



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 974934

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 28.04.79 (21) 2762795/23-26

(23) Приоритет - (32) 02.05.78

(31) 7812899 (33) Франция

(51) М. Кл.³

C 01 B 17/04

Опубликовано 15.11.82, Бюллетень № 42

(53) УДК 661.

Дата опубликования описания 15.11.82

.217(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Ги Деграншан, Жорж Квасникоф и Клод Блан
(Франция)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Сосьете Пасьональ ЕЛФ Акитэн (Продуксьон)"
(Франция)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ

1

Изобретение относится к способам получения серы из двух кислых газов, один из которых содержит в основном сероводород, а другой - аммиак и сероводород или один аммиак.

На нефтеочистительных заводах обычно располагают двумя кислыми сероводородными газами, один из которых в основном содержит сероводород, несколько процентов углеводородов и не содержит аммиака, а второй не содержит углеводородов и наряду с H_2S содержит аммиак >2 об.%.
10

Так, кислый газ, включающий NH_3 , содержит 93 об.% H_2S , 2 об.% углеводородов и 5% воды, тогда как кислый аммиачный содержит 6 об.%; 30 об.% H_2S , 30 об.% NH_3 и 40 об.% H_2O , кислый аммиачный газ с содержанием NH_3 >2% не может быть обработан по традиционному способу Клауса без специальных предосторожностей, потому что в этом процессе необходимо поддерживать молярное соотношение $H_2S : SO_2$, близким к 2:1 в газах, выходящих со стадии термической
20

2

ческой реакции, приводя к таким условиям сжигания, что достигаемые температуры являются недостаточными для обеспечения соответствующей деструкции NH_3 , а известно, что наличие даже малых количеств несожженного аммиака в газах, выходящих с термической реакции приводит к неизбежному отложению солей аммония в некоторых частях установки, что может привести к закупорке коммуникаций.

Известен способ получения серы из кислых газов, содержащих сероводород и заметные количества аммиака, при котором подвергают кислый аммиачный газ операции по удалению аммиака, который в нем содержится, перед подачей указанного кислого газа в установку для осуществления способа Клауса. Сущность способа заключается в том, что сначала осуществляют смешивание аммиачного газа с кислым газом, не содержащим аммиак, предварительно в достаточной мере подогретым таким образом, чтобы смесь двух кислых газов имела темпера-

СПР-к

туру по крайней мере 70°C , в частности примерно 80°C , как указано в примерах, чтобы избежать появления твердых отложений солей аммония, указанную смесь инжектируют при этой температуре в горелку, расположенную на входе на стадию термической реакции установки Клауса, в указанную горелку, кроме того, подводят весь воздух, необходимый для окисления полного аммиака в азот и для осушения смешанного окисления сероводорода в сернистый ангидрид, чтобы получить молярное соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$, близкое к 2:1 в газах, выходящих со стадии термической реакции [1].

Недостаток этого способа заключается в том, что осуществляют смешение кислого аммиачного газа с кислым газом, не содержащим аммиак, перед стадией термической реакции. Кроме того, условия сжигания, связанные с необходимостью получить молярное соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$, близкое к 2:1 в газах, выходящих после сжигания являются такими, что достигаемая температура недостаточна для обеспечения удовлетворительного удаления аммиака, и необходимо заботиться о том, чтобы температура различных стенок установки при контакте с газом, полученным в результате сжигания, поддерживалась выше 150°C , чтобы избежать образования твердых отложений солей аммония из-за наличия несожженного аммиака в газах от сжигания.

Наиболее близким к предложенному по технической сущности и достигаемому результату является способ, заключающийся в том, что сжигание исходного газа осуществляют в две стадии: при $1350-1550^{\circ}\text{C}$ на первой и $1000-1500^{\circ}\text{C}$ на второй. Сущность способа заключается в том, что кислый аммиачный газ, смешанный с частью газа, не содержащего аммиак, инжектируют в горелку на входе в первую зону термической реакции, в указанную горелку, кроме того, подают все количество воздуха, необходимое для полного сжигания аммиака в азот и смешанного окисления сероводорода в сернистый ангидрид для получения молярного отношения $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$, равного 2:1 в газах, отходящих со стадии термической реакции, в то время как кислый газ, не содержащий аммиак, или его оставшуюся часть вводят во вторую зону термической реакции, размещенную после первой зоны. В этих условиях в результате окисления значительного количества сероводорода в сернистый ангидрид в

первой зоне термической реакции устанавливается повышенная температура, которая благоприятствует разложению аммиака. Добавление кислого газа, не содержащего аммиак, инжектированного во вторую зону термической реакции, позволяет тогда скорректировать величину молярного соотношения $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ так, чтобы оно было близким 2:1 в газах, отходящих со стадии термической реакции [2].

