

“东华科技-陕鼓杯”

第十一届大学生化工设计竞赛



50000Nm³ /h煤制氢废气深度脱硫 及资源化利用

工艺综述



Chemical Man 团队



2017年“东华科技—陕鼓杯” 第十一届大学生化工设计竞赛

50000Nm³/h 煤制氢废气深度脱硫 及资源化利用 一体化项目设计 工艺综述

参赛学校： 广东石油化工学院

参赛团队： Chemical Man

参赛队员： 肖文顺、杨嘉铭

吴秉权、陈颂佳、葛海

指导老师： 陈辉/黄燕青

完成时间： 2017.3-2017.7



目录

第 1 章 脱硫工艺综述.....	1
1.1 原料路线确定的原则和依据.....	1
1.2 工艺概述.....	1
1.3 脱硫工艺方案比较和确定.....	2
1.3.1 Claus+LT-Scot 工艺.....	3
1.3.2 氨法脱硫技术工艺.....	5
1.3.3 双碱法烟气脱硫技术工艺.....	9
1.3.4 离子液脱硫工艺.....	11
1.4 工艺比较与选择.....	14
1.4.1 吸收剂消耗对比.....	14
1.4.2 流程繁简的对比.....	15
1.4.3 方案投资对比.....	15
1.4.4 各工艺的优缺点对比.....	16
1.4.5 工艺技术对比.....	17
1.4.6 工艺确定.....	18
1.5 反应机理.....	18
1.5.1 Claus 反应机理.....	18
1.5.2 LT-Scot 反应机理.....	20
1.6 反应动力学方程.....	21
1.6.1 Claus 反应动力学方程.....	21
1.6.2 LT-Scot 反应动力学.....	23
1.7 反应热力学方程.....	25
1.7.1 Claus 工艺反应热力学方程:.....	25
1.7.2 LT-Scot 工艺反应热力学方程.....	25
1.8 Claus 工艺的对比与选择.....	26
1.8.1 催化剂的对比.....	26
1.8.2 设备选择.....	27



1.9 LT-Scot 工艺对比与选择	30
1.9.1 催化剂及吸收剂的对比	30
1.9.2 设备选择	32
1.10 工艺流程描述.....	33
1.10.1 Claus 单元流程描述.....	33
1.10.2 LT-Scot 单元流程描述.....	36
1.10.3 酸性水汽提单元	40
第 2 章 脱碳及资源化利用.....	41
2.1 原料路线确定的原则和依据.....	41
2.2 工艺概述.....	41
2.3 二氧化碳的分离工艺对比.....	42
2.3.1 乙醇胺吸收法	42
2.3.2 膜分离法	44
2.3.3 变压吸附工艺	46
2.3.4 液化提纯工艺	48
2.4 CO ₂ 分离工艺对比及确定	50
2.4.1 流程繁简及能耗对比	50
2.4.2 过程消耗对比	50
2.4.3 工艺参数对比	51
2.4.4 工艺优缺点对比	51
2.5 食品级 CO ₂ 生产工艺.....	53
2.5.1 工艺流程	53
2.5.2 催化剂的对比及选择	55
2.5.3 催化剂反应原理及其动力学方程	56
2.5.4 设备介绍	56
第 3 章 参考文献.....	57



第1章 脱硫工艺综述

1.1 原料路线确定的原则和依据

选用生产工艺方法，应从多方面进行考虑：

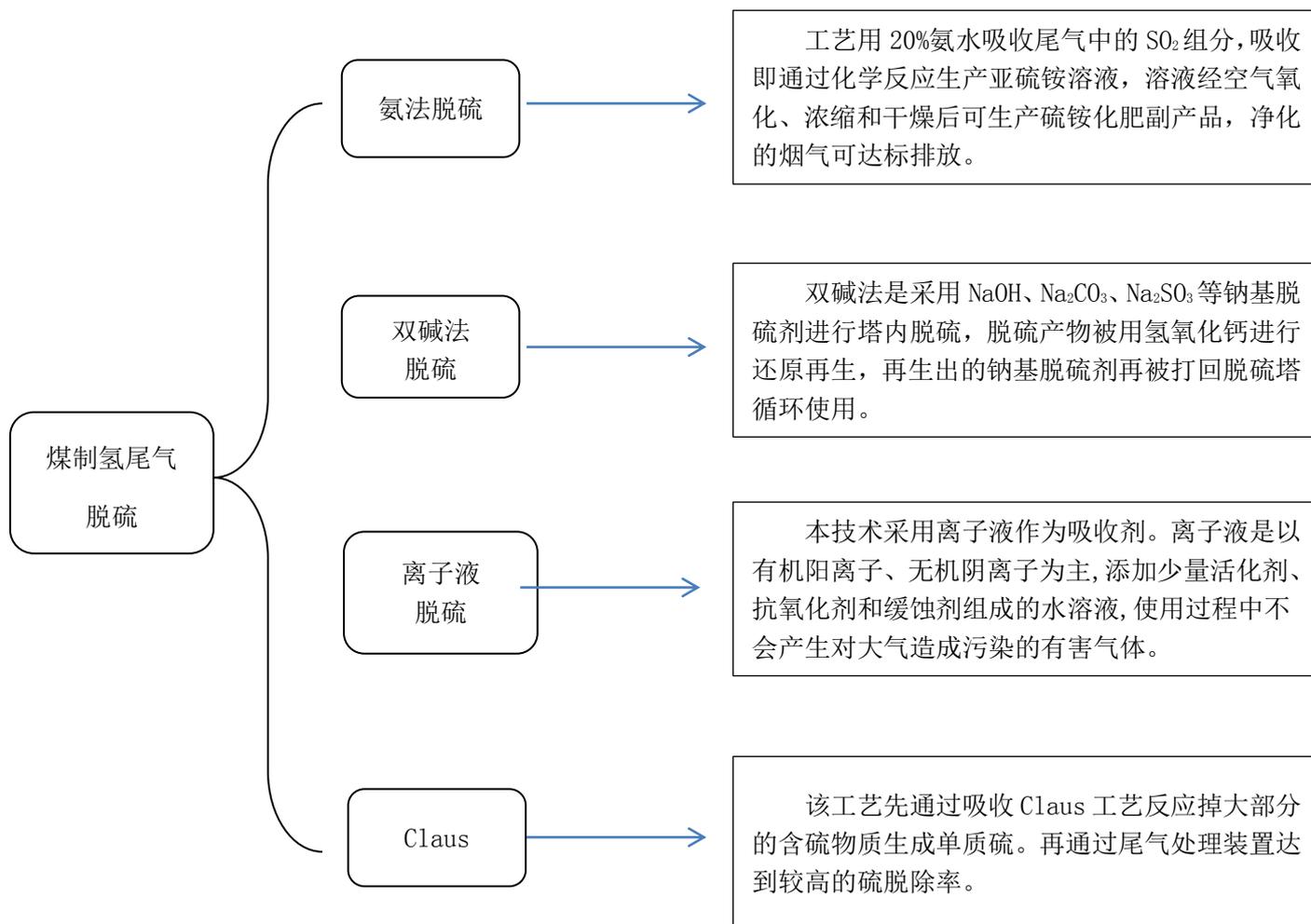
- 一. 原料的来源是否广泛，供应是否有保证；
- 二. 生产工艺是否成熟及难易程度，质量是否有保证；
- 三. 生产设备是否过关，装置生产能力是否有保证；
- 四. 检测手段是否配套、成熟，能保证生产过程及产品质量的有效控制；
- 五. 设备和土建的规模如何，造价如何；
- 六. 原材料及燃动力消耗如何、价格如何，人力资源占用情况，生产成本如何，各项经济技术指标如何；
- 七. 环境保护情况，节能减排情况。

