



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105642371 B

(45)授权公告日 2019.01.22

(21)申请号 201610033035.4

(22)申请日 2016.01.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105642371 A

(43)申请公布日 2016.06.08

(73)专利权人 康乃尔化学工业股份有限公司
地址 132101 吉林省吉林市经济开发区昆
仑街245号

(72)发明人 常文志 韩庆茹 张则雪 金管会

(74)专利代理机构 吉林市达利专利事务所
22102

代理人 陈传林 臧广维

(51)Int.Cl.

B01J 37/20(2006.01)

(56)对比文件

CN 103721760 A,2014.04.16,

CN 105236645 A,2016.01.13,

CN 102784668 A,2012.11.21,

CN 103657740 A,2014.03.26,

赵传逢.“耐硫变换催化剂升温、硫化改造建
议”.《中国科技博览》.2011,1-3.

审查员 张婷婷

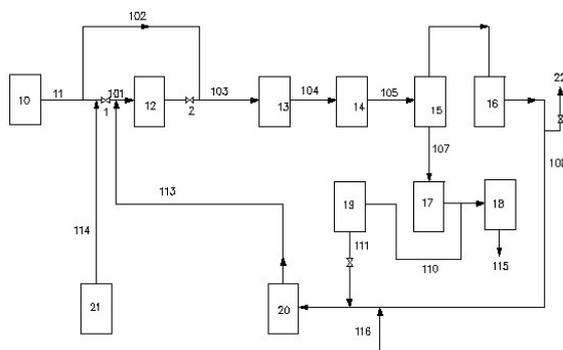
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺

(57)摘要

一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺,其特点是:包括以下步骤:以氮气116为变换炉12升温;新鲜水煤气11进入变换炉12出口,与其产生的变换气混合进入甲醇洗15,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17,回收的硫化氢110进入硫化氢压缩机19加压送往开工加热器20,在变换炉入口101与液体二硫化碳114混合;新鲜水煤气11分别输入变换炉入口101和补充至变换炉12出口;变换炉12温度升高,配入液体二硫化碳114进行硫化反应;反应后的变换气与补充的新鲜水煤气11混合进入甲醇洗15,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17,回收的硫化氢110进入硫化氢压缩机19加压送往开工加热器20,在变换炉入口101与液体二硫化碳114混合进行硫化强化;然后进入降温、放硫、硫回收过程。



1. 一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺,其特征是,它包括以下步骤:

1) 升温过程:

a) 由外界输送的氮气(116)经过开工加热器(20)加热后送入变换炉(12),为变换炉(12)内的耐硫催化剂升温,升温后产生的变换气由深冷分离器(16)将其送至开工加热器(20)循环使用,变换炉(12)内的催化剂床层温度达到设定值后,停止输送氮气;

b) 关闭阀门(1),打开阀门(2),气化炉(10)以0.3~2.2MPa的压力输送的温度为35℃的新鲜水煤气(11)经过变换炉跨线(102)进入变换炉(12)的出口,与变换炉(12)升温后产生的变换气混合成为混合气(103)进入变换水冷器(13)进行降温,温度下降至30~45℃后的混合气(104)进入分水器(14)中;所述新鲜水煤气的流量为300~20000Nm³/h,其中氢气的含量为25~42%;

c) 进入分水器(14)中的混合气(104),经分水器(14)分离凝液的混合气(105)进入甲醇洗(15)中进行酸性气体分离,分离的闪蒸气(107)进入硫化氢回收塔(17)进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器(16)进一步分离掉氢气(108)后送去火炬(22)燃烧;

d) 经硫化氢回收塔(17)回收后输出的硫化氢(110)压力为0.05~0.5MPa,进入硫化氢压缩机(19)加压至压力达到0.1~2.0MPa后输出,与深冷分离器(16)分离出来的氢气(108)一同送往开工加热器(20);

e) 由开工加热器(20)加热形成的高温加压气体(113)送往变换炉入口(101),再与二硫化碳储存装置(21)送来的液体二硫化碳(114)混合,然后进入变换炉(12)中给变换炉(12)的催化剂床层的催化剂升温,以变换炉(12)的催化剂床层的高点温度为基准,经过升温、恒温、再升温,再恒温的过程,保持催化剂床层各点的温度平衡;

f) 升温期间进行各点温度记录和氢含量及氧含量分析,按时排放冷凝液;

2) 硫化过程:

a) 打开阀门(1),气化炉(10)以0.3~2.2MPa的压力输送的新鲜水煤气(11),一部分进入变换炉入口(101)、另一部分经变换炉跨线(102)补充至变换炉(12)出口;所述新鲜水煤气(11)的流量为300~20000Nm³/h,进入变换炉入口(101)的新鲜水煤气(11)的流量为300~5000Nm³/h,进入变换炉跨线(102)的新鲜水煤气(11)的流量为7000~15000Nm³/h;

b) 变换炉(12)的催化剂床层各点温度达到设定值时,开始配入液体二硫化碳(114)与高温加压气体(113)混合后进入变换炉入口(101),液体二硫化碳(114)气化的同时与氢气发生氢解反应生成硫化氢进入变换炉(12)的催化剂床层与催化剂进行硫化反应,随着温度逐渐升高,变换炉(12)内的催化剂发生硫化反应,催化剂逐渐被活化;

c) 变换炉(12)的催化剂床层温度达到250℃后,控制变换炉(12)的催化剂床层的温度以10~15℃/h的升温速率升至300℃,分析变换炉(12)的催化剂床层的变换气,变换气的硫化氢含量稳定在2~3g/Nm³时,硫化期结束,变换炉(12)的催化剂床层即可进入强化期;

d) 强化期的催化剂床层温度达到300℃时,控制催化剂床层的温度以10~15℃/h的升温速率升温至400~450℃;

e) 每一催化剂床层温度升至400~450℃时,开始恒温,然后分析出口变换气的硫化氢含量连续出现含量一致时,该催化剂床层强化期结束,可以进行降温;

f) 硫化反应后的变换气与补充至变换炉(12)出口的新鲜水煤气(11)混合成为混合气(103)送入变换水冷器(13),将温度降至30~45℃,再送至分水器(14)中;所述补充至变换