Недостаток известного способа вызван наличием квазипостоянных углеводородов в кислом газе, не содержащем аммиака. Углеводороды, имеющиеся в указанном кислом газе, инжектированном во вторую зону термической реакции, не находят кислорода, необходимого для их сжигания, и следовательно, они не удаляются, что влечет за собой закоксовывание катализаторов на стадии каталитической реакции с уменьшением активности указанных катализаторов и окрашиванием серного продукта.

Цель изобретения - обеспечение возможности перерабатывать кислые газы, содержащие углеводороды, без закоксовывания катализатора.

Поставленная цель достигается тем, что на первой стадии сжиганию подвергают аммиаксодержащий сероводородный газ с коэффициентом расхода воздуха $\alpha = 0,5-1$, а на второй - сжигают сероводородный газ с таким количеством воздуха, чтобы на выходе с термических стадий газ имел молярное соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2 = 2:1$.

Кроме того, при молярном соотношении H_2S , содержащегося в газе, подаваемом на вторую стадию сжигания к H_2S в газе, поступающем на первую стадию, равном или большем 2, воздух на первую стадию сжигания подают с коэффициентом расхода 0,7-1.

При молярном соотношении H_2S , содержащегося в газе, подаваемом на вторую стадию, к H_2S в газе, поступающем на первую стадию, меньшем 2, воздух на первую стадию подают с коэффициентом расхода 0,5-0,7, причем исходный газ и воздух предварительно нагревают до $150-250^{\circ}\text{C}$.

Предварительный нагрев газов осуществляют за счет косвенного теплообмена с паром, полученным на стадии сжигания.

Газы перед стадией охлаждения выдерживают при $1000-1500^{\circ}\text{C}$ 0,2-1,2 с.

Выбор вышеуказанных условий обусловлен тем, что при предлагаемых парамет-

рах содержание NH_3 в газе, выходящем из термического реактора, меньше 500 ррт., что исключает образование отложений аммонийных солей.

На чертеже представлена принципиальная схема установки для осуществления способа согласно изобретению.

Установка включает термический реактор 1, имеющий первую и вторую камеры 2 и 3 термической реакции соответственно и камеру 4 пребывания газов при повышенной температуре, указанные камеры из огнеупорного материала расположены последовательно и связаны каждая со следующей через промежуточные ячеистые перегородки 5 и 6 из огнеупорного материала. Первая камера термической реакции оборудована аксиальной горелкой 7, снабженной патрубком 8 для подачи первого кислого газа, т.е. аммиачного кислого газа, и патрубком 9 для подачи воздуха. Вторая камера термической реакции снабжена радиальной горелкой 10, входящей в указанную камеру вблизи ячеистой перегородки 5, снабженной патрубком 11, подающим второй кислый газ, т.е. кислый газ, не содержащий аммиак, и патрубком 12, подающим воздух. Выход из термического реактора, т.е. выход из последней камеры термической реакции указанного реактора, связан трубопроводом 13 с термическим котлом-утилизатором 14, работающим путем непрямого теплообмена и производящим пар из воды, вводимой по трубопроводу 15, пар отводят по трубопроводу 16. На выходе из котла-утилизатора расположен конденсатор 17 для отделения серы, указанный конденсатор оборудован патрубком 18 для удаления жидкой серы. Выход из конденсатора связан с входом на стадию каталитической реакции 19. Последняя обычно состоит из двух или трех каталитических камер, расположенных в виде батареи, каждой из них предшествует подогреватель для обрабатываемой газовой смеси, а за каждой из них имеется конденсатор для отделения серы. Конденсатор 20, следующий за последней каталитической камерой, имеет патрубок 21 для отвода жидкой серы. Вслед за конденсатором помещается дожигатель 22, который связан с вытяжной трубой 23. Для поддержания температуры в первой камере термической реакции на желаемом уровне, влияя на соотношение расходов кислого аммиачного газа и воздуха, вводимого в первую камеру термической реакции через горелку 7, а с дру-