1.2 工艺概述

根据 GB31570-2015 《石油炼制工业污染物排放标准》规定，炼油行业新建企业自 2015 年 7 月 1 日起，现有企业自 2017 年 7 月 1 日起，酸性气硫磺回收装置烟气中 SO₂ 排放质量浓度小于 100mg/m³ (0℃, 101.325kPa, 下同)，部分环境敏感地区小于 50mg/m³。同时对硫化物排放总量也作了规定，这就要求装置硫回收率只有高于 99.5%，才能达到此规定要求。目前，技术工艺先进、相对成熟可靠主要有 Claus+LT-Scot 工艺，双碱法，氨法脱硫工艺和离子液吸收工艺。



1.3 脱硫工艺方案比较和确定





1.3.1 Claus+LT-Scot 工艺

1. Claus 硫回收的技术发展

以改良的 Claus 工艺为基础, 发展衍生出诸多现今使用的 Claus 硫回收工艺, 技术改进重点在以下几方面

序号	工艺改进点	改进点描述
1	富氧氧化	以氧气或富氧空气代替空气, 减少了进入装置的氮量, 从而使装置处理量可得到大幅度提高。其代表工艺有注入氧气法、Claus Plus 法、SURE 法、COPE 法等
2	低温 Claus 反应	即 Claus 反应在硫露点温度以下进行。因为较低的反应温度, 促使反应平衡向生成硫磺方向大幅转移, 提高了反应物的转化率。但催化剂会被生成的部分液态硫所覆积, 因而转化器再生需要周期性进行, 并经常切换使用。
3	选择性催化氧化	富氧空气与 H ₂ S 在一种特殊催化剂下, 反应产生单质硫, 而副反应基本没有发生。此法是对原始 Claus 工艺的改进, 通常适用于 H ₂ S 含量低的气体。其代表工艺有塞列托克斯 (Selectox) 回收工艺和超级 Claus (Super Claus) 硫回收工艺等。
4	还原吸收法尾气处理	该工艺是将 Claus 尾气配入充足氢气还原后, 通过溶液醇胺对其除硫, H ₂ S 浓度增加后又送回 Claus 单元。其代表工艺有 HCR 工艺和 Super Scot 工艺等

2. Scot 工艺发展历程

Scot 是荷兰壳牌公司开发的 Scot 法, 是基于在一种钴—钼型催化剂上, 使 Claus 尾气中的二氧化硫、有机硫化物、硫蒸气等加氢催化转化成硫化氢, 然后用脱硫溶剂回收硫化氢, 经再生送回 Claus 装置。如此处理后尾气残硫含量甚低, 可直接排放大气, 因而近年来 Scot 法已日益增多。第一套 Scot 工业装置于 1973 年投产, 至今已有近 200 套装置在运行。我国已引进该专利技术。



3. 目前 Claus+LT-Scot 工艺采用的催化剂主要有氧化铝催化剂和钴钼催化剂。主要特点有除硫效率高、尾气含硫量低。反应系统由 Claus 单元和 LT-Scot 单元组成。工艺流程图如图 1.3-1 所示。

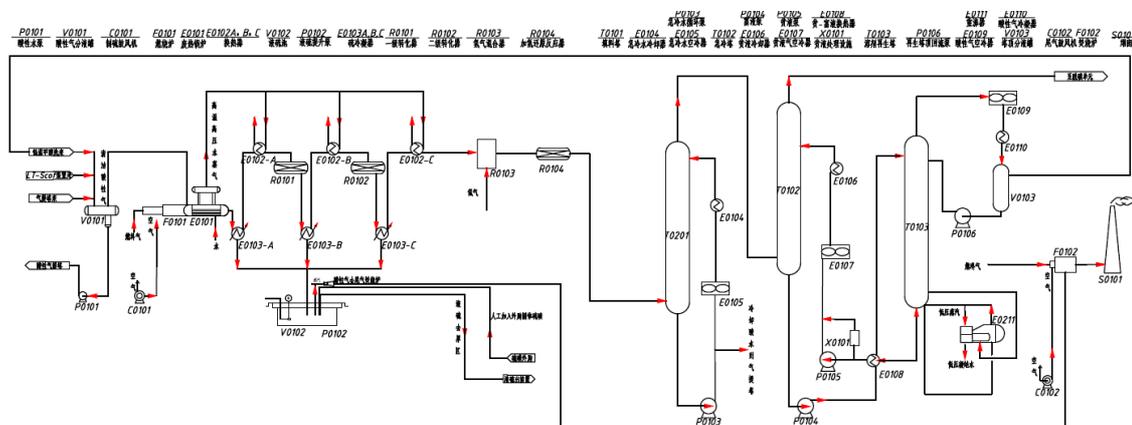


图 1.3-1 Claus+LT-Scot 工艺流程图

3. Claus+LT-Scot 流程描述

一、Claus 单元

来自脱硫装置来的酸性气全部进入燃烧炉，H₂S 气体在燃烧炉中与理论量的空气混合后进行燃烧，其中的 H₂S 有 1/3 可氧化成 SO₂，并与未氧化的 H₂S 一起进入转化器，进行催化转化。为完成部分燃烧反应，通入燃烧炉的空气需严格控制，这是 Claus 法的操作关键。燃烧产物中除 SO₂ 水和氨外，还有少量由 H₂S 直接分解而生成的元素硫。为回收热量，燃烧产物在进入转化器之前先经余热锅炉发生蒸汽。转化器为一固定床反应器，内装氧化铝催化剂，入口温度控制在 220℃-240℃。在转化器中能否达到较高的转化率，关键是要控制摩尔比 H₂S:SO₂=2:1。由于过程为放热反应，出口温度为 270℃-300℃。自转化器出来的反应产物进入冷凝冷却器，液态硫磺流至硫磺罐，从而达到回收作用。

二、LT-Scot 单元

Claus 工艺尾气中所有的二氧化硫和单质硫在特殊的钴钼催化剂的作用下被还原气体转化为硫化氢，且尾气中的羰基硫和二硫化碳被水解。从低温 Scot 反应器出来的气体，进入到急冷塔中与水逆向接触从而得到冷却。水则从塔底部经过急冷水冷凝器循环到塔顶。在急冷塔中，Claus 尾气中的水绝大部分被冷凝下来，激冷塔中多余的水分被送出界区外处理。从急冷塔出来的气体进入到低温 Scot 吸收塔中。贫胺溶剂从低温 Scot 吸收塔上部进入吸收塔，对硫化氢进行选择吸收。处理后的气体从吸收塔顶部出