炉(12)出口的新鲜水煤气(11)的流量为300~15000 Nm³/h;

g) 进入分水器(14)中的混合气(104),经分水器(14)分离凝液的混合气(105)进入甲醇洗(15)中进行酸性气体分离,分离的闪蒸气(107)进入硫化氢回收塔(17)进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器(16)进一步分离掉氢气(108)后送去火炬(22)燃烧;

h) 经硫化氢回收塔(17)回收的硫化氢(110)进入硫化氢压缩机(19)加压至压力达到0.1~2.0MPa后输出,与深冷分离器(16)分离出来的氢气(108)一同送往开工加热器(20);

i) 加压后硫化氢(111)与深冷分离器(16)分离出来的氢气(108)由开工加热器(20)加热形成高温加压气体(113)送往变换炉入口(101),再与二硫化碳储存装置(21)送来的液体二硫化碳(114)混合,然后进入变换炉(12)中与变换炉(12)催化剂床层的催化剂进行硫化强化反应;

j) 循环硫化过程中,由于气化炉(10)提供的压力为0.3~2.2MPa的新鲜水煤气(11)经变换炉跨线(102)以300~15000 Nm³/h的流量补充至变换炉(12)出口,随着新鲜水煤气(11)和二硫化碳的加入,循环硫化系统积存的气体量逐渐增加,多余的其它气体将在深冷分离器(16)中分离出来,送往火炬(22)进行燃烧排放;

k) 硫化阶段的液体二硫化碳(114)盛装于二硫化碳存储装置(21)中,能够在线连续添加液体二硫化碳(114);

3) 降温、放硫、硫回收过程:

a) 强化期结束后,变换炉(12)进入降温、放硫、脱硫阶段,此时停止向系统中添加液体二硫化碳(114),同时停止硫化氢压缩机(19),继续输送新鲜水煤气(11),逐渐降低开工加热器功率,继续按硫化过程进行催化剂床层的降温操作;

b) 反应后的变换气与补充至变换炉(12)出口的新鲜水煤气(11)混合成为混合气(103)送入变换水冷器(13)降温后,再送至分水器(14)中;

c) 进入分水器(14)中的混合气(104),经分水器(14)分离凝液的变换气(105)进入甲醇洗(15)进行酸性气体分离,分离的闪蒸气(107)进入硫化氢回收塔(17)进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器(16)分离掉氢气(108)后送去火炬(22)燃烧;

d) 经硫化氢回收塔(17)回收的硫化氢进入硫回收装置(18)进行分离,得到单质硫固体—硫磺(115)。

2. 如权利要求1所述的一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺,其特征是:所述变换炉跨线(102)置于变换炉(20)两端,变换炉跨线(102)的入口端置于气化炉(10)与二硫化碳储存装置(21)之间并密封连接,变换炉跨线(102)的出口置于变换炉(12)与变换水冷器(13)之间并密封连接,在二硫化碳储存装置(21)入口与开工加热器(20)之间设置阀门(1),在变换炉(12)与变换炉跨线(102)的出口之间设置阀门(2)。

3. 如权利要求1所述的一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺,其特征是:所述硫化氢压缩机(19)置于硫化氢回收塔(17)与开工加热器(20)之间,硫化氢压缩机(19)的入口与硫化氢回收塔(17)的出口密封连接、出口置于开工加热器(20)与氮气(116)的入口之间并密封连接。

一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及煤化工技术领域，是一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺。

背景技术

[0002] 目前，国内的煤化工生产中，变换系统通常使用钴钼系耐硫变换催化剂，此催化剂使用前为氧化态的氧化钴 CoO 、氧化钼 MoO_3 ，活性较差，需进行硫化转化为硫化态的硫化钴 CoS 、硫化钼 MoS_2 ，目的是提高其活性。较先进的现有技术的耐硫变换催化剂硫化工艺有一种：即图1所示的循环硫化工艺，这种工艺是利用氢气含量在25%以上的水煤气或半水煤气做载体，当催化剂床层温度升至 $200\sim 230^\circ\text{C}$ 时，在变换炉入口101处配入液体二硫化碳114，液体二硫化碳114在高温环境下迅速气化后与氢气发生氢解反应生成硫化氢和甲烷气体，然后含有高浓度硫化氢的混合气体进入变换炉12，再与氧化态的氧化钴 CoO 、氧化钼 MoO_3 反应，生成硫化态的硫化钴 CoS 和硫化钼 MoS_2 。该循环硫化工艺中，只能使硫化氢以外的载气实现闭路循环，而硫化氢需要利用已有的硫回收装置18回收单质硫 S 。导致硫化气体硫化氢不能循环使用，造成补入的二硫化碳（与氢气反应生成硫化气体硫化氢）量大大增加，且强化、降温、放硫期需要将 $8000\sim 12000\text{Nm}^3/\text{h}$ 、硫化氢含量 $20\sim 30\text{g}/\text{Nm}^3$ 的高硫气体不易回收，往往为了加快开工速度，将高硫气体直接排放或送至火炬22进行燃烧，而 H_2S 燃烧后转化为二氧化硫，同样存在严重污染环境的缺陷。

