

Изобретение относится к способу получения серы на комплексе по производству серы из содержащего сероводород кислого газа, причем вышеуказанный комплекс включает установку для получения серы, установку для окисления и гидролиза и очистную установку.

Получение серы из сероводородсодержащего кислого газа обычно осуществляют на серной установке, т.е. на установке, в которую подают вышеуказанный кислый газ, а также регулируемое количество газа, содержащего свободный кислород, осуществляют мягкое окисление сероводорода кислородом газа, в котором содержится свободный кислород, и удаляют из установки остаточный газ, содержащий водяной пар и, в общем количестве от 0,2 до 6% об. серосодержащие соединения, включающие H_2S , SO_2 и парообразную и/или пузырчатую серу. На большинстве таких установок образующиеся после мягкого окисления сероводорода газообразные эфлюенты, содержащие H_2S и SO_2 и, возможно, элементарную серу, направляют после отделения из них серы путем конденсаций, на контактирование с катализатором Клауса, находящимся в одной или нескольких зонах каталитического окисления, осуществляемого при температурах выше точки росы серы, содержащейся в эфлюенте, с получением нового количества серы в результате реакции между H_2S и SO_2 , причем полученная сера отделяется путем конденсации.

Часто серосодержащие соединения, присутствующие в остаточном газе, выходящем из серной установки, содержат кроме H_2S и SO_2 , по крайней мере одно из соединений COS и CS_2 . Эти соединения COS и CS_2 могут находиться в первоначальной загрузке кислого газа, подаваемого на серную установку и/или образовываться в процессе окисления сероводорода до серы ввиду присутствия CO_2 и/или углеводородов в кислом газе.

Выходящий остаточный газ, обычно обрабатывают до максимального снижения общего содержания в нем серосодержащих соединений, чтобы его можно было выбросить в атмосферу после сжигания, соблюдая законодательные нормы по загрязняющим веществам и одновременно рекуперировать серосодержащие соединения в форме, способствующей повышению выхода утилизируемых продуктов, получаемых из обработанного газа на установке для получения серы.

Согласно многим способам, разработанным для обработки остаточного газа серной установки вышеуказанный остаточный газ при температуре ниже $160^\circ C$, подают на очистную установку, где присутствующие в остаточном газе H_2S и SO_2 реагируют между собой с получением серы, причем вышеуказанная реакция осуществляется при температуре ниже точки росы образующейся серы и на выходе получают остаточный очищенный газ, который выбрасывают в атмосферу, после того, как его подвергли сжиганию.

Однако такие способы очистки практически не удаляют органические соединения серы COS и CS_2 и продолжают полностью или частично находиться в очищенном остаточном газе, направляемом на сжигание, что приводит к немалым потерям серы, в результате чего выход серы на комплексе, включающем установку по производству серы и очистную установку, ограничивается величинами - около 99%, причем потери серы при сжигании соединений COS и CS_2 , составляющие часть выхода серы всего комплекса могут изменяться в пределах 0,1 - 1%.

Кроме того, так как очистная установка содержит обычно катализатор реакции Клауса:

$2 H_2S + SO_2 \xrightarrow{3/nSn} 2 H_2O$, которая не позволяет удалять целиком H_2S и SO_2 , реагирующие при контакте с вышеуказанным катализатором, то в остаточном очищенном инертном газе, направляющемся на сжигание, находится также некоторое количество H_2S и SO_2 , получающееся в результате этой неполной каталитической реакции.

Отсюда следует, что любой избыток того или другого из этих двух реагентов по отношению к стехиометрии реакций Клауса будет находиться в очищенном остаточном газе, образующем газообразный эфлюент очистного устройства. Практически, избыток H_2S и SO_2 может возникнуть вследствие неудовлетворительного регулирования на установке по производству серы, которая должна поддерживать стехиометрическое молярное соотношение $H_2S : SO_2 - 2 : 1$, в газовом эфлюенте, выходящем из установки по производству серы и направляемом на очистную установку. Так, регулирование установки по производству серы реализуется чаще всего путем измерения, обычно непрерывного, количеств H_2S и SO_2 в газовом эфлюенте на выходе из серной установки с использованием результатов этого измерения для установления соответствующего расхода газа, содержащего свободный кислород, который вводят в головную часть серной установки для проведения мягкого окисления сероводорода кислого газа до серы. В нескольких зонах, из которых по крайней мере две являются зонами реакции, точка замера количества H_2S и SO_2 отделено от места введения газа, содержащего свободный кислород, в установку по производству серы, и тем самым время ответа в процессе регулирования, т.е. время от момента замера до момента регулирования соответствующим расходом, может составлять несколько десятков секунд, что ведет к неудовлетворительному регулированию, выражающемуся в том, что молярное соотношение H_2S , SO_2 будет отличаться от 2 : 1 на выходе из установки по производству серы.

В системах, объединяющих очистную установку и установку по производству серы, потери H_2S и SO_2 на выходе из очистной установки, связанные с неудовлетворительным регулированием установки по производству серы могут составить 0,1 - 0,3 пунктов от к.п.д. системы за более или менее длительный период.