来被送到焚烧炉焚烧。吸收后的富液溶剂被泵送到再生段。通过再生塔塔底重沸器进行汽提，汽提后的贫溶剂与吸收塔来的富溶剂换热后，进一步在下游的冷却器中冷却后进入低温 Scot 吸收塔。从再生塔塔顶出来的酸性气循环进入 Claus 段的进料系统。

1.3.2 氨法脱硫技术工艺

一. 氨法脱硫发展历史

70年代初	<ul style="list-style-type: none"> 日本与意大利等国开始研制氨法脱硫工艺并相继获得成功。
80-90年代	<ul style="list-style-type: none"> 不同工艺的氨法脱硫开始应用
90年代后	<ul style="list-style-type: none"> 氨法脱硫工艺渐渐得到了广泛应用
现在	<ul style="list-style-type: none"> 据不完全统计，全世界目前使用氨法脱硫的机组大约在10000MW左右

工艺描述

该工艺用 20%氨水吸收尾气中的 SO₂ 组分，吸收即通过化学反应生产亚硫酸铵溶液，溶液经空气氧化、浓缩和干燥后可生产硫酸铵化肥副产品，净化的烟气可达标排放。整套工艺系统包括吸收循环系统、氧化系统、吸收剂供给系统、工艺水系统和事故排空系统等。工艺流程图如图 1.3-2 所示。

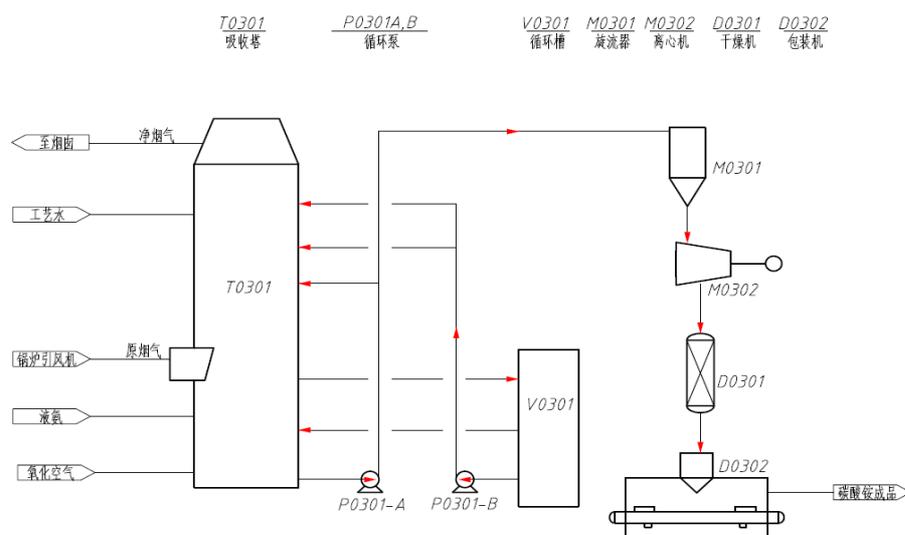


图 1.3-2 氨法脱硫工艺流程图



1. 流程描述

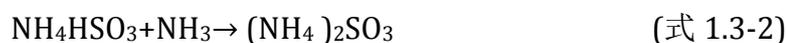
锅炉烟气经除尘后进入脱硫系统原烟道，在引风机的作用下烟气进入预洗塔，在预洗塔内烟气经过顺流喷淋初步降温、初级脱硫后进入吸收塔。在吸收塔内烟气经喷淋洗涤，烟气中 SO₂ 与喷淋液中吸收剂反应，完成二氧化硫的脱除，净烟气经除雾器脱水、除雾后进入烟囱。预洗塔设置一层喷淋靠循环泵供给，吸收塔设置 3 台循环泵分别对应 3 层喷淋。吸收塔内洗涤后的浆液主要为饱和硫酸铵溶液，吸收塔排出泵将饱和硫酸铵溶液排入预洗塔进行降温浓缩、氧化，含固量达到 10%~15% 时启动预洗塔排出泵，把浆液输送到硫酸铵浆液缓冲箱，浆液在硫酸铵缓冲箱再次氧化、浓缩，含固量达到 15% 时由缓冲箱排出泵送至旋流站进行液固分离。旋流站底流进离心机，旋流站溢流液回预洗塔。离心机底流(含固量约 95%)通过螺旋输送机输送至干燥床，在干燥床烘干后由自动装袋机完成副产品包装。干燥床和包装机相应位置设置尾气净化设施。

2. 反应原理

主反应：



补充氨后发生如下反应：



副反应：



3. 工艺参数一览表

表 1.3-1 氨法脱硫工艺参数一览表

名称	单位	炉
进口烟气 O ₂ 含量	%	10
进口烟气 SO ₂ 含量	mg/ Nm ³	1450
出口烟气 SO ₂ 含量	mg/ Nm ³	80
进口烟气粉尘含量	mg/ Nm ³	--
出口烟气粉尘含量	mg/ Nm ³	100
进口烟气温度	°C	120-140
出口烟气温度	°C	51
脱硫效率	%	≥95



硫氨产量	t/h	≥5t/h
------	-----	-------

4. 设备参数一览表

设备名称	单位	烟气吸收塔
数量	台	2
型式	--	立式
规格	M	φ13.5×25
工作温度	℃	塔顶 120~150，其它 80
工作压力	Pa	正压：常压，负压：5000
处理烟气量	×10 ⁴ Nm ³ /h	132.8
检测压力	Pa	满水静压
浆液池高度	m	9~10
壳体材质	--	乙烯基酯玻璃钢
成型方法	--	立式机械自动缠绕成型

设备名称	单位	事故浆液箱
数量	台	1
型式	--	立式
规格	m	φ13.5×6
工作温度	℃	50
工作压力	MPa	常压
物料名称	--	硫酸溶液、氯化铵溶液等
壳体材质	--	乙烯基酯玻璃钢
安全储存高度	m	4~5.3
成型方法	--	立式机械自动缠绕成型



设备名称	单位		氧化风机		
进口流量	(Nm ³ /min)		70		
进气温度	(°C)		常温		
升压	(KPa)		90		
风机型号	--		ZG200		
进口流量	(m ³ /min)		79.0		
风机转速	(r/min)		2050		
传动形式	--		皮带		
升压	(mmH ₂ O)		85		
冷却方式	--		空冷		
设备名称	循环泵	料浆泵	液下泵	事故清液泵	射流泵
设备型式	卧式单级单吸	卧式单级单吸	立式单级单吸	卧式单级单吸	卧式单级单吸
单台泵流量 (m ³ /h)	2800	50	30	100	20
温度(°C)	30~40	20~30	40~50	40~50	20~30
泵进口压力 (MPa)	0.05	0.06	--	0.05	--
扬程 (m)	22m	40	30	40	11
效率(%)	81	68	51	68	68
电压等级(v)	6000	380	380	380	380