[0003] 硫化原理：



[0007] 现有工艺主要存在以下几个问题：

[0008] 1. 没有从根本上解决催化剂硫化过程中高硫气体排放，对环境造成严重污染问题；

[0009] 2. 循环硫化没有完整的硫化氢回收和加压系统，所以会造成硫化原料二硫化碳的用量大大增加；

[0010] 3. 循环硫化工艺的新鲜水煤气11直接进入变换炉12，新鲜水煤气11中含有的饱和水在升温过程容易导致变换炉12催化剂床层的催化剂湿度增加，会导致循环硫化速度缓慢、变换炉12入口温度大幅降低、变换冷却器13负荷大大增加，严重时会导致变换冷却器13后的硫化气体温度超标，造成循环升温硫化不能正常进行。

发明内容

[0011] 本发明所要解决的技术问题是，针对现有技术存在的不足，对其进行实质性改进，提供一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺，本工艺具有硫化操作安全可靠、化工原料消耗低、循环硫化、高硫气体回收利用、硫化后气体硫化氢转化成单质硫回收、无环境污染等优点，重点解决了高硫气体排放造成环境污染的问题。

[0012] 本发明解决技术问题的方案是：一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺，其特征是，它包括以下步骤：

[0013] 1) 升温过程：

[0014] a) 由外界输送的氮气116经过开工加热器20加热后送入变换炉12，为变换炉12内的耐硫催化剂升温，升温后产生的变换气由深冷分离器16将其送至开工加热器20循环使用，变换炉12内的催化剂床层温度达到设定值后，停止输送氮气；

[0015] b) 关闭阀门1，打开阀门2，气化炉10以0.3~2.2MPa的压力输送的温度为35℃的新鲜水煤气11经过变换炉跨线102进入变换炉12的出口，与变换炉12升温后产生的变换气混合成为混合气103进入变换水冷器13进行降温，温度下降至30~45℃后的混合气104进入分水器14中；所述新鲜水煤气的流量为300~20000Nm³/h，其中氢气的含量为25~42%；所述变换炉跨线102置于变换炉20两端，变换炉跨线102的入口端置于气化炉10与二硫化碳储存装置21之间并密封连接，变换炉跨线102的出口置于变换炉12与变换水冷器13之间并密封连接，在二硫化碳储存装置21入口与开工加热器20之间设置阀门1，在变换炉12与变换炉跨线102的出口之间设置阀门2；

[0016] c) 进入分水器14中的混合气104，经分水器14分离凝液的混合气105进入甲醇洗15中进行酸性气体分离，分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收，其它气体进入深冷分离器16进一步分离掉氢气108后送去火炬22燃烧；

[0017] d) 经硫化氢回收塔17回收后输出的硫化氢110压力为0.05~0.5MPa，进入硫化氢压缩机19加压至压力达到0.1~2.0MPa后输出，与深冷分离器16分离出来的氢气108一同送往开工加热器20；所述硫化氢压缩机19置于硫化氢回收塔17与开工加热器20之间，硫化氢压缩机19的入口与硫化氢回收塔17的出口密封连接、出口置于开工加热器20与氮气116的入口之间并密封连接；

[0018] e) 由开工加热器20加热形成的高温加压气体113送往变换炉入口101，再与二硫化碳储存装置21送来的液体二硫化碳114混合，然后进入变换炉12中给变换炉12催化剂床层的催化剂升温，以变换炉12的催化剂床层的高点温度为基准，经过升温、恒温、再升温，再恒温的过程，保持催化剂床层各点的温度平衡；

[0019] f) 升温期间进行各点温度记录和氢含量及氧含量分析，按时排放冷凝液；

[0020] 2) 硫化过程：

[0021] a) 打开阀门1，气化炉10以0.3~2.2MPa的压力输送的新鲜水煤气11，一部分进入变换炉入口101、另一部分经变换炉跨线102补充至变换炉12出口；所述新鲜水煤气11的流量为300~20000Nm³/h，进入变换炉入口101的新鲜水煤气11的流量为300~5000Nm³/h，进入变换炉跨线102的新鲜水煤气11的流量为7000~15000Nm³/h；

[0022] b) 变换炉12的催化剂床层各点温度达到设定值时，开始配入液体二硫化碳114与高温加压气体113混合后进入变换炉入口101，液体二硫化碳114气化的同时与氢气发生氢解反应生成硫化氢进入变换炉12的催化剂床层与催化剂进行硫化反应，随着温度逐渐升高，变换炉12内的催化剂发生硫化反应，催化剂逐渐被活化；

[0023] c) 变换炉12的催化剂床层温度达到250℃后，控制变换炉12的催化剂床层的温度以10~15℃/h的升温速率升至300℃，分析变换炉12的催化剂床层的变换气，变换气的硫化氢含量稳定在2~3g/Nm³时，硫化期结束，变换炉12的催化剂床层即可进入强化期；

[0024] d) 强化期的催化剂床层温度达到300℃时,控制催化剂床层的温度以10~15℃/h的升温速率升温至400~450℃;

[0025] e) 每一催化剂床层温度升至400~450℃时,开始恒温,然后分析出口变换气的硫化氢含量连续出现含量一致时,该催化剂床层强化期结束,可以进行降温;

[0026] f) 硫化反应后的变换气与补充至变换炉12出口的新鲜水煤气11混合成为混合气103送入变换水冷器13,将温度降至30~45℃,再送至分水器14中;所述补充至变换炉12出口的新鲜水煤气11的流量为300~15000 Nm³/h;

[0027] g) 进入分水器14中的混合气104,经分水器14分离凝液的混合气105进入甲醇洗15中进行酸性气体分离,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器16进一步分离掉氢气108后送去火炬22燃烧;