Таким образом, в остаточном газе, выходящем из очистной установки описанного выше комплекса по производству серы, содержатся в некоторой остаточной концентрации серосодержащие соединения: H_2S , SO_2 , COS , CS_2 , которые затем сжигают до O_2 и выбрасывают в атмосферу. Эти остаточные нерекуперируемые серосодержащие соединения, выходящие из очистной установки, составляют так называемые потери в сере вышеуказанного комплекса, при этом эти потери разделяются, как указано выше, на:

- потери в виде COS и CS_2
- потери в виде H_2S и SO_2 , вызванные тем, что выход реакции Клауса на очистной установке не

составляет 100%, и

- потери в виде H_2S или SO_2 , связанные с несовершенством регулирования на серной установке и поэтому молярное соотношение $H_2S : SO_2$ на выходе из нее или, что то же самое, на входе в очистную установку, не равно постоянно 2.

В патенте Франции №2368439, кл. C01B17/04, опубл. 1977 - прототип, описан способ получения серы из кислого газа, содержащего H_2S , включающий стадию мягкого окисления H_2S с помощью воздуха, с получением серы и остаточного газа, содержащего пары воды и соединения серы (0,2 - 6 об.%), представляющие собой H_2S , SO_2 и по крайней мере одно из соединений COS и CS_2 , стадию окисления и гидролиза остаточного газа при контакте с катализатором гидролиза соединений COS и CS_2 , охлаждение остаточного гидролизованного газа, содержащего H_2S и SO_2 в качестве единственных соединений серы, и стадию очистки гидролизованного газа при реакции образования серы между H_2S и SO_2 .

В настоящее время найдено усовершенствование вышеуказанного способа, которое позволяет улучшить качество регулирования молярного соотношения $H_2S - SO_2$ в остаточном газе, входящем в очистную установку, и как правило, ограничить или снизить содержание H_2S и SO_2 в вышеуказанное остаточном газе, и как следствие снизить содержание H_2S и SO_2 в остаточном очищенном газе, выходящем из очистной установки, и следовательно, увеличить выход серы в комплексе по производству серы.

Согласно изобретению предлагается способ получения серы из кислого газа, содержащего H_2S , включающий стадию мягкого окисления H_2S с помощью воздуха, с получением серы и остаточного газа, содержащего пары воды и соединения серы (0,2 - 6 об.%), представляющие собой H_2S , SO_2 и по крайней мере одно из соединений COS и CS_2 , стадию окисления и гидролиза соединений COS и CS_2 , охлаждение остаточного гидролизованного газа, содержащего H_2S и SO_2 в качестве единственных соединений серы и стадию очистки гидролизованного охлажденного газа при осуществлении реакции образования серы между H_2S и SO_2 , отличающийся тем, что поддерживают величину молярного отношения $H_2S : SO_2$ в остаточном газе, подаваемом на стадию окисления и гидролиза, равную или больше 2 : 1, осуществляя мягкое окисление H_2S в кислом газе воздухом, поддерживая постоянный расход кислого газа и измеряя расход воздуха, и проводят стадию окисления и гидролиза остаточного газа в присутствии газового потока, содержащего свободный кислород, вводимый, в остаточный газ с перемещенным расходом, регулируемым в зависимости от величины, представляющей собой коррекцию подачи для возвращения к значению 2 : 1 мгновенного молярного отношения $H_2S : SO_2$ в охлажденном гидролизованном газе, подаваемом на стадию очистки, указанную величину получают из значения указанного мгновенного молярного отношения, рассчитываемого с использованием молярных концентраций H_2S и SO_2 в указанном гидролизованном газе, определяемых путем анализа этого газа.

Предпочтительно, температура осуществления реакций окисления сероводорода и гидролиза соединений COS и CS_2 в установке для окисления и гидролиза составляет 180 - 700°C, причем вышеуказанная температура предпочтительно выбирается в интервале 250 - 400°C.

Установка для окисления и гидролиза может содержать два типа катализаторов, а именно, катализатор окисления H_2S кислородом и катализатор гидролиза соединений COS и CS_2 в H_2S , которые можно использовать в виде смеси или в форме отдельных слоев. Предпочтительно, используют единственный катализатор, выбираемый среди катализаторов, которые способны одновременно осуществлять обе вышеуказанные реакции.

В частности, можно использовать катализатор на основе гидроксида алюминия, т.е. образованные материалом, включающим, по весу, по крайней мере 50% и предпочтительно по крайней мере 90% активированных оксидов алюминия, выбираемых среди активированных оксидов алюминия, используемых для осуществления реакции Клауса между H_2S и SO_2 , дающей серу. Можно еще использовать катализаторы, получающиеся в результате ассоциации по крайней мере одного соединения металла, выбираемого среди железа, никеля, кобальта, меди, цинка, хрома и молибдена с носителем из оксида алюминия и/или диоксида кремния, таких, как описан особенно в п. Франции №2327960, кл. C01B17/04, 1978г. Пригодны еще катализаторы на основе оксида алюминия, которые получают в результате ассоциации по крайней мере одного соединения металла, выбираемого из Fe, Cu, Cd, Zn, Cr, Mo, W, V, Co, Ni, Bi, и в случае необходимости по крайней мере одного соединения благородного металла, такого, как палладий, иридий и Rh с носителем, состоящим из активированного, термически стабилизированного оксида алюминия, особенно с незначительным количеством по крайней мере одного редкоземельного оксида, которые описаны в патенте Франции №2540092, кл. C01B17/04, 1984.