1.3.3 双碱法烟气脱硫技术工艺

一. 工艺描述

双碱法是采用 NaOH、Na₂CO₃、Na₂SO₃ 等钠基脱硫剂进行塔内脱硫，由于钠基脱硫剂碱性强，吸收 SO₂ 后反应产物溶解度大，不会造成过饱和结晶，造成结垢堵塞问题。另一方面脱硫产物被排入再生池内用氢氧化钙进行还原再生，再生出的钠基脱硫剂再被打回脱硫塔循环使用。经脱硫洗涤后的净烟气经过除雾器脱水后进入换热器，升温后的烟气经引风机通过烟囱排入大气。工艺流程图如下图所示。

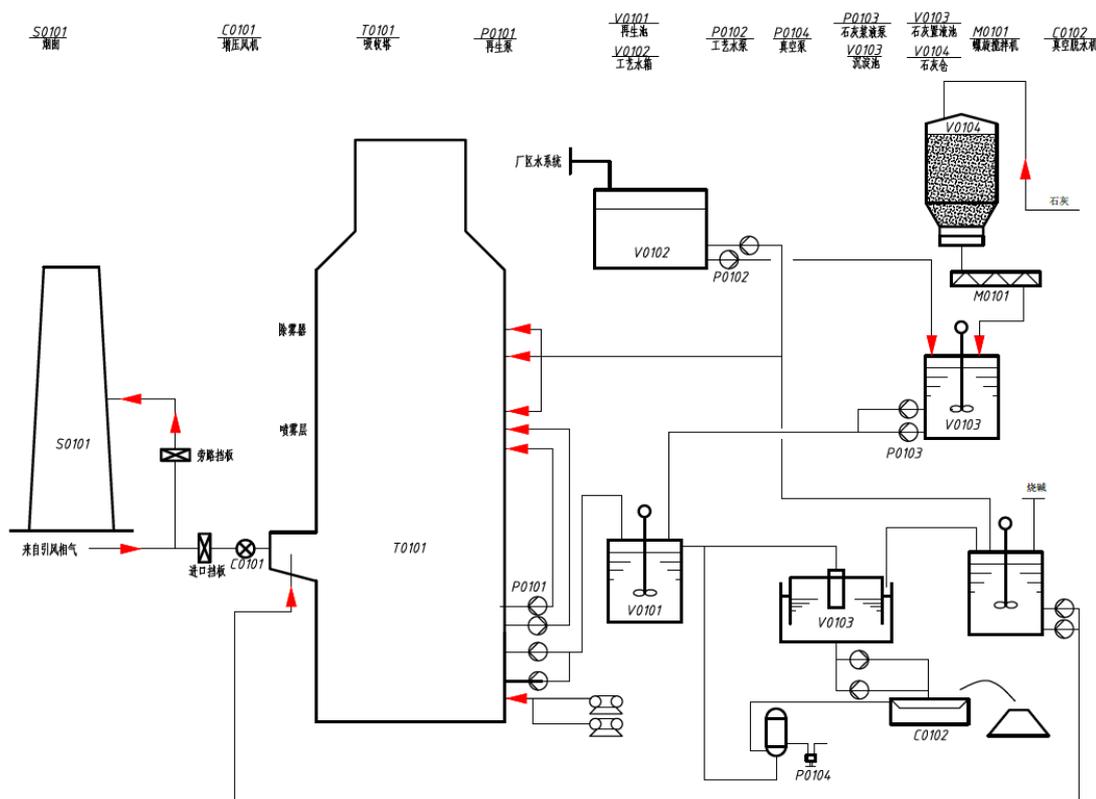


图 1.3-3 双碱法脱硫工艺流程图

1. 流程描述

来自锅炉的烟气先经过除尘器除尘，然后烟气经烟道从塔底进入脱硫塔。在脱硫塔内布置若干层（根据具体情况定）旋流板的方式，旋流板塔具有良好的气液接触条件，从塔顶喷下的碱液在旋流板上进行雾化使得烟气中的 SO₂ 与喷淋的碱液充分吸收、反应。经脱硫洗涤后的净烟气经过除雾器脱水后进入换热器，升温后的烟气经引风机通过烟囱排入大气。



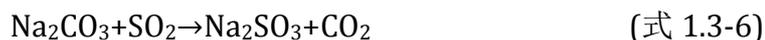
2. 反应机理

吸收塔吸收 SO₂ 过程:

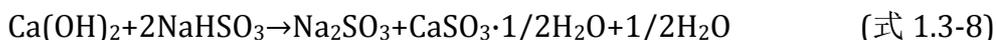
用 NaOH 吸收:



用 Na₂CO₃ 吸收:



脱硫后的反应产物进入再生池内用另一种碱, 一般是 Ca(OH)₂ 进行再生, 再生反应过程如下:



存在氧气的条件下, 还会发生以下反应:



3. 特点

- (1) 吸收塔采用空塔结构, 阻力小, 不易结垢和堵塞, 维修率低
- (2) 可实现快速在线维修, 易于更换维修, 快速排出故障。
- (3) 脱硫除尘率高, 能达到 95% 以上的脱硫效率。



二. 设备一览表

表 1.3-2 工艺设备一览表

序号	项目	单位	数据	
1	脱硫塔总压力损失	Pa	1500	
2	脱硫塔压力损失	Pa	1200	
3	总烟道压力损失	Pa	300	
4	循环液气比	L/Nm ³	2	
5	SO ₂ 脱除率	%	>90	
6	出口 SO ₂ 浓度	mg/Nm ³	≤400	
7	出口烟气温度的	℃	>80	
8	脱硫塔参数	设计压力	Pa	±5000
9		BMCR 时烟气流速	m/s	3.8
10		脱硫塔直径	m	Φ4.3
11		脱硫塔高度	mm	14667
12		脱硫塔壁厚	mm	δ=100
13	锅炉出口烟气温度的	℃	150	
14	进口二氧化硫含量	mg/Nm ³	1377.29	
15	烟尘排放浓度	mg/Nm ³	≤50	
16	二氧化硫排放浓度	mg/Nm ³	≤50	
17	烟气设计脱硫效率	%	>90	
18	消耗量	石灰粉 (80%CaO)	kg/h	157.5
19		其他助脱硫剂 (Na ₂ CO ₃)	kg/h	1.57
20		工业水 (规定品质)	m ³ /h	17.4
21		电力 (BMCR 工况设备耗电量)	kW.h	120

1.3.4 离子液脱硫工艺

一. 工艺原理

本技术采用离子液作为吸收剂。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造成污染有害气体。离子液在常温下吸收二氧化硫, 高温(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 SO₂ 的目的。流程图如下图所示。