[0028] h) 经硫化氢回收塔17回收的硫化氢110进入硫化氢压缩机19加压至压力达到0.1~2.0MPa后输出,与深冷分离器16分离出来的氢气108一同送往开工加热器20;

[0029] i) 加压后硫化氢111与深冷分离器16分离出来的氢气108由开工加热器20加热形成高温加压气体113送往变换炉入口101,再与二硫化碳储存装置21送来的液体二硫化碳114混合,然后进入变换炉12中与变换炉12催化剂床层的催化剂进行硫化强化反应;

[0030] j) 循环硫化过程中,由于气化炉10提供的压力为0.3~2.2MPa的新鲜水煤气11经变换炉跨线102以300~15000 Nm³/h的流量补充至变换炉12出口,随着新鲜水煤气11和二硫化碳的加入,循环硫化系统积存的气体量逐渐增加,多余的其它气体将在深冷分离器16中分离出来,送往火炬22进行燃烧排放;

[0031] k) 硫化阶段的液体二硫化碳114盛装于二硫化碳存储装置21中,能够在线连续添加液体二硫化碳114;

[0032] 3) 降温、放硫、硫回收过程:

[0033] a) 强化期结束后,变换炉12进入降温、放硫、脱硫阶段,此时停止向系统中添加液体二硫化碳114,同时停止硫化氢压缩机19,继续输送新鲜水煤气11,逐渐降低开工加热器功率,继续按硫化过程进行催化剂床层的降温操作;

[0034] b) 反应后的变换气与补充至变换炉12出口的新鲜水煤气11混合成为混合气103送入变换水冷器13降温后,再送至分水器14中;

[0035] c) 进入分水器14中的混合气104,经分水器14分离凝液的变换气105进入甲醇洗15进行酸性气体分离,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器16分离掉氢气108后送去火炬22燃烧;

[0036] d) 经硫化氢回收塔17回收的硫化氢进入硫回收装置18进行分离,得到单质硫固体—硫磺115。

[0037] 所述步骤1)的a)、c)、e)、f),步骤2)的b)~e)、g)、i)、k)和步骤3)均为现有技术的工艺过程。

[0038] 本发明一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺采用回收硫化气的循环硫化法,其设置的变换炉跨线102,能够防止新鲜水煤气11中含有的饱和水导致的变换炉12催化剂床层催化剂湿度增加,提高了变换炉12入口温度和循环硫化速度,减轻了变换冷却器13的负荷,增加的硫化氢压缩机19和现有装置中的硫回收系统能够将高硫气体全部回收,在利于环保的同时最终将高硫气体转化为副产品硫磺,既从根本上解决了耐硫变换催化剂硫化过程中有

毒有害高硫气体排放问题,又创造额外的经济效益,同时也实现了硫化气中未参加反应的二硫化碳的回收利用,降低了原料消耗。

附图说明

[0039] 图1为现有技术的耐硫变换催化剂循环硫化工艺流程图;;

[0040] 图2为本发明的一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺流程图;

[0041] 图3 为本发明的一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺的升温1流程图;

[0042] 图4 为本发明的一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺的升温2流程图;

[0043] 图5为本发明的一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺的硫化流程图;

[0044] 图6为本发明的一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺的降温、放硫、硫回收流程图。

[0045] 图中:1 阀门, 2 阀门,10气化炉,11新鲜水煤气,12变换炉,13变换水冷器,14分水器,15甲醇洗,16深冷分离器, 17硫化氢回收塔,18硫回收装置, 19硫化氢压缩机,20开工加热器,21二硫化碳储存装置,22火炬,101变换炉入口,102变换炉跨线,103混合气,104混合气,105混合气,107闪蒸气,108氢气, 110硫化氢,, 111硫化氢,113高温加压气体,114二硫化碳,115 硫磺, 116氮气。

具体实施方式

[0046] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0047] 参照图2~图6,实施例1的工艺流程包括以下步骤:

[0048] 1)升温过程:

[0049] a) 由外界送来以3.0MPa压力输送的氮气116,经过开工加热器20加热后送入变换炉12,为变换炉12内的耐硫催化剂升温,升温后产生的变换气进入变换水冷器13进行降温,温度下降至30~45℃后,再进入分水器14中,经分水器14分离凝液的混合气105进入甲醇洗15中进行酸性气体分离,再由深冷分离器16将其送至开工加热器20循环使用,变换炉12内的催化剂床层温度达到220℃后,停止输送氮气;

[0050] b) 关闭阀门1,打开阀门2,气化炉10以2.2MPa的压力输送的温度为35℃的新鲜水煤气11经过变换炉跨线102进入变换炉12的出口,与变换炉12升温后产生的变换气混合成为混合气103进入变换水冷器13进行降温,温度下降至30~45℃后的混合气104进入分水器14中;所述新鲜水煤气11的流量为300~20000Nm³/h;

[0051] c) 进入分水器14中的混合气104,经分水器14分离凝液的混合气105进入甲醇洗15中进行酸性气体分离,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器16进一步分离掉氢气108后送去火炬22燃烧;

[0052] d) 经硫化氢回收塔17回收后输出的硫化氢110压力为 0.5 MPa,进入硫化氢压缩机19加压至压力达到2.0MPa后输出,与深冷分离器16分离出来的氢气108一同送往开工加热器20;

[0053] e) 由开工加热器20加热形成的高温加压气体113送往变换炉入口101,再与二硫化碳储存装置21送来的液体二硫化碳114混合,然后进入变换炉12中给变换炉12催化剂床层的催化剂升温,以变换炉12的催化剂床层的高点温度为基准,温度升至250℃时恒温2~4h,以保持催化剂床层各点的温度平衡;所述高温加压气体113包含硫化氢、氢气,其温度为