Для окисления и гидролиза также можно применять катализаторы, подобные таковым, которые получают в результате ассоциации по крайней мере одного соединения металла, выбираемого среди Fe, Cu, Cd, Zn, Cr, Mo, W, V, Co, Ni, Bi, и в случае необходимости, по крайней мере одного соединения благородного металла, такого, как Pt, Pd, Ir, Rh с носителем из диоксида кремния и/или оксида титана и которые имеются в описании к патенту Франции №2511663, кл. C01B7/04, 1983.

Катализаторы на основе диоксида алюминия предпочтительно имеют удельные поверхности, измеренные методом адсорбции азота, так называемым методом БЭТ, достигающие до 5 - 400 м²/г, и предпочтительно 40 - 250 м²/г.

Также пригодны в качестве катализаторов окисления и гидролиза катализаторы, содержащие оксид титана, и в особенности катализаторы, состоящие из оксида титана, или катализаторы, включающие смесь оксида титана с сульфатом щелочноземельного металла, выбираемого среди кальция, стронция, бария и магния, или еще катализаторы на основе оксида титана и носителя, такого, как диоксид кремния, оксид алюминия или цеолиты. В катализаторах на основе оксида титана и сульфата щелочноземельного металла, соотношение весовой доли оксида титана, выраженной в TiO_2 , к весовой доле сульфата щелочноземельного металла, в прокаленном катализаторе, может составлять величины от 99 : 1 до 60 : 40 и предпочтительно составляет 99 : 1 и 80 : 20. Катализаторы окисления и гидролиза на основе оксида титана предпочтительно имеют удельные поверхности, измеренные по методу БЭТ, составляющие 5 -

400м²/г и предпочтительно 10 - 250м²/г. Катализаторы, включающие диоксид титана, могут быть получены, как описано, например, в патенте Франции №2481145, кл. B01J37/04, 1981. Для получения катализаторов, включающих оксид титана и сульфат щелочноземельного металла, можно прибегать к тому или другому способу получения, указанным в патенте EP №0060741, кл. C01B17/50, 1982.

Остаточный газ, исходящий из установки для получения серы, и газовый поток, содержащий свободный кислород, которые вводятся в установку для окисления и гидролиза, могут вводиться раздельно в вышеуказанную установку. Однако, предпочитают реализовать с самого начала смесь вышеуказанных газов, затем вводить вышеуказанную смесь в установку для окисления и гидролиза.

Время пребывания реакционной смеси, включающей остаточный газ, исходящий из установки для получения серы, и газовый поток, содержащий свободный кислород, в контакте с катализатором, находящимся в установке для окисления и гидролиза, может достигать до 0,5 - 10 секунд и в особенности 1 - 6 секунд, причем эти величины даны при нормальных условиях давления и температуры.

Для доведения остаточного газа, исходящего из установки для окисления и гидролиза, до температуры, необходимой для его прохождения через очистную установку, предпочтительно можно оперировать косвенным теплообменом с флюидом, имеющим соответствующую температуру.

Как показано выше, в способе согласно изобретению молярное соотношение H₂S : SO₂ в остаточном газе, исходящем из установки для получения серы и подаваемом в установку для окисления и гидролиза, поддерживают при величине, равной или выше 2 : 1, причем указанная величина может выбираться тем более большой, чем более незначительно содержание сероводорода в остаточном газе, исходящем из установки для получения серы, и во время окисления H₂S в установке для окисления и гидролиза не приводит к повышению температуры, способной испортить содержащийся в вышеуказанной установке катализатор.

Поддержание молярного соотношения H₂S : SO₂ при значении, равном или выше 2 : 1, в остаточном газе, исходящем из установки для получения серы и подаваемом в установку для окисления и гидролиза, может быть реализовано за счет использования различных методов регулирования, известных для поддержания молярного соотношения H₂S : SO₂ при заданном значении в остаточном газе установки для получения серы путем изменения соотношения расхода кислого газа и газа, содержащего свободный кислород, вводимых в установку по производству серы, причем вышеуказанное изменение предпочтительно осуществляется путем поддержания постоянным расхода кислого газа, вводимого в установку для получения серы, и изменяя расход газа, содержащего свободный кислород.

В большинстве этих способов регулирования осуществляют анализ образца остаточного газа для определения молярного содержания H₂S и SO₂ и на основании этих величин получают величину, показывающую мгновенное значение молярного соотношения H₂S : SO₂ в остаточном газе, затем рассчитывают характерную величину поправочного расхода газа, содержащего свободный кислород для того, чтобы можно было довести мгновенное значение молярного соотношения H₂S : SO₂ до заданного значения, таким образом, полученную величину используют для регулировки расхода газа, содержащего свободный кислород, подаваемого на установку для получения серы, причем регулирование осуществляют либо на общем расходе газа, содержащего свободный кислород, либо только на дополнительном незначительном расходе, который добавляется к основному расходу пропорционально количеству сероводорода, присутствующего в кислом газе. Метод анализа образца остаточного газа, осуществляемый в этих способах регулирования может представлять собой, например хроматографический метод анализа в газовой фазе (Патент Франции №2118365, кл. C01B17/00, 1970), метод анализа по ультрафиолетовой абсорбции "The Oil and Gas Journal", 10.08.70, с.155 - 157) или еще метод анализа интерференционной спектрометрией (Патент Франции №2420754, G01N27/46, 1980).