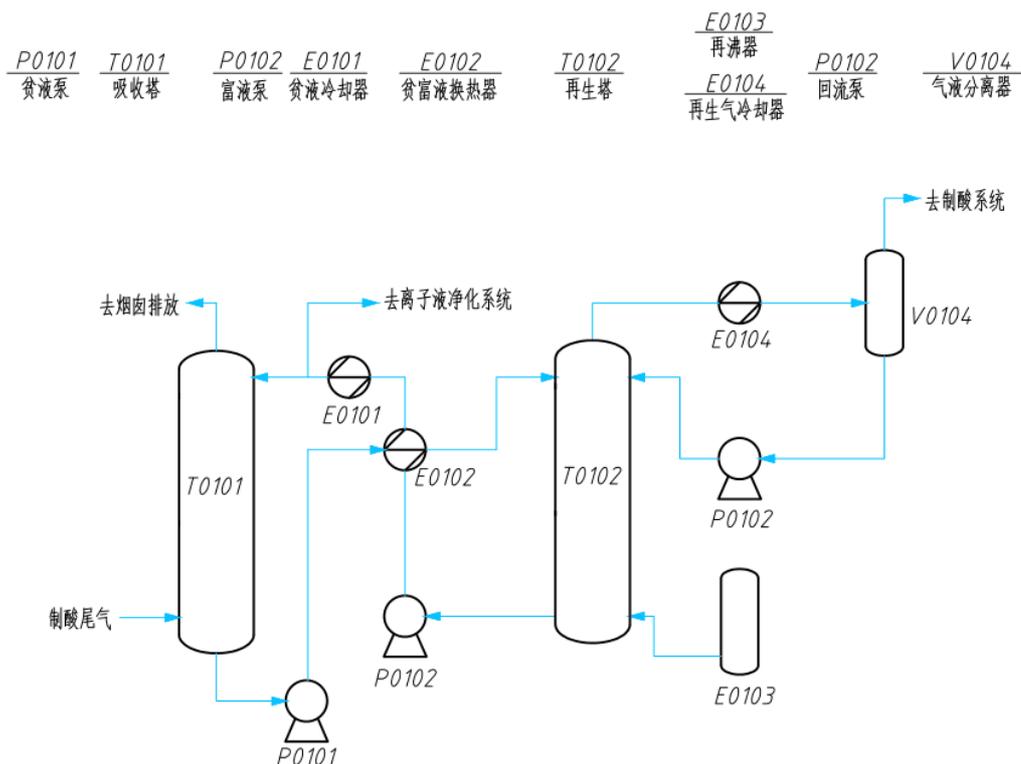


图 1.3-4 离子液脱硫工艺流程图

二. 工艺流程

1. 吸收系统

该脱硫装置采用的 SO₂ 吸收塔为填料塔，采用普通碳钢内衬 SM0254 不锈钢制造。因吸收剂与 SO₂ 发生的是可逆反应，因此必须采用多级逆流接触，使富液最大负荷的吸收 SO₂。被冷却的贫液在 40~45℃，从 SO₂ 吸收塔顶部引入，沿塔体向下流动。与烟气的流动方向刚好相反，形成多级逆流，气液充分接触。吸收好 SO₂ 的离子液相对富含 SO₂，通过富液泵排出。

2. 离子液回收系统

为尽可能回收系统中的离子液，在吸收塔上部设置回收段，目的是为回收利用吸收后烟气中夹带的离子液。采用脱盐水作为回收剂，在吸收塔旁设置回收槽及回收泵。回收剂脱盐水与烟囱烟气逆流接触，吸收烟气中的离子液。回收剂分别经过回收槽—回收泵—吸收塔—回收槽闭路循环，待回收槽的离子液富集到一定浓度，再通过回收泵出口的管线引入吸收塔而达到回收利用的目的。



3. 再生系统

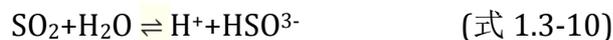
用于富液再生的再生塔为立式设备，再生塔内设二段金属规整填料，填料材质为316L 不锈钢。从吸收塔底部出来的离子液通过富液泵经贫富液换热器后在 80℃左右，进入再生塔，经填料后在再生塔下部被引入再沸器进一步升温至 105~110℃进行再生。再生过程实际为气液分离过程，分离出来的 SO₂ 夹带部分水分，经再生塔顶部引入再生气冷却器进行冷却至 40℃左右。最后，再经过气液分离器形成高浓度的 SO₂ 送入制酸系统。

4. 离子液净化系统

由于制酸尾气中含有一定量如 SO₄²⁻，Cl⁻，F⁻等盐类离子，这些离子被吸收剂吸收下来富集后，会影响吸收剂离子液的吸收效果。因此，该装置设置了离子液净化系统，目的是除去 SO₄²⁻，Cl⁻，F⁻等盐类离子，使其浓度在正常的指标范围内。离子液净化系统主要有活性炭吸附系统和脱盐系统构成。从贫液冷却器出来的贫液约 10%被引入净化系统。首先经过吸附槽，除去有机类物质，然后引入脱盐系统除去盐类离子。从脱盐槽出来的离子液被引入吸收塔重复利用。

三. 反应机理

其脱硫机理如下：



总反应式：



四. 主要设备参数一览表

表 1.3-3 离子液设备参数一览表

设备	项目	单位	操作值
水洗塔	烟气流量	Nm ³ /h	7500
	烟气进气温度	℃	220
	塔顶气体温度	℃	40~50
	塔底液相温度	℃	40~50
	塔顶压力	kPa(g)	~9.0
	洗涤水量	m ³ /h	36
脱硫塔	塔顶/塔底温度	℃	40/45
	塔顶/塔底压力	kPa(g)	9.0/7.5



	溶液循环量	m ³ /h	~23
	贫液浓度	wt%	20
	循环富液 PH 值	--	4.5~6.0
	气液体积比	--	~300
再生塔	塔顶/塔底温度	℃	112/126
	塔顶/塔底压力	kPa(g)	50/120
	回流比	--	2.5

1.4 工艺比较与选择

1.4.1 吸收剂消耗对比

表 1.4-1 脱硫工艺吸收剂对比一览表

	Claus+L T-Scot 工艺	氨法脱硫	双碱法脱硫	离子溶液脱硫
选用的吸收剂	CT8-26	氨水	NaOH、Ca(OH) ₂	离子液
组成	92%MD EA 8%添加剂	20%的氨水溶液	石灰粉（纯度≥85%，90%过 200 目）钠碱粉（纯度≥90%）	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
吸收能力	高	较高	高	极强
吸收温度(℃)	40~45	42~70	50~70	105~110
吸收液 PH	9.01	5.5~6.5	12	9
液气比 l/m ³	3-4	4~5	2~3	4~5
吸收方式	气-液	气-液	气-液	气-液
吸收剂利用率	高	较高	高	高
腐蚀性	无	低	无	无



1.4.2 流程繁简的对比

工段	技术路线	流程繁简上的论述
脱硫单元	Claus+LT-Scot 工艺	该工艺的主要特点是采用固定床反应器，反应均匀、稳定，催化剂活性长久保持不变，催化剂再生时反应器不需要关闭或循环操作，同时可连续补充催化剂。
	氨法吸收工艺	全流程设备较少，流程也较简单
	双碱法	工艺流程简单，无副产品生成。但碱液的再生流程增加了工艺难度。
	离子液吸收工艺	全流程包括四个部分，设备较少，但再生部分难度较大

1.4.3 方案投资对比

表 1.4-2 脱硫方案投资对比

项目	双碱法	氨法	离子液吸收法	Claus+LT-Scot 法
一次性投资	较高	略高， 200~250 元 /kW	较高，300~400 元/kW	一次性投资，119.3 万元/kt,
运输成本	高	高	低	低
运行费用	运行成本相对 较低	设备费适中， 运行成本相 对较高	设备造价昂贵， 但运行成本 相对较低	投资费用较高， 运行成本低
占地面积	偏大	偏大	适中	偏大
投资回收期	长	长	较长	较长
建厂规模	中小型	中小型	大中型硫酸厂	大中型