290℃、压力为2.0 MPa；

[0054] f) 升温期间每h进行一次各点温度记录和氢含量及氧含量分析,变换炉入口101的氢气含量为26%,氧气含量小于0.5%,每30分钟排放一次冷凝液,需要排放冷凝液的设备包括变换炉12、分水器14、硫化氢回收塔17、硫化氢压缩机19、各管线低点导淋;

[0055] 2) 硫化过程:

[0056] a) 打开阀门1,气化炉10以2.2MPa的压力输送的新鲜水煤气11,一部分进入变换炉入口101、另一部分经变换炉跨线102补充至变换炉12出口;所述新鲜水煤气11的流量为300~20000Nm³/h,进入变换炉入口101的新鲜水煤气11的流量为300~5000Nm³/h,进入变换炉跨线102的新鲜水煤气11的流量为7000~15000Nm³/h;

[0057] b) 变换炉12的催化剂床层各点温度达到250℃时,且与开工加热器16的出口温度的温度差为20~40℃时,开始配入液体二硫化碳114,液体二硫化碳114的加入量为50~120 L/h、压力为2.1MPa、二硫化碳馏出率为96%,高温加压气体113的流量为8000~10000Nm³/h、氢气含量为26%、氧气含量小于0.5%,液体二硫化碳114与高温加压气体113混合后进入变换炉入口101,液体二硫化碳114气化的同时与氢气发生氢解反应,方程式为:CS₂+ H₂ → CH₄ + H₂S,生成硫化氢后进入变换炉12的催化剂床层与催化剂进行硫化反应,随着温度由250℃逐渐升高,变换炉12内的催化剂发生硫化反应,催化剂逐渐被活化;

[0058] c) 控制变换炉12的催化剂床层的温度以10~15℃/h的升温速率经过2~5h升至300℃,液体二硫化碳114的加入量为60~120 L/h、压力为2.1MPa、二硫化碳馏出率为96%,高温加压气体113的流量为8000~10000Nm³/h、氢气含量为26%、氧气含量小于0.5%,分析变换炉12的催化剂床层的变换气,变换气的硫化氢含量稳定在2~3g/Nm³时,硫化期结束,变换炉12的催化剂床层即可进入强化期;

[0059] d) 强化期的催化剂床层温度达到300℃时,控制催化剂床层的温度以10~15℃/h的升温速率经过7~15h升温至400~450℃,液体二硫化碳114加入量60~120 L/h、压力为2.1MPa、入口硫化氢含量在15~20g/Nm³,高温加压气体113的流量为10000~12000Nm³/h、氢气含量为26%、氧气含量小于0.5%;

[0060] e) 每一催化剂床层温度升至400~450℃时,开始恒温4~36h,控制液体二硫化碳114加入量60~120 L/h、压力为2.1MPa、入口硫化氢控制在20~30g/Nm³,高温加压气体113的流量为10000~12000Nm³/h、氢气含量为26%、氧气含量小于0.5%,分析出口变换气的硫化氢含量连续出现含量一致且为20~30g/Nm³时,该催化剂床层强化期结束;

[0061] f) 硫化反应后的变换气与补充至变换炉12出口的新鲜水煤气11混合成为混合气103送入变换水冷器13,将温度降至30~45℃,再送至分水器14中;所述补充至变换炉12出口的新鲜水煤气11的流量为7000~15000Nm³/h;

[0062] g) 进入分水器14中的混合气104,经分水器14分离凝液的混合气105进入甲醇洗15中进行酸性气体分离,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器16进一步分离掉氢气108后送去火炬22燃烧;

[0063] h) 经硫化氢回收塔17回收的硫化氢110进入硫化氢压缩机19加压至压力达到2.0 MPa后输出,与深冷分离器16分离出来的氢气108一同送往开工加热器20;

[0064] i) 加压后硫化氢111与深冷分离器16分离出来的氢气108由开工加热器20加热形成高温加压气体113送往变换炉入口101,再与二硫化碳储存装置21送来的液体二硫化碳

114混合,然后进入变换炉12中与变换炉12催化剂床层的催化剂进行硫化强化反应;

[0065] j) 循环硫化过程中,由于气化炉10提供的压力为2.2MPa的新鲜水煤气11经变换炉跨线102以7000~15000 Nm³/h的流量补充至变换炉12出口,新鲜水煤气中氢气的含量为26%,随着新鲜水煤气11和二硫化碳的加入,循环硫化系统积存的气体量逐渐增加,多余的其它气体将在深冷分离器16中分离出来,送往火炬22进行燃烧排放;

[0066] k) 硫化阶段的液体二硫化碳114盛装于二硫化碳储存装置21中,在线连续添加液体二硫化碳114时,以压力为3.0MPa的氮气为动力源,将液体二硫化碳114从二硫化碳储存装置21中压出、经流量计计量后送至变换炉12入口与高温加压气体113混合;

[0067] 3) 降温、放硫、硫回收过程:

[0068] a) 强化期结束后,变换炉12的硫化气中硫化氢含量达到20~30g/Nm³,变换炉12进入降温、放硫、脱硫阶段,此时停止向系统中添加液体二硫化碳114,同时停止硫化氢压缩机19,继续输送新鲜水煤气11,利用水煤气自身的动力,逐渐降低开工加热器功率,继续按硫化过程进行催化剂床层的降温操作;催化剂床层降温速率为10~20℃/h,使催化剂床层高点温度由400~450℃降至340~360℃;