Указанный выше способ регулирования используют для изменения расхода газового потока, содержащего свободный кислород, подаваемого на установку для окисления и гидролиза и для поддержания молярного соотношения H₂S : SO₂ при значении в основном равном 2 : 1 в остаточном газе, причем соответствующее доведение расхода газового потока осуществляют на общем расходе вышеуказанного потока.

Качество регулирования расхода газового потока, содержащего свободный кислород и вводимого в установку для окисления и гидролиза, практически безукоризненное, так как, с одной стороны, время ответа комплекса составляет только несколько секунд, и, с другой стороны, расход вышеуказанного регулируемого газового потока незначителен и, следовательно, может прекрасно регулироваться.

Содержащий свободный кислород газ, который вводят в установку для получения серы с целью осуществления мягкого окисления сероводорода из кислого газа, а также газовый поток, содержащий свободный кислород, который инжектируют в установку для окисления и гидролиза, обычно представляют собой воздух, хотя можно применять чистый кислород или воздух, обогащенный кислородом, или смеси, в изменяемых пропорциях, кислорода и одного или нескольких инертных газов, других, чем азот.

В способе согласно изобретению, под установкой для производства серы понимают любое устройство, в которое подают кислый газ, содержащий сероводород, а также контролируемое количество газа, содержащего свободный кислород, и осуществляют мягкое окисление сероводорода кислородом газа, содержащего свободный кислород, с получением серы, а на выходе из которого удаляют остаточный газ, имеющий указанные выше характеристики. В частности, установка для получения серы может быть установкой для получения серы Клауса, в которой осуществляют сжигание части сероводорода кислого газа в зоне сжигания, функционирующей при повышенной температуре, для получения газового эфлюента, содержащего H₂S и SO₂, возможно, элементарную серу, который после отделения серы, если она содержится, путем конденсаций, вводят в контакт с катализатором Клауса, размещенным в одной или нескольких зонах каталитического окисления, работая при температурах выше точки росы серы, содержащейся в эфлюенте, для получения нового количества серы путем реакции между сероводородом и SO₂, причем вышеуказанную серу отделяют путем конденсации после каждой каталитической стадии.

В установке Клауса, частичное старение сероводорода с получением эфлюента, содержащего H_2S и SO_2 , реализуется при температурах 900 - 1600°C, а реакция между H_2S и SO_2 при контакте с катализатором Клауса, работая при температуре выше точки росы серы, содержащейся в реакционной среде, осуществляют при температурах 180 - 450°C по крайней мере в одной каталитической зоне, предпочтительно, в нескольких каталитических зонах, расположенных последовательно. В последнем случае, температура работы различных каталитических зон возрастает от одной каталитической зоны к другой. После каждой из реакционных фаз, полученную серу, содержащуюся в реакционной среде, отделяют путем конденсации и полученную реакционную среду, по существу освобожденную от серы, нагревают до температуры, выбранной для следующей стадии реакции. Температура остаточного газа, выходящего из серной установки, соответствует в основном температуре, до которой реакционная среда, полученная в процессе последней стадии реакций в установке для получения серы, была охлаждена для конденсации серы, причем вышеуказанная температура обычно составляет 120 - 160°C.

Очистная установка, в которой обрабатывают остаточный окисленный и гидролизированный газ, может состоять из любого устройства, позволяющего получать серу путем реакции между H_2S и SO_2 и также получать остаточный очищенный газ, по существу лишенный серосодержащих соединений, таких, как SO_2 и H_2S . Очистная установка может быть, в частности установкой, в которой реакция получения серы из H_2S и SO_2 осуществляется при контакте с катализатором Клауса при температурах выше точки росы образующейся серы или, напротив, при температурах ниже вышеуказанной точки росы, или же сначала при температурах выше точки росы образующейся серы, затем при температурах ниже точки росы образующейся серы.

В частности, можно прибегать к очистной каталитической установке, в которой остаточный гидролизированный газ, имеющий температуру ниже 160°C, вводят в контакт с катализатором Клауса для получения серы по реакции между H_2S и SO_2 , реализуя вышеуказанный контакт при температуре ниже точки росы образующейся серы, например, при 100 - 180°C, для того чтобы эта сера откладывалась на катализаторе, причем насыщенный серой катализатор периодически подвергают регенерации путем продувки неокисляющим газом при 200 - 50°C для испарения серы, затем охлаждению с помощью инертного газа с температурой 160°C до температуры, требуемой для нового введения в контакт с остаточным газом. Примеры очистных каталитических установок, функционирующих как указано выше, в частности, описаны в описанных к патентам Франции №2180473, кл. C01B17/00, 1973; №2224196, кл. B01D53/34, 1974.

Очищенный остаточный газ, выходящий из очистной установки, обычно подвергают термическому или каталитическому сжиганию, для превращения в SO_2 всех соединений серы, которые он может еще содержать в очень незначительном общем количестве, перед тем, как его выпустить в атмосферу. Гидролиз согласно изобретению соединений COS и CS_2 , происходящий в очистной установке, облегчает сжигание, каталитическое или термическое, очищенного остаточного газа, выходящего из вышеуказанной установки. В самом деле, вышеуказанный очищенный газ, не содержащий более ни COS , ни CS_2 , может быть сожжен при температурах более низких, что сопровождается экономией горючего газа, необходимого для этого сжигания.