гой стороны, для поддержания величины молярного соотношения $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$, равной или близкой к 2:1, на входе в каталитическую стадию, влияя на соотношение расходов кислого газа, не содержащего аммиак, и воздуха, вводимого во вторую камеру термической реакции через горелку 10, используются известные на данном уровне техники средства контроля и регулирования (на чертеже не показаны).

Способ осуществляют следующим образом.

Кислый аммиачный газ подают в горелку 7 по патрубку 8, в то время как соответствующее количество воздуха подают по патрубку 9. Подготовленную таким образом сжигаемую смесь сжигают и получение от сжигания кислого аммиачного газа газы в течение 0,2-1,2 с находятся в камере термической реакции 2 (первой камере) перед поступлением в камеру термической реакции 3 (вторую камеру) через ячеистую перегородку 5. Температуру в камере 2 термической реакции регулируют на уровне величины, выбранной между 1350-1550°C, влияя на соотношение расходов кислого аммиачного газа и воздуха, подаваемых в эту камеру. Кислый аммиачный газ и соответствующий ему воздух могут быть инжектированы в камеру 2 термической реакции или без предварительного подогрева, или после предварительного подогрева до 150-250°C. Кислый газ, не содержащий аммиак, подают в горелку 10 по патрубку 11, тогда как требуемое количество воздуха, соответствующее получению молярного соотношения $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$, близкого к 2:1 в газах сжигания на выходе на стадию каталитической реакции, подают по патрубку 12 в кольцевое пространство камеры 3. Полученную таким образом горючую смесь сжигают и газы от сжигания кислого газа, не содержащего аммиак, смешиваются в камере термической реакции 3 (второй камере термической реакции) с газами сжигания, выходящими из камеры 2, время пребывания в камере 3 полученной таким образом смеси газов от сжигания 0,2-1,2 с. Указанная смесь проходит через ячеистую перегородку 6, что улучшает качество этой смеси, она находится еще 0,2-1,2 с в камере 4 пребывания при повышенной температуре, в которой температура все еще выше 1000°C. Реакционную смесь, выходящую из термического реактора, подвергают первому охлаждению в термич-

ческом котле-утилизаторе 14, потом сильнее охлаждают в конденсаторе 17, где конденсируется часть серы, содержащейся в указанной реакционной смеси, сера может быть отведена по патрубку 18. Реакционную смесь, выходящую из конденсатора 17, потом направляют после предварительного подогрева на стадию каталитического превращения для превращения в серу тех количеств сероводорода и сернистого ангидрида, которые еще в ней содержатся. На выходе со стадии каталитического превращения газовая смесь поступает в конденсатор 20 для отделения серы, потом в дожигатель 22 для превращения в сернистый ангидрид последних следов сернистых соединений перед сбросом в атмосферу через вытяжную трубу 23. Молярное соотношение $H_2S : SO_2$ на входе на стадию каталитического превращения поддерживается примерно равным 2:1 или близким к этой величине, влияя на соотношение расходов кислого газа, не содержащего аммиака, и воздуха, вводимых в камеру термической реакции 3.

В камере термической реакции 2 (первой камере термической реакции) сжигание кислого аммиачного газа осуществляется в восстановительных условиях (таких, чтобы молярное соотношение $H_2S : SO_2$ в газах, выходящих из этой камеры, было ниже или равно 2), чтобы свести к минимуму или даже избежать образования NO , и кроме того, рабочая температура, установившаяся в этой камере ($1350-1550^\circ C$) приводит к высокой скорости разложения аммиака. Радиальная или тангенциальная горелка, находящаяся в камере термической реакции 3 (второй камере термической реакции) снабжается кислым газом, не содержащим аммиака, указанный газ обычно является кислым газом с высоким содержанием сероводорода, а расход воздуха такой, чтобы молярное соотношение $H_2S : SO_2$ в отходящих газах после сжигания, поступающих на вход стадии каталитической реакции, было близким к 2:1. Углеводороды, имеющиеся в кислом газе, не содержащем аммиака, сгорают в камере 3 термической реакции в результате наличия кислорода и высоких температур, развивающихся в этой камере. Следы несгоревшего аммиака в газах, выходящих из камеры термической реакции 2 (время пребывания 0,2-1,2 с), проходят в камере 3 термической реакции в условиях, благоприятствующих их разложению. Сле-