[0069] b) 反应后的变换气与补充至变换炉12出口的新鲜水煤气11混合成为混合气103送入变换水冷器13,将温度降至30~45℃,再送至分水器14中;

[0070] c) 进入分水器14中的混合气104,经分水器14分离凝液的变换气105进入甲醇洗15进行酸性气体分离,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器16分离掉氢气108后送去火炬22燃烧;

[0071] d) 经硫化氢回收塔17回收的硫化氢进入硫回收装置18进行分离,得到单质硫固体一硫磺115。

[0072] 实施例2,本实施例与实施例1的工艺流程完全相同,所不同的是工艺参数不同,详细如下:

[0073] 1) 升温过程:

[0074] a) 由外界送来以3.0MPa压力输送的氮气116,经过开工加热器20加热后送入变换炉12,为变换炉12内的耐硫催化剂升温,升温后产生的变换气进入变换水冷器13进行降温,温度下降至30~45℃后,再进入分水器14中,经分水器14分离凝液的混合气105进入甲醇洗15中进行酸性气体分离,再由深冷分离器16将其送至开工加热器20循环使用,变换炉12内的催化剂床层温度达到220℃后,停止输送氮气;

[0075] b) 关闭阀门1,打开阀门2,气化炉10以1.2MPa的压力输送的温度为35℃的新鲜水煤气11经过变换炉跨线102进入变换炉12的出口,与变换炉12升温后产生的变换气混合成为混合气103进入变换水冷器13进行降温,温度下降至30~45℃后的混合气104进入分水器14中;所述新鲜水煤气11的流量为300~20000Nm³/h;

[0076] c) 进入分水器14中的混合气104,经分水器14分离凝液的混合气105进入甲醇洗15中进行酸性气体分离,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器16进一步分离掉氢气108后送去火炬22燃烧;

[0077] d) 经硫化氢回收塔17回收后输出的硫化氢110压力为0.1 MPa,进入硫化氢压缩机19加压至压力达到1.0MPa后输出,与深冷分离器16分离出来的氢气108一同送往开工加热器20;

[0078] e) 由开工加热器20加热形成的高温加压气体113送往变换炉入口101, 再与二硫化碳储存装置21送来的液体二硫化碳114混合, 然后进入变换炉12中给变换炉12催化剂床层的催化剂升温, 以变换炉12的催化剂床层的高点温度为基准, 温度升至250℃时恒温2~4h, 以保持催化剂床层各点的温度平衡; 所述高温加压气体113包含硫化氢、氢气, 其温度为300℃、压力为1.0MPa;

[0079] f) 升温期间每h进行一次各点温度记录和氢含量及氧含量分析, 变换炉入口101的氢气含量为32%, 氧气含量小于0.5%, 每30分钟排放一次冷凝液, 需要排放冷凝液的设备包括变换炉12、分水器14、硫化氢回收塔17、硫化氢压缩机19、各管线低点导淋;

[0080] 2) 硫化过程:

[0081] a) 打开阀门1, 气化炉10以1.0MPa的压力输送的新鲜水煤气11, 一部分进入变换炉入口101、另一部分经变换炉跨线102补充至变换炉12出口; 所述新鲜水煤气11的流量为300~20000Nm³/h, 进入变换炉入口101的新鲜水煤气11的流量为300~5000Nm³/h, 进入变换炉跨线102的新鲜水煤气11的流量为7000~15000Nm³/h;

[0082] b) 变换炉12的催化剂床层各点温度均达到250℃时, 且与开工加热器16的出口温度的温度差为20~40℃时, 开始配入液体二硫化碳114, 液体二硫化碳114的加入量为50~120 L/h、压力为1.2MPa、二硫化碳馏出率为97%, 高温加压气体113的流量为8000~10000Nm³/h、氢气含量为32%、氧气含量小于0.5%, 液体二硫化碳114与高温加压气体113混合后进入变换炉入口101, 液体二硫化碳114气化的同时与氢气发生氢解反应, 方程式为: $CS_2 + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2S$, 生成硫化氢后进入变换炉12的催化剂床层与催化剂进行硫化反应, 随着温度由250℃逐渐升高, 变换炉12内的催化剂发生硫化反应, 催化剂逐渐被活化;

[0083] c) 控制变换炉12的催化剂床层的温度以10~15℃/h的升温速率经过2~5h升至300℃, 液体二硫化碳114的加入量为60~120 L/h、压力为1.2MPa、二硫化碳馏出率为97%, 高温加压气体113的流量为8000~10000Nm³/h、氢气含量为32%、氧气含量小于0.5%, 分析变换炉12的催化剂床层的变换气, 变换气的硫化氢含量稳定在2~3g/Nm³时, 硫化期结束, 变换炉12的催化剂床层即可进入强化期;

[0084] d) 强化期的催化剂床层温度达到300℃时, 控制催化剂床层的温度以10~15℃/h的升温速率经过7~15h升温至400~450℃, 液体二硫化碳114加入量60~120 L/h、压力为1.2MPa、入口硫化氢含量在15~20g/Nm³, 高温加压气体113的流量为10000~12000Nm³/h、氢气含量为32%、氧气含量小于0.5%;

[0085] e) 每一催化剂床层温度升至400~450℃时, 开始恒温4~36h, 控制液体二硫化碳114加入量60~120 L/h、压力为1.2MPa、入口硫化氢控制在20~30g/Nm³, 高温加压气体113的流量为10000~12000Nm³/h、氢气含量为32%、氧气含量小于0.5%, 分析出口变换气的硫化氢含量连续出现含量一致且为20~30g/Nm³时, 该催化剂床层强化期结束;