1.4.4 各工艺的优缺点对比

表 1.4-3 脱硫工艺优缺点对比一览表

工艺方法	优点	缺点
Claus+LT-Scot 工艺	<ol style="list-style-type: none"> 1、催化剂稳定； 2、装置适应性强； 3、操作条件简单； 4、脱硫率高达 99%以上。 	<ol style="list-style-type: none"> 1、费用偏高； 2、占地偏广。
氨法烟气脱硫技术工艺	<ol style="list-style-type: none"> 1、脱硫效率高，能满足任何当地的环保要求； 2、对烟气条件变化适应性强，对于厂址选择要求较低。 3、副产物为直径 0.2-0.6mm 的硫酸铵晶体，在某些地区可作肥料； 4、整个工艺系统不产生废水或者废渣； 5、对安全运行有高可靠性和适用性。 	工厂生产过程中储存的烟气具有酸性和腐蚀性，如果烟气泄露可能会造成腐蚀性酸雨，以及影响大气环境。另外管道运输也会造成腐蚀，会影响生产的正常运行。
双碱法烟气脱硫技术工艺	<ol style="list-style-type: none"> 1、脱硫效率高； 2、用 NaOH 脱硫设备均无腐蚀与堵塞现象，便于设备运行和保养； 3、减少了塔内的结垢，可以用高效的板式塔或填料塔代替目前使用的喷淋塔，降低了脱硫成本； 4、废渣生成脱硫副产物石膏可以有良好的经济效益； 5、运行费用相对比较低，操作方便，无二次污染； 	根据再生反应方程式，Na ₂ SO ₃ 氧化副产物 Na ₂ SO ₄ 较难再生，需不断补充 NaOH，碱消耗量太大，脱硫剂成本很高。
离子液脱硫工艺	<ol style="list-style-type: none"> 1、吸收剂可再生,循环使用； 2、吸收剂再生循环利用工艺简单； 3、副产物具有较高的回收价值和良好的市场前景,同时副产品回收利用的收益可冲抵部分运行费用； 4、脱硫效率高； 5、系统基本不产生二次污染。 	<ol style="list-style-type: none"> 1、装置材料耐腐蚀性要求高，造价昂贵； 2、烟气适用范围小； 3、能耗大，运行费用高。



1.4.5 工艺技术对比

表 1.4-4 脱硫工艺对比一览表

项目	双碱法	氨法	离子液吸收法	Claus+LT-Scot 法
脱硫率, %	≥90%	≥95%	≥98%	≥99.4%
高硫煤适应性	差	差	好	好
副产物	脱硫石膏	硫酸铵	高纯度 SO ₂ 或硫酸	少量含硫化合物以及 CO ₂ , N ₂
防腐	防腐要求相对较高	防腐要求高	防腐要求很高	防腐要求较高
三废排放	少量废水排出	大量废水排出	少量废水排出	无废水, 无废气, 催化剂定期更换
应用业绩	少量使用, 技术成熟	有业绩, 可进一步优化	目前十余套装置业绩, 可进一步优化	国内外都有使用, 技术成熟



1.4.6 工艺确定

通过从催化剂、反应条件以及各工艺优缺点对比，以及上表对比双碱法脱硫，氨法脱硫以及离子液脱硫的经济效益分析，Claus+LT-Scot 工艺法脱硫和双碱法脱硫更具有优势以及可行性，氨法脱硫工艺虽然操作条件简单，副产品也得到了很好的利用，但在尾气处理以及原料存储方面还不够成熟，对系统的安全要求非常高，可能会对环 境有一定危害，还有待进一步的优化。离子液吸收脱硫工艺在目前市场还不够成熟，工艺方面还有待探索研究。对比双碱法脱硫工艺，从脱硫的选择性，投资要求，能耗，环境影响以及未来发展前景等综合因素考虑，Claus+LT-Scot 工艺要优于双碱法脱硫，其市场也更为成熟，能够拓展的领域也更宽，综上，我们选择了 Claus+LT-Scot 工艺法作为脱硫的工艺路线。

由于低温 Scot 工艺由于使用了低温催化剂，加氢反应器的入口温度比传统 Scot 工艺降低了 60℃，并且取消了在线燃烧炉和废热锅炉的使用，利用蒸汽进行过程气的预热，减少了尾气流量，降低了溶液循环量，简化了工艺流程，提高了装置的稳定性和操作性，达到了节能降耗的目的。

而且低温 Scot 工艺的优化，可节约整个装置投资费用 7%，装置界区内操作费用每年可节约 20% 左右，总操作费用每年可节约 14%左右

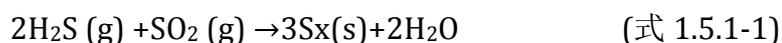
所以最终选择 Claus+低温 Scot (LT-Scot) 工艺法作为脱硫的工艺路线。

1.5 反应机理

1.5.1 Claus 反应机理

Claus 硫回收装置用来处理低温甲醇洗的酸性气体，使酸性气中的 H₂S 转变为单质硫。首先在燃烧炉内三分之一的 H₂S 与氧燃烧，生产 SO₂，然后剩余的 H₂S 与生成的 SO₂ 在催化剂的作用下，进行 Claus 反应生成硫磺。

其总反应如下：



根据产物元素 S 中的原子个数不同，总反应可用以下分反应描述：





由于酸气中除 H₂S 外，通常含有 CO₂、H₂O、烃类等化学反应十分复杂，伴有多种副反应发生。

一、Claus 制硫燃烧炉中反应原理：

由于 Claus 制硫燃烧炉温度在 1000℃ 以上，而硫单质主要以 S₂ 的形式存在。因此，反应中主要考虑生成 S₂ 的反应。

(1) 主反应：



(2) 副反应：



二、Claus 反应器中的反应原理：



三、液硫的脱气

液硫必须经过脱气以把其中的 H₂S 含量降到安全值（其最大重量含量为 50ppm）：





1.5.2 LT-Scot 反应机理

一. 催化加氢段

在加氢反应器中，通过装填钴钼催化剂，在 210-260℃ 反应温度及常压下将 Claus 尾气中的硫化物及硫单质进行加氢还原：



在 Claus 高温热反应段中生成的羰基硫在加氢还原反应器中被进一步水解到很低的水平：

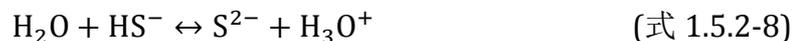
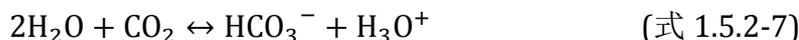
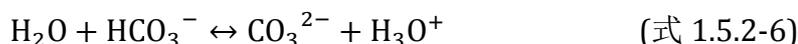
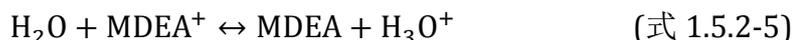