Катализатор, используемый в установке Клауса, а также катализатор, применяемый в установке каталитической очистки, в качестве которого используют катализатор Клауса, могут быть выбраны из бокситов, глинозема, диоксида кремния, цеолитов природных и синтетических, которые обычно используются для осуществления реакции образования серы между H_2S и SO_2 .

Изобретение будет лучше понятно при ознакомлении с нижеприведенным описанием одного из вариантов его реализации, при котором используется установка, представленная на прилагаемом чертеже (фиг.).

В этой установке соединены последовательно установка Клауса 1 для получения серы, реактор 2 для окисления и гидролиза, очистная каталитическая установка 3 и печь для сжигания отходов 4, соединенная с дымоходом 5.

Установка 1 для получения серы включает, с одной стороны, камеру сгорания 6, которая содержит горелку 7, снабженную трубопроводом 8 для подачи кислого газа и трубопроводом 9 для подачи воздуха, причем этот последний трубопровод снабжен клапаном 10 с регулируемым открыванием, и которая имеет выход 6а для газов, и, с другой стороны, первый каталитический конвертер 11 и второй каталитический конвертер 12, которые включают, каждый, вход, соответственно, 11а и 12а, и выход, соответственно, 11б и 12б, разделенные неподвижным слоем катализатора Клауса. Камера сгорания 6 и каталитические конвертеры 11 и 12 смонтированы в ряд таким образом, что выход 6а камеры сгорания связан со входом 11а первого конвертера 11 через первый конденсатор серы 13, затем первый нагреватель 14, выход 11б из вышеуказанного первого конвертера связан со входом 12а второго конвертера 12 через второй конденсатор серы 15, затем второй подогреватель 16 и выход 12б вышеуказанного второго подогревателя связан со входом 17а третьего конденсатора серы 17, имеющего выход 17б для газов, образующихся на выходе из установки для получения серы.

Каталитическая очистная установка 3 включает два каталитических реактора 18 и 19, смонтированных параллельно и имеющих, каждый, с одной стороны, трубопровод соответственно 20 и 21 для подачи очищаемого газа, снабженный клапаном, соответственно, 20а и 21а, и инжекционный трубопровод, соответственно 22 и 23, для подачи регенерирующего и охлаждающего газа, каждый из которых снабжен клапаном, соответственно 22а и 23а; и, с другой стороны, трубопровод для выхода очищенного газа, соответственно, 24 и 25, который снабжен соответствующим клапаном 24а и 25а, и выпускной трубопровод, соответственно, 26 и 27, для выхода регенерирующего и охлаждающего эфлюента, снабженный соответствующим клапаном 26а и 27а. Подающие трубопроводы 20 и 21 каталитических реакторов 18 и 19 соединены через соответствующие клапаны 20а и 21а с трубопроводом 28, через который осуществляется ввод в каталитическую очистную установку 3. Точно также выходящие

трубопроводы 24 и 25 каталитических реакторов 18 и 19 соединены через соответствующие клапаны 24а и 25а с трубопроводом 29, через который осуществляется выход из каталитической очистной установки 3. В каждом из каталитических реакторов 18 и 19 входные отверстия подающих и инъекционных трубопроводов отделены от выходных отверстий выпускных трубопроводов неподвижным слоем катализатора Клауса. Инжекционные трубопроводы 22 и 23 реакторов 18 и 19 смонтированы параллельно, через соответствующие клапаны 22а и 23а, по отношению к одному из концов 30а трубопровода 30 для циркуляции регенерирующего и охлаждающего газа, а выпускные трубопроводы 26 и 27 вышеуказанных реакторов смонтированы также параллельно по отношению к другому концу 30б вышеуказанного трубопровода 30. На этом трубопроводе 30 смонтированы, идя от его конца 30б к концу 30а, конденсатор серы 31, воздуходувка 32, клапан 33, подогреватель 34 и отвод 35, снабженный клапаном 35а, причем концы вышеуказанного отвода впадают в трубопровод 30, один между воздуходувкой 32 и клапаном 33, а другой - за подогревателем 34.

Воздуходувка 32 смонтирована на трубопроводе 30 таким образом, что всасывающее отверстие этой воздуходувки соединено с конденсатором серы 31. Трубопровод 29, образующий выход из очистного устройства 3, соединен трубопроводом 45 с печью для сжигания отходов 4, которая сама связана трубопроводом 46 с дымоходом 5. Кроме того, не представленный на чертеже первый патрубок соединяет трубопровод 38 подающий остаточный окисленный и гидролизированный газ и охлажденный в очистной установке, с контуром 30 в точке этого контура, расположенной между конденсатором 31 и воздуходувкой 32, и второй патрубок, также не представленный, соединяет вышеуказанный трубопровод 38, на участке за стыком этого трубопровода 38 с первым патрубком, с трубопроводом 30 в точке этого последнего, расположенной между воздуходувкой 32 и клапаном 33.