[0086] f) 硫化反应后的变换气与补充至变换炉12出口的新鲜水煤气11混合成为混合气103送入变换水冷器13, 将温度降至30~45℃, 再送至分水器14中; 所述补充至变换炉12出口的新鲜水煤气11的流量为7000~15000 Nm³/h;

[0087] g) 进入分水器14中的混合气104, 经分水器14分离凝液的混合气105进入甲醇洗15中进行酸性气体分离, 分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收, 其它气体进入深冷分离器16进一步分离掉氢气108后送去火炬22燃烧;

[0088] h) 经硫化氢回收塔17回收的硫化氢110进入硫化氢压缩机19加压至压力达到1.0MPa后输出,与深冷分离器16分离出来的氢气108一同送往开工加热器20;

[0089] i) 加压后硫化氢111与深冷分离器16分离出来的氢气108由开工加热器20加热形成高温加压气体113送往变换炉入口101,再与二硫化碳储存装置21送来的液体二硫化碳114混合,然后进入变换炉12中与变换炉12催化剂床层的催化剂进行硫化强化反应;

[0090] j) 循环硫化过程中,由于气化炉10提供的压力为1.0MPa的新鲜水煤气11经变换炉跨线102以7000~15000 Nm³/h的流量补充至变换炉12出口,新鲜水煤气中氢气的含量为32%,随着新鲜水煤气11和二硫化碳的加入,循环硫化系统积存的气体量逐渐增加,多余的其它气体将在深冷分离器16中分离出来,送往火炬22进行燃烧排放;

[0091] k) 硫化阶段的液体二硫化碳114盛装于二硫化碳存储装置21中,在线连续添加液体二硫化碳114时,以压力为3.0MPa的氮气为动力源,将液体二硫化碳114从二硫化碳存储装置21中压出、经流量计计量后送至变换炉12入口与高温加压气体113混合;

[0092] 3) 降温、放硫、硫回收过程:

[0093] a) 强化期结束后,变换炉12的硫化气中硫化氢含量达到20~30g/Nm³,变换炉12进入降温、放硫、脱硫阶段,此时停止向系统中添加液体二硫化碳114,同时停止硫化氢压缩机19,继续输送新鲜水煤气11,利用水煤气自身的动力,逐渐降低开工加热器功率,继续按硫化过程进行催化剂床层的降温操作;催化剂床层降温速率为10~20℃/h,使催化剂床层高点温度由400~450℃降至340~360℃;

[0094] b) 反应后的变换气与补充至变换炉12出口的新鲜水煤气11混合成为混合气103送入变换水冷器13,将温度降至30~45℃,再送至分水器14中;

[0095] c) 进入分水器14中的混合气104,经分水器14分离凝液的变换气105进入甲醇洗15进行酸性气体分离,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器16分离掉氢气108后送去火炬22燃烧;

[0096] d) 经硫化氢回收塔17回收的硫化氢进入硫回收装置18进行分离,得到单质硫固体—硫磺115。

[0097] 实施例3,本实施例与实施例1和实施例2的工艺流程完全相同,所不同的是工艺参数不同,具体如下:

[0098] 1) 升温过程:

[0099] a) 由外界送来以3.0MPa压力输送的氮气116,经过开工加热器20加热后送入变换炉12,为变换炉12内的耐硫催化剂升温,升温后产生的变换气进入变换水冷器13进行降温,温度下降至30~45℃后,再进入分水器14中,经分水器14分离凝液的混合气105进入甲醇洗15中进行酸性气体分离,再由深冷分离器16将其送至开工加热器20循环使用,变换炉12内的催化剂床层温度达到220℃后,停止输送氮气;

[0100] b) 关闭阀门1,打开阀门2,气化炉10以0.3MPa的压力输送的温度为35℃的新鲜水煤气11经过变换炉跨线102进入变换炉12的出口,与变换炉12升温后产生的变换气混合成为混合气103进入变换水冷器13进行降温,温度下降至30~45℃后的混合气104进入分水器14中;所述新鲜水煤气11的流量为300~20000Nm³/h;

[0101] c) 进入分水器14中的混合气104,经分水器14分离凝液的混合气105进入甲醇洗15中进行酸性气体分离,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收,其它气体

进入深冷分离器16进一步分离掉氢气108后送去火炬22燃烧;

[0102] d) 经硫化氢回收塔17回收后输出的硫化氢110压力为0.05 MPa, 进入硫化氢压缩机19加压至压力达到0.1 MPa后输出, 与深冷分离器16分离出来的氢气108一同送往开工加热器20;

[0103] e) 由开工加热器20加热形成的高温加压气体113送往变换炉入口101, 再与二硫化碳储存装置21送来的液体二硫化碳114混合, 然后进入变换炉12中给变换炉12催化剂床层的催化剂升温, 以变换炉12的催化剂床层的高点温度为基准, 温度升至250℃时恒温2~4h, 以保持催化剂床层各点的温度平衡; 所述高温加压气体113包含硫化氢、氢气, 其温度为300℃、压力为0.1MPa ;

[0104] f) 升温期间每h进行一次各点温度记录和氢含量及氧含量分析, 变换炉入口101的氢气含量为39%, 氧气含量小于0.5%, 每30分钟排放一次冷凝液, 需要排放冷凝液的设备包括变换炉12、分水器14、硫化氢回收塔17、硫化氢压缩机19、各管线低点导淋;

[0105] 2) 硫化过程:

[0106] a) 打开阀门1, 气化炉10以0.3MPa的压力输送的新鲜水煤气11, 一部分进入变换炉入口101、另一部分经变换炉跨线102补充至变换炉12出口; 所述新鲜水煤气11的流量为300~20000Nm³/h, 进入变换炉入口101的新鲜水煤气11的流量为300~5000Nm³/h, 进入变换炉跨线102的新鲜水煤气11的流量为7000~15000Nm³/h;