二. 急冷段

加氢还原反应器中出口气体温度很高，通过将其与水在急冷塔中直接接触进行降温，将气体温度降低到适合硫化氢吸收的温度。同时，大部分的水蒸汽在急冷塔中被冷凝。

三. 吸收段

由于急冷塔降温的气体进入低温 Scot 吸收塔，目前溶剂采用 MDEA(甲基二乙醇胺)将气体中的 H₂S 进行选择吸收，而气体中的绝大部分的二氧化碳(90%以上)不被溶剂吸收，随处理后的气体离开吸收塔



四. 再生段

MDEA 富液进入到再生段，通过提高温度将溶液中的 H₂S 和 CO₂ 解析出来。解析出来的气体作为脱碳单元的原料。



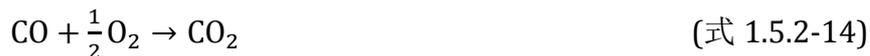


五. 尾气焚烧炉中发生的反应

主反应:



副反应:

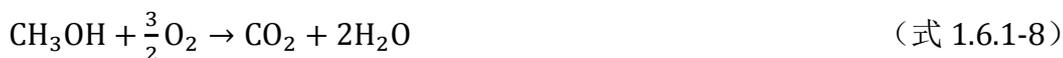


1.6 反应动力学方程

1.6.1 Claus 反应动力学方程

一. Claus 制硫燃烧炉反应动力学

1. 原料酸性气主要有硫化氢和二氧化碳混合而成, 与干燥的空气一同进入酸性气燃烧炉内燃烧, 发生以下化学反应式如下:





2. 根据文献所述, 动力学方程如下:

$$(1) r_{H_2S} = 4.3 \times 10^6 \exp\left(-\frac{26}{RT}\right) C_{H_2} C_{S_2} - 3.6 \times 10^8 \exp\left(-\frac{48}{RT}\right) C_{H_2S} \quad (\text{式 1.6.1-9})$$

$$(2) r_{H_2S} = 5.325 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{2.8 \times 10^5}{RT}\right) C_{H_2S} C_{SO_2}^{0.5} - 3.071 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{1.879 \times 10^5}{RT}\right) C_{H_2O} C_{S_2}^{0.75} \quad (\text{式 1.6.1-10})$$

$$(3) r_{H_2S} = 4.728 \times 10^8 \exp\left(-\frac{4.6 \times 10^4}{RT}\right) C_{H_2S} C_{O_2}^{1.5} \quad (\text{式 1.6.1-11})$$

$$(4) r_{CO_2} = 3.95 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{31220}{T}\right) C_{CO_2} C_{H_2}^{0.5} \quad (\text{式 1.6.1-12})$$

$$(5) r_{CO} = 1.59 \times 10^5 \exp\left(-\frac{13340}{T}\right) C_{CO} C_{H_2S}^{0.5} \quad (\text{式 1.6.1-13})$$

$$(6) r_{COS} = 3.181 \times 10^2 \exp\left(-\frac{5.58 \times 10^4}{RT}\right) C_{CO} C_{S_2} - 2.18 \times 10^6 \exp\left(-\frac{1.8 \times 10^5}{RT}\right) C_{COS} \quad (\text{式 1.6.1-14})$$

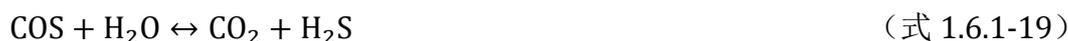
$$(7) r_{CO} = -2.239 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{1.67 \times 10^5}{RT}\right) C_{CO} C_{H_2O}^{0.5} C_{O_2}^{0.25} \quad (\text{式 1.6.1-15})$$

$$(8) r_{CO_2} = -5.021 \times 10^8 \exp\left(-\frac{1.67 \times 10^5}{RT}\right) C_{CO_2} \quad (\text{式 1.6.1-16})$$

$$(9) r_{CH_3OH} = -3.2 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{30}{RT}\right) C_{CH_3OH}^{0.25} C_{O_2}^{1.5} \quad (\text{式 1.6.1-17})$$

二. Claus 一二级反应器反应动力学

由于酸性气燃烧炉内为硫化氢的不完全燃烧, 所以过程气中氧气含量极低, 故在一、二级转化器内可以忽略硫化氢氧化反应的影响, 所以 Claus 一二级反应器内的主反应为:



1. H₂S 氧化反应动力学方程:



$$r_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{-k_{\text{H}_2\text{S}}(P_{\text{H}_2\text{S}}P_{\text{S}_6}^{0.25} - \frac{1}{K}P_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{S}_6}^{0.25})}{(1+K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (\text{式 1.6.1-21})$$

其中

$$k_{\text{H}_2\text{S}} = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) = 6.07 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{3.08 \times 10^4}{RT}\right) \quad (\text{式 1.6.1-22})$$

$$K = \sqrt{K_E} = \sqrt{9.502 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{1.11 \times 10^4}{T}\right)} \quad (\text{式 1.6.1-23})$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}_{oi}} \times \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) = 0.34 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{0}{RT}\right) \quad (\text{式 1.6.1-24})$$

2. COS 水解反应动力学方程:

$$r_{\text{COS}} = \frac{k_{\text{COS}}P_{\text{COS}}P_{\text{H}_2\text{O}}}{(1+K_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (\text{式 1.6.1-25})$$

其中

$$k_{\text{COS}} = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) = 2.02 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{2.53 \times 10^4}{RT}\right) \quad (\text{式 1.6.1-26})$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}_{oi}} \times \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) = 1.25 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{8.34 \times 10^4}{RT}\right) \quad (\text{式 1.6.1-27})$$

式中, $r_{\text{H}_2\text{S}}$ 、 r_{COS} 分别为硫化氢还原以及羟基硫水解的反应速率, $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot(\text{g}\cdot\text{cat})^{-1}$;

T 为反应温度, K; R 为通用气体常数, $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $P_{\text{H}_2\text{S}}$ 、 P_{SO_2} 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为 H_2S 、 SO_2 、 H_2O 的分压。

1.6.2 LT-Scot 反应动力学

一. 加氢反应器动力学方程

加氢反应器内主要为二氧化硫的还原反应、羰基硫的水解反应:



通过查阅文献, 加氢反应器内的反应, 采用张孔远等试验测定得出的动力学方程:

1. SO_2 的还原反应:

$$r_{\text{SO}_2} = k_0 \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_{\text{SO}_2}^a p_{\text{H}_2}^b = 0.026 \times \exp\left(-\frac{1175.8}{RT}\right) p_{\text{SO}_2}^{0.376} p_{\text{H}_2}^{0.596} \quad (\text{式 1.6.1-30})$$

式中, r_{SO_2} 为二氧化硫加氢还原反应的反应速率, $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot(\text{g}\cdot\text{cat})^{-1}$; T 为反应温度,

K; R 为通用气体常数, $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; P_{SO_2} 、 P_{H_2} 分别为二氧化硫、氢气分压; 活