довательно, улучшается удаление газа. Кроме этого, следы NO , могущего образоваться в камере термической реакции 2, удаляются в сильно восстановительных условиях при повышенной температуре, которые создаются в камере термической реакции 3. Проход отходящих газов от сжигания двух кислых газов, аммиачного и не содержащего аммиака, через камеру 4 пребывания при повышенной температуре перед их охлаждением в котле-утилизаторе позволяет еще улучшить смесь указанных отходящих газов и разложить последние следы аммиака и NO , которые могут еще содержаться в ней. На выходе со стадии термической реакции, осуществляемой в соответствии с изобретением, выходящие после сжигания газы не содержат больше мешающих количеств аммиака, NO и SO_3 .

Пример 1. Проводят опыты по получению серы из двух кислых газов, один из которых является аммиачным и содержит, об.%, аммиак 30, сероводород 30 и вода 40, а второй газ не содержит аммиака и содержит, об.%, сероводород 92, углеводороды 2,5 и вода 5,5.

Работают на установке, аналогичной описанной, используя термический реактор, содержащий две камеры термической реакции и камеру пребывания газа при повышенной температуре.

Кислый аммиачный газ и воздух для сжигания подают в горелку первой камеры термической реакции без предварительного подогрева и с молярными расходами, соответственно равными 20 и 51,4 моль/ч, количество использованного воздуха соответствует величине, равной 0,8. Температура в первой камере термической реакции устанавливается примерно равной $1450^\circ C$.

Кислый газ, не содержащий аммиака, и соответствующий воздух для его сжигания подают в горелку второй камеры термической реакции с молярными расходами, соответственно равными 33 и 57,3 моль/ч, что приводит к величине, близкой к 2:1, для молярного соотношения $H_2S : SO_2$ на входе в зону каталитической реакции. Температура во второй камере термической реакции примерно равна $1230^\circ C$.

Газовые потоки после сжигания кислого газа, не содержащего кислород, объединенные с отходящими газами после сжигания кислого аммиачного газа, затем проходят зону пребывания газа (третья камера) при $1230^\circ C$, перед тем как их направляют в котел-утилизатор. Время

пребывания газов сжигания в каждой из камер термической реакции примерно равно 0,5 с.

Содержание аммиака NO и углеводородов, выраженное в объемах на миллион

(сокращенно оmd) в отходящих газах из каждой камеры (первой и второй) термической реакции и камеры (третьей) пребывания газа приведены в таблице.

Ингредиенты	Содержание в камерах		
	первой	второй	третьей
NH_3	400	68	45
NO	83	12	6
Углеводороды	Нет	Не определено	Не определено

В газах, выходящих из первой камеры термической реакции, отмечается наличие негоревшего аммиака, а также незначительные количества NO , которая образовалась несмотря на субстехиометрические условия горения, существующие в этой камере.

В газах, выходящих из второй камеры термической реакции, отмечают только наличие очень малых количеств (примерно 68 оmd) негоревшего аммиака и следы (примерно 12 оmd) NO . Анализ отходящих газов из камер пребывания показывает, что восстановление NO еще продолжается в этой последней камере (примерно 6 оmd NO в отходящих газах).

После 700 ч работы не наблюдается никаких отложений на стенках частей установки при контакте с газами, проходящими после термического реактора.

Пример 2. Работают на установке, как в примере 1, проводят опыты по получению серы из двух кислых газов, один из которых является аммиачным и содержит, об.%, аммиак 30, сероводорода 30 и вода 40, а другой не содержит аммиака и содержит, об.%, сероводород 92, углеводороды 2,5 и вода 5,5.