Реактор 2 для окисления и гидролиза имеет вход 2а и выход 2б, разделенные один от другого неподвижным слоем катализатора окисления сероводорода и гидролиза COS и CS_2 . Выход 17б установки 1 для получения серы связан трубопроводом 36 через подогреватель 37 типа косвенного теплообменника, со входом 2а в реактор для окисления и гидролиза, а выход 2б вышеуказанного реактора соединен трубопроводом 38, через систему охлаждения 39 типа косвенного теплообменника, с трубопроводом 28, образующим вход в очистную установку. Трубопровод 47 для подачи воздуха смонтирован в виде отвода от трубопровода 36 перед входом 2а в установку 2 для окисления и гидролиза, причем вышеуказанный трубопровод 47 снабжен клапаном 53 с регулируемым открыванием.

Анализатор 40, например, типа интерференциального спектрометра, установлен на ответвлении 36а от трубопровода 36, выполненным перед системой охлаждения 37, причем вышеуказанный анализатор установлен для определения молярных количеств H_2S и SO_2 в газе, циркулирующем в трубопроводе 36, и для подачи сигнала 41, характеризующего мгновенное значение молярного соотношения $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ в вышеуказанном газе.

Сигнал 41 подается в счетчик 42, который вырабатывает сигнал 43, характерный для поправочного расхода воздуха с целью доведения мгновенной величины молярного соотношения $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ до заданного значения, причем вышеуказанный сигнал 43 направляется в регулятор расхода 44, который регулирует открывание клапана 10, что обеспечивает регулирование расхода воздуха, подаваемого в установку для получения серы по трубопроводу 9.

Точно также, анализатор 48, например, типа интерференциального спектрометра, смонтирован на ответвлении 38а от трубопровода 38 за системой охлаждения 39, причем вышеуказанный анализатор установлен для определения молярных количеств H_2S и SO_2 в газе, циркулирующем в трубопроводе 38, и для подачи сигнала 49, соответствующего мгновенному значению молярного соотношения $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ в вышеуказанном газе. Сигнал 49 подается в счетчик 50, который вырабатывает сигнал 51, соответствующий поправочному расходу воздуха с целью доведения мгновенной величины молярного соотношения $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ до заданного значения, в данном случае до величины 2 : 1 в способе согласно изобретению, причем вышеуказанный сигнал 51 направляется в регулятор расхода 52, который регулирует открывание клапана 53, что обеспечивает регулирование расхода воздуха, подаваемого в реактор 2 для окисления и гидролиза по трубопроводу 47.

Протекание способа в этой установке может быть схематически представлено следующим образом.

Допустим, что реактор 18 находится в фазе реакции, а реактор 19 - в фазе регенерации, причем клапаны 20а, 24а, 23а, 27а и 33 открыты, тогда как клапаны 21а, 22а, 25а, 26а и 35а закрыты.

В установке 1 для получения серы кислый газ, содержащий H_2S , вводится по трубопроводу 9 в горелку 7 камеры сгорания 6, подвергается частичному сгоранию с образованием газообразного эфлюента, содержащего H_2S и SO_2 и элементарную серу.

Этот эфлюент после отделения серы в первом конденсаторе серы 13, подогревается в первом подогревателе 14 и пропускается в первый конвертер 11. При контакте с катализатором Клауса, содержащимся в этом конвертере, соединения H_2S и SO_2 , имеющиеся в газообразном эфлюенте, реагируют с образованием серы.

Реакционная смесь, выходящая из конвертера 11, после отделения серы, которую она содержит, во втором конденсаторе 15, и последующего подогревания во втором подогревателе 16, идет во второй конвертер 12, где образуется новое количество серы - за счет каталитической реакции между H_2S и SO_2 . Реакционная смесь, выходящая из конвертера 12, освобождается от содержащейся в ней серы, в третьем конденсаторе 17. Через выход 17б, который образует выход из установки для получения серы, удаляют остаточный газ, содержащий водяной пар, и, в общем количестве ниже 6объемн.%, сернистые соединения, состоящие из H_2S , SO_2 , COS и/или CS_2 , а также очень незначительное количество паров серы и/или пузырьков серы.

К остаточному газу, выходящему из установки по получению серы, после подогрева до соответствующей температуры в подогревателе 37, добавляют воздух, подаваемый по трубопроводу 47, и полученную смесь пропускают в реактор 2 для окисления и гидролиза, в котором соединения COS и CS_2 ,

присутствующие в вышеуказанном остаточном газе, гидролизуются до сероводорода при контакте с катализатором, содержащимся в реакторе 2, тогда как при контакте с вышеуказанным катализатором фракция H_2S , содержащаяся в вышеуказанном остаточном газе, окисляется до SO_2 и возможно до серы с помощью кислорода воздуха, инжектируемого по трубопроводу 47. Через выход 26 реактора для окисления и гидролиза, удаляют остаточный гидролизированный и окисленный газ, содержащий H_2S и SO_2 , и возможно, пары серы, и по существу лишены COS и CS_2 .

Кислород воздуха, инжектируемого по трубопроводу 47, целиком поглощается в реакторе 2 для окисления и гидролиза. Остаточный окисленный и гидролизированный газ после охлаждения до соответствующей температуры в системе охлаждения 39, вводится по трубопроводу 38 в трубопровод 28 каталитической очистной установки, который образует вход в вышеуказанную установку.