化能 $E=1175.8 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$ 。

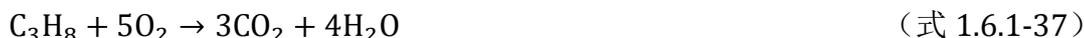
2. COS 的水解反应:

$$r_{\text{COS}} = k_0 \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_{\text{COS}}^a p_{\text{H}_2\text{O}}^b = 78.27 \times \exp\left(-\frac{9379}{RT}\right) p_{\text{COS}}^{1.134} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.125} \quad (\text{式 1.6.1-31})$$

式中, r_{COS} 为二氧化硫加氢还原反应的反应速率, $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot(\text{g}\cdot\text{cat})^{-1}$; T 为反应温度, K ; R 为通用气体常数, $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; P_{COS} 、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为羰基硫、水的分压; 活化能 $E=9379 \text{ kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$ 。

二. 尾气焚烧炉反应动力学方程

1. 尾气焚烧炉发生的化学反应如下:



2. 尾气焚烧炉的动力学方程如下:

$$r_{\text{H}_2\text{S}} = 4.728 \times 10^8 \exp\left(-\frac{4.6 \times 10^4}{RT}\right) C_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{O}_2}^{1.5} \quad (\text{式 1.6.1-38})$$

$$r_{\text{CO}} = -2.239 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{1.67 \times 10^5}{RT}\right) C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} C_{\text{O}_2}^{0.25} \quad (\text{式 1.6.1-39})$$

$$r_{\text{H}_2} = 1.08 \times 10^6 \exp\left(-\frac{30}{RT}\right) C_{\text{H}_2} C_{\text{O}_2} \quad (\text{式 1.6.1-40})$$

$$r_{\text{CH}_4} = -1.324 \times 10^8 \exp\left(-\frac{48.4}{RT}\right) C_{\text{CH}_4}^{-0.3} C_{\text{O}_2}^{1.3} \quad (\text{式 1.6.1-41})$$

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = -1.1 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{30}{RT}\right) C_{\text{C}_2\text{H}_6}^{0.1} C_{\text{O}_2}^{1.65} \quad (\text{式 1.6.1-42})$$



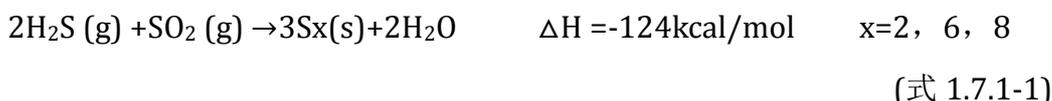
$$r_{C_3H_8} = -8.6 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{30}{RT}\right) C_{C_3H_8}^{0.1} C_{O_2}^{1.65} \quad (\text{式 1.6.1-43})$$

1.7 反应热力学方程

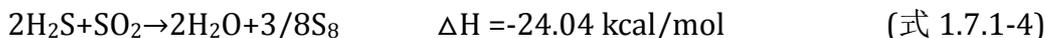
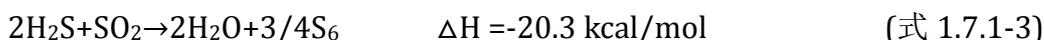
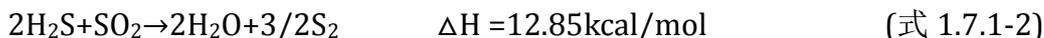
1.7.1 Claus 工艺反应热力学方程:

Claus 硫回收装置用来处理低温甲醇洗的酸性气体，使酸性气中的 H₂S 转变为单质硫。首先在燃烧炉内三分之一的 H₂S 与氧燃烧，生产 SO₂，然后剩余的 H₂S 与生成的 SO₂ 在催化剂的作用下，进行 Claus 反应生成硫磺。

1. 其总反应如下:

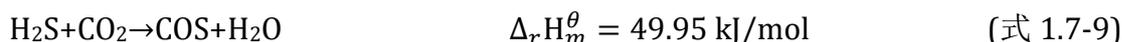
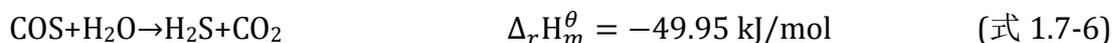
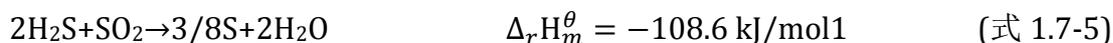


根据产物元素 S 中的原子个数不同，总反应可用以下分反应描述:



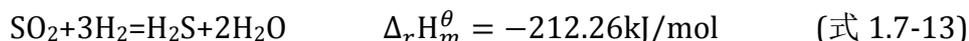
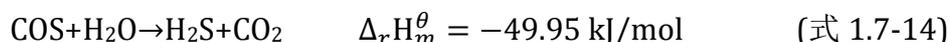
由于酸气中除 H₂S 外，通常含有 CO₂、H₂、烃类等化学反应十分复杂，伴有多种副反应发生。

2. Claus 段反应主要发生在 Claus 热转化炉内，涉及 H₂S 转化为 SO₂ 和硫磺生成反应。主要反应及反应热力学如下（反应温度为常温 298K）:



1.7.2 LT-Scot 工艺反应热力学方程

LT-Scot 段主要发生反应 SO₂ 的加氢还原及 COS 的水反应，其反应热力学方程如下:

1. SO₂ 加氢反应:2. COS 水解为 H₂S:

1.8 Claus 工艺的对比与选择

1.8.1 催化剂的对比

目前, 硫磺回收催化剂主要采用氧化铝催化剂。氧化铝催化剂具有性能良好, 价格便宜的特点。如下表所示, 在 Claus 反应阶段我们对现有常用的氧化铝基催化剂进行了比较, 并确定了 Claus 工段的硫磺回收催化剂以及保护催化剂。

表 1.8-1 Claus 工段催化剂对比及选择

	Al ₂ O ₃ 基硫磺回收催化剂			Claus 保护催化剂		
催化剂型号	LS-300	PSR-1	CT6-2B	CT6-4B	LS-971	PSR-41
催化剂组成	Al ₂ O ₃ : >93% Na ₂ O: <0.30% Fe ₂ O ₃ : <0.03% SiO ₂ : <0.30%	Al ₂ O ₃ : ≥ 93.5% Na ₂ O: ≤ 0.25% SiO ₂ : ≤ 0.27	Al ₂ O ₃ : 90.5% Na ₂ O: 0.25% Fe ₂ O ₃ : 0.01% 其他: 余量	γ-Al ₂ O ₃ 浸渍活性金属氧化物	Al ₂ O ₃ : >80% Na ₂ O: <0.02% 助剂: >5	Al ₂ O ₃ : >80% Na ₂ O: 0.15~0.35% 活性组分: >5%
外观	Φ 4~6mm 白色球形	Φ 4~6mm 白色球形	Φ 4~6mm 白色球形	Φ 4~6mm 红褐色球形	Φ 4~6mm 红褐色球形	Φ 3~5mm 或 Φ 4~6mm 红褐色球形
比表面/(m ² /g)	≥300	≥300	≥300	≥200	≥260	>260
孔容/(ml/g)	≥0.40	≥0.40	0.4	≥0.314	-	>0.30
堆密度/	0.65~0.75	0.65~	0.72	0.75~	0.75~	0.7~0.82

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/495232241003012010>