫化氢分解为单质硫和氢气，烃和水蒸汽反应生成 CO 和 H₂，NH₃ 热分解为 N₂ 和 H₂；

（2）液硫捕集：

含有硫化氢、硫蒸汽和氢气的过程气降温，随后进入硫冷凝器进一步冷却，捕集回收硫蒸汽冷却产生的液体硫磺；

(3) 加氢反应:

冷却后的过程气经过加热进入加氢反应器, 加氢还原和水解过程气中非硫化氢硫化物和单质硫;

(4) 硫氢分离:

加氢后的尾气冷却后再进入急冷塔进一步冷却至 40℃ 进入吸收塔进行吸收, 用贫液吸收加氢尾气中的硫化氢, 富氢尾气经过提浓和净化获得氢气;

(5) 胺液再生:

吸收了硫化氢的富液进入胺液再生装置再生, 分离的硫化氢返回热催化反应器循环反应, 贫液返回吸收塔循环利用吸收硫化氢。

8. 根据权利要求 7 所述的回收硫化氢酸性气硫氢资源的方法, 其特征在于, 所述步骤 (1) 中进入热催化反应器的高温酸性气温度为 700℃~1000℃。

9. 根据权利要求 7 所述的回收硫化氢酸性气硫氢资源的方法, 其特征在于, 所述步骤 (2) 中过程气温度降至 250℃~300℃, 步骤 (3) 中过程气加热至 280~300℃。