Остаточный окисленный и гидролизированный газ, идущий по трубопроводу 28, вводится в каталитический реактор 18, в котором соединения H_2S и SO_2 , содержащиеся в вышеуказанном остаточном газе, реагируют друг с другом с образованием серы. Температура газового потока, вводимого в контакт с катализатором Клауса, содержащимся в реакторе 18, такая, что образующаяся сера откладывается на катализаторе. По трубопроводу 24 из реактора 18 выходит остаточный очищенный газ с крайне незначительным содержанием сернистых соединений, который направляется через клапан 24а, трубопровод 29 и трубопровод 45, в печь для сжигания отходов 4, при этом газ после сжигания направляется в дымоход 5 по трубопроводу 46, на выброс его в атмосферу.

Поток продувочного газа, циркулируемый в контуре 30 регенерации под действием воздухоудки 32, нагревается в подогревателе 34 до температуры, необходимой для регенерации катализатора Клауса, на который отложилась сера. Поток подогретого газа вводится в реактор 19 по трубопроводу 23 через клапан 23а и продувает катализатор Клауса, насыщенный серой, находящийся в этом реакторе. Поток продувочного газа, увлекающий с собой паровую серу, выходит из реактора 19 по трубопроводу 27 и направляется через клапан 27а и трубопровод 39 в конденсатор серы 31, в котором большая часть серы отделяется путем конденсации. При выходе из конденсатора 31 поток продувочного газа снова поступает в воздухоудку 32 для нагнетания на вход реактора 19 через подогреватель 34.

После продувки катализатора реактора 19 нагретым продувочным газом, выходящим из подогревателя 34, до полного удаления находящейся на катализаторе серы и регенерации вышеуказанного катализатора, открывают клапан 35а и закрывают клапан 33, чтобы миновать подогреватель 34 и снизить температуру продувочного газа до величины ниже примерно $160^{\circ}C$, и продолжают продувку в течение некоторого времени, достаточного для охлаждения регенерированного катализатора, содержащегося в реакторе 19. Когда вышеуказанный катализатор охлажден до температуры, позволяющей вводить в контакт катализатор с газовым потоком, выходящим из реактора 2 для окисления и гидролиза, меняют ролями реакторы 18 и 19, т.е. переводят реактор 19 в фазу реакции Клауса, а реактор 18 - в фазу регенерации/охлаждения. С этой целью закрывают клапаны 20а, 23а, 24а, 21а и 35а и открывают клапаны 21а, 22а, 25а, 26а и 33, затем на стадии охлаждения закрывают клапан 33 и открывают клапан 35а. Во время переходного периода переключения реакторов 18 и 19 подают продувочный циркулируемый газ в непредставленный на чертеже трубопровод, обходящий оба реактора. Продувочный газ, циркулирующий в контуре 30, отбирают через первый патрубок из остаточного окисленного, гидролизованного и охлажденного газа, подаваемого в каталитическую очистную установку по трубопроводу 38. Второй патрубок позволяет осуществлять любую необходимую продувку трубопровода 30.

Анализатор 40 системы регулирования, состоящей из вышеуказанного анализатора, счетчика 42 и регулятора расхода 44, непрерывно определяет молярные количества H_2S и SO_2 в остаточном газе, выходящем из установки для получения серы по трубопроводу 36, перед системой охлаждения 37, расположенной за вышеуказанной установкой для получения серы, и выдает сигнал 41, соответствующий мгновенному значению молярного соотношения $H_2S : SO_2$ в вышеуказанном остаточном газе. На основании сигнала 41 счетчик 42 вырабатывает сигнал 43, соответствующий поправочному расходу инжектируемого в установку для получения серы воздуха для доведения мгновенной величины молярного соотношения $H_2S : SO_2$ в остаточном газе, входящем в установку 2 для окисления и гидролиза, до заданного значения. В ответ на сигнал 43 регулятор 44 начинает открывать клапан 10, установленный на трубопроводе 9, который подает воздух в установку 1 для получения серы и таким образом варьирует расход воздуха, подаваемого на указанную установку в количестве, которое позволяет сохранять технологически заданное значение молярного соотношения $H_2S : SO_2$ в остаточном газе, идущем в реактор 2 для окисления и гидролиза.

Точно также анализатор 48 системы регулирования, состоящей из анализатора 48, счетчика 50 и регулятора расхода 52, определяет непрерывно молярные количества H_2S и SO_2 в окисленном и гидролизованном остаточном газе, идущем по трубопроводу 38 за системой охлаждения 39, расположенной после реактора 2, и выдает сигнал 49, показывающий мгновенное значение молярного соотношения $H_2S : SO_2$ в вышеуказанном остаточном газе. На основании сигнала 49 счетчик 50 вырабатывает сигнал 51, соответствующий поправочному расходу инжектируемого в трубопровод 36 воздуха, который поступает по трубопроводу 47 на вход в реактор 2 для доведения мгновенной величины молярного соотношения $H_2S : SO_2$ в остаточном газе, входящем в установку 3 каталитической очистки, до технологически заданной величины 2 : 1. В ответ на сигнал 51 регулятор 52 начинает открывать клапан 53, смонтированный на трубопроводе 47 и, таким образом, изменяет расход воздуха, вводимого в реактор 2, что позволяет поддерживать при значении 2 : 1 молярное соотношение $H_2S : SO_2$ в остаточном гидролизованном и окисленном газе, подаваемом на установку 3.