[0107] b) 变换炉12的催化剂床层各点温度均达到250℃时, 且与开工加热器16的出口温度的温度差为20~40℃时, 开始配入液体二硫化碳114, 液体二硫化碳114的加入量为50~120 L/h、压力为0.2MPa、二硫化碳馏出率为97.5%, 高温加压气体113的流量为8000~10000Nm³/h、氢气含量为39%、氧气含量小于0.5%, 液体二硫化碳114与高温加压气体113混合后进入变换炉入口101, 液体二硫化碳114气化的同时与氢气发生氢解反应, 方程式为: $CS_2 + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2S$, 生成硫化氢后进入变换炉12的催化剂床层与催化剂进行硫化反应, 随着温度由250℃逐渐升高, 变换炉12内的催化剂发生硫化反应, 催化剂逐渐被活化;

[0108] c) 控制变换炉12的催化剂床层的温度以10~15℃/h的升温速率经过2~5h升至300℃, 液体二硫化碳114的加入量为60~120 L/h、压力为0.2MPa、二硫化碳馏出率为97.5%, 高温加压气体113的流量为8000~10000Nm³/h、氢气含量为39%、氧气含量小于0.5%, 分析变换炉12的催化剂床层的变换气, 变换气的硫化氢含量稳定在2~3g/Nm³时, 硫化期结束, 变换炉12的催化剂床层即可进入强化期;

[0109] d) 强化期的催化剂床层温度达到300℃时, 控制催化剂床层的温度以10~15℃/h的升温速率经过7~15h升温至400~450℃, 液体二硫化碳114加入量60~120 L/h、压力为0.2MPa、入口硫化氢含量在15~20g/Nm³, 高温加压气体113的流量为10000~12000Nm³/h、氢气含量为39%、氧气含量小于0.5%;

[0110] e) 每一催化剂床层温度升至400~450℃时, 开始恒温4~36h, 控制液体二硫化碳114加入量60~120 L/h、压力为0.2MPa、入口硫化氢控制在20~30g/Nm³, 高温加压气体113的流量为10000~12000Nm³/h、氢气含量为39%、氧气含量小于0.5%, 分析出口硫化气的硫化氢含量连续出现含量一致且为20~30g/Nm³时, 该催化剂床层强化期结束;

[0111] f) 硫化反应后的变换气与补充至变换炉12出口的新鲜水煤气11混合成为混合气103送入变换水冷器13, 将温度降至30~45℃, 再送至分水器14中; 所述补充至变换炉12出

口的新鲜水煤气11的流量为7000~15000Nm³/h;

[0112] g) 进入分水器14中的混合气104,经分水器14分离凝液的混合气105进入甲醇洗15中进行酸性气体分离,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器16进一步分离掉氢气108后送去火炬22燃烧;

[0113] h) 经硫化氢回收塔17回收的硫化氢110进入硫化氢压缩机19加压至压力达到0.1MPa后输出,与深冷分离器16分离出来的氢气108一同送往开工加热器20;

[0114] i) 加压后硫化氢111与深冷分离器16分离出来的氢气108由开工加热器20加热形成高温加压气体113送往变换炉入口101,再与二硫化碳储存装置21送来的液体二硫化碳114混合,然后进入变换炉12中与变换炉12催化剂床层的催化剂进行硫化强化反应;

[0115] j) 循环硫化过程中,由于气化炉10提供的压力为0.1MPa的新鲜水煤气11经变换炉跨线102以7000~15000Nm³/h的流量补充至变换炉12出口,新鲜水煤气中氢气的含量为39%,随着新鲜水煤气11和二硫化碳的加入,循环硫化系统积存的气体量逐渐增加,多余的其它气体将在深冷分离器16中分离出来,送往火炬22进行燃烧排放;

[0116] k) 硫化阶段的液体二硫化碳114盛装于二硫化碳存储装置21中,在线连续添加液体二硫化碳114时,以压力为3.0MPa的氮气为动力源,将液体二硫化碳114从二硫化碳存储装置21中压出、经流量计计量后送至变换炉12入口与高温加压气体113混合;

[0117] 3) 降温、放硫、硫回收过程:

[0118] a) 强化期结束后,变换炉12的硫化气中硫化氢含量达到20~30g/Nm³,变换炉12进入降温、放硫、脱硫阶段,此时停止向系统中添加液体二硫化碳114,同时停止硫化氢压缩机19,继续输送新鲜水煤气11,利用水煤气自身的动力,逐渐降低开工加热器功率,继续按硫化过程进行催化剂床层的降温操作;催化剂床层降温速率为10~20℃/h,使催化剂床层高点温度由400~450℃降至340~360℃;

[0119] b) 反应后的变换气与补充至变换炉12出口的新鲜水煤气11混合成为混合气103送入变换水冷器13,将温度降至30~45℃,再送至分水器14中;

[0120] c) 进入分水器14中的混合气104,经分水器14分离凝液的变换气105进入甲醇洗15进行酸性气体分离,分离的闪蒸气107进入硫化氢回收塔17进行硫化氢回收,其它气体进入深冷分离器16分离掉氢气108后送去火炬22燃烧;

[0121] d) 经硫化氢回收塔17回收的硫化氢进入硫回收装置18进行分离,得到单质硫固体—硫磺115。

[0122] 本发明的一种耐硫变换催化剂循环硫化工艺能够应用于现有技术的耐硫变换催化剂循环硫化工艺的技术改造:

[0123] 1. 所述变换炉跨线102置于变换炉20两端,变换炉跨线102的入口端置于气化炉10与二硫化碳储