Кислый аммиачный газ и воздух его сжигания, предварительно подогретые до 210°C , подают в горелку первой камеры термической реакции с поллярными расходами, соответственно равными 29 и 56,7 моль/ч, количество использованного воздуха равно 0,5. Температура в первой камере термической реакции устанавливается равной 1360°C .

Кислый газ, не содержащий аммиак, и воздух для его сжигания подают в горелку второй камеры термической реакции с молярными расходами, соответственно

равными 16,5 и 49,5 моль/ч, чтобы получить молярное соотношение в газах на входе в зону каталитической реакции, близкое к 2:1. Температура во второй камере термической реакции равна $\approx 1400^\circ\text{C}$.

Газы, выходящие после сжигания кислого газа, не содержащего аммиака, объединенные с газами, отходящими после сжигания кислого аммиачного газа, затем проходят зону пребывания газа при температуре $\approx 1400^\circ\text{C}$ перед тем, как их направляют в котел-утилизатор.

Время пребывания газа в каждой из камер термической реакции и камере пребывания газа примерно 0,5 с.

Анализ газов, выходящих из камер пребывания, не показывает наличия какого-либо свободного количества аммиака, NO и SO_2 . Кроме того, не наблюдается отложения сажи на катализаторах в зоне каталитической реакции.

Формула изобретения

1. Способ получения серы из двух сероводородных газовых потоков, один из которых содержит сероводород и аммиак, а другой — только сероводород, включающий термическое сжигание исходного газа в две стадии при $1350-1550^\circ\text{C}$ на первой и $1000-1500^\circ\text{C}$ на второй, последующее охлаждение продуктов сжигания и переработку их на каталитических ступенях, отличающийся тем, что, с целью обеспечения возможности переработки углеводородсодержащих газов и предотвращения закоксовывания катализатора, на первой стадии сжиганию подвергают аммиаксодержащий сероводород-

ный газ с коэффициентом расхода воздуха $\alpha = 0,5-1$, а на второй стадии сжигают сероводородный газ с таким количеством воздуха, чтобы на выходе с термических стадий газ имел молярное отношение $H_2S : SO_2 = 2:1$.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что при молярном соотношении H_2S , содержащегося в газе, подаваемом на вторую стадию сжигания, к H_2S в газе, поступающем на первую стадию, равным или большим 2, воздух на первую стадию сжигания подают с коэффициентом расхода 0,7-1.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что при молярном соотношении H_2S , содержащегося в газе, подаваемом на вторую стадию, к H_2S в газе, поступающем на первую стадию, меньшем 2, воздух на первую стадию подают с

коэффициентом расхода 0,5-0,7, причем исходный газ и воздух предварительно нагревают до $150-250^\circ C$.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что предварительный нагрев газов осуществляют за счет косвенного теплообмена с паром, полученным на стадии охлаждения газов, выходящих со стадии сжигания.

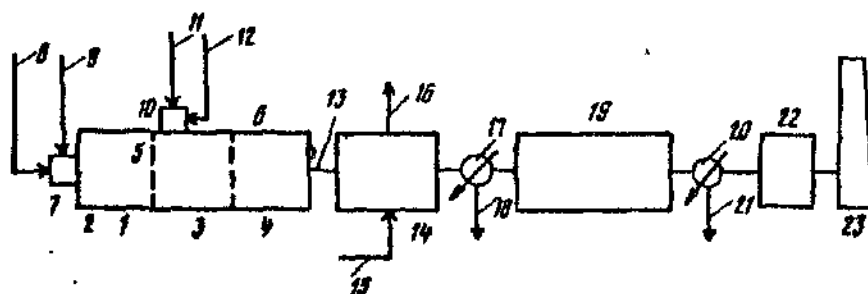
5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что газы перед стадией охлаждения выдерживают при $1000-1500^\circ C$ 0,2-1,2 с.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Франции № 2247421, кл. С 01 В 17/04, 1974.

2. Патент США № 3970743, кл. С 01 В 17/04, 1976.



Составитель Л. Темирова

Редактор К. Волошук

Техред М. Тепер

Корректор В. Бутяга

Заказ 8745/80

Тираж 509

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4