Для иллюстрации ниже приводится пример осуществления вышеуказанного способа, не ограничивающий объем изобретения.

Пример. Используя установку, аналогичную той, которая схематически представлена на прилагаемом чертеже и работа которой описана выше; получают серу из кислого газа, содержащего по объему: 80% H_2S , 4% H_2O , 15,2% CO_2 , 0,73% CH_4 , 0,05% C_2H_6 и 0,02% линейных алканов $C_6 - C_7$.

Катализатор, помещенный в реактор 2 для гидролиза, состоит из гранул оксида титана, включающего 10 вес.% сульфата кальция, диаметр гранул 4 мм.

Катализатор Клауса, находящийся в каталитических конвертерах 11 и 12 установки 1 для получения серы, а также в реакторах 18 и 19 установки 3 для каталитической очистки, образован шариками диаметром 2-5 мм из оксида алюминия, имеющего удельную поверхность около 240 м²/г.

В установке 1 камера сгорания 6 и каталитические конвертеры 11 и 12 работают при температурах, равных соответственно примерно 1150°C, 300°C и 240°C.

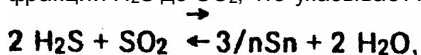
Через выход 17б из установки для получения серы удаляют остаточный газ, имеющий температуру 132°C и абсолютное давление 1,15 бар.

Этот остаточный газ имеет следующий состав в объемных процентах, не считая парообразную и пузырчатую серу: N₂ - 56,06; H₂O - 33,92; H₂S - 0,76; H₂ - 2,49; CO - 0,67; SO₂ - 0,32; CO₂ - 5,69; COS - 0,05; CS₂ - 0,04.

Выход рекуперации серы из установки 1 получения серы составляет 96%.

Остаточный газ, удаляемый из установки для получения серы, доводят до 290°C в подогревателе 37, затем добавляют незначительное количество воздуха, составляющее около 1% от расхода воздуха, подаваемого в установку для получения серы, и полученную смесь пропускают в реактор 2 для окисления и гидролиза при вышеуказанной температуре. Время пребывания реакционной смеси в контакте с катализатором, содержащимся в вышеуказанном реакторе 2, равно 3 - м секундам при нормальных условиях давления и температуры.

Окисленный и гидролизированный остаточный газ, выходящий из реактора 2, содержит только следы COS и CS₂, причем степень гидролиза этих соединений выше 99% и общее содержание в нем H₂S и SO₂ ниже такого, которое можно ожидать на основании таких реакций как гидролиз COS и CS₂ и окисление фракции H₂S до SO₂, что указывает на то, что сера образуется также по реакции Клауса:



Температура на выходе из реактора 2 равна 303°C, и остаточный окисленный и гидролизированный газ, выходящий из вышеуказанного реактора, не содержит более кислорода.

Окисленный и гидролизированный остаточный газ охлаждают до 130°C путем пропускания через систему охлаждения 39, затем инжектируют, при этой же температуре и с молярным соотношением H₂S : SO₂ равным 2 : 1, поддерживаемым с помощью системы регулирования, действующей с помощью клапана 53 трубопровода 47, в систему каталитических реакторов 18 и 19 очистной установки 3, функционирующей в фазе реакции Клауса. По трубопроводу 29, соединенному с выходом из вышеуказанного реактора, образующим выход из установки для каталитической очистки 3, уделяют очищенный остаточный газ, имеющий температуру около 145°C и включающий общее количество сернистых продуктов, равное 1000 ч/млн по объему, причем вышеуказанный очищенный газ направляется в печь для сжигания отходов 4 по трубопроводу 45. Сжигание осуществляется при 450°C путем сжигания горючего газа вместе с небольшим избытком воздуха, приводя к 10% кислорода в подвергнутом сжиганию газе, который направляется в дымоход.

Продувочный газ, используемый для регенерации насыщенного серой катализатора, содержащегося в реакторе, работающем в фазе регенераций, с последующим охлаждением, образован частично окисленным и гидролизированным охлажденным остаточным газом, отбираемым из трубопровода 38 первым патрубком, и был введен в реактор регенерации после доведения температуры до величины 300 - 350°C в подогревателе 34 контуре генерации. Насыщенный серой продувочный газ, выходящий из реактора регенерации поступает в конденсатор серы 31 контура регенерации, там он охлаждается до температуры около 125°C, чтобы путем конденсации могла отделиться большая часть серы, которую он содержит; затем снова возвращается в подогреватель 34 для повторного использования для регенерации. Регенерированный катализатор затем охлаждают до температуры около 130°C, пропуская в содержащий его реактор продувочный газ, выходящий из конденсатора 31 и циркулирующий в отводе 35, минуя подогреватель 34.

Каталитические реакторы 18 и 19 работают поочередно в течение 30 часов в фазе очистки, т.е. в фазе реакции, и в течение 30 часов, из которых 10 часов идет охлаждение, в фазе регенерации / охлаждения.

Выход серы комплекса, включающего установку для получения серы, установку для окисления и гидролиза и очистную каталитическую установку, равен 99,7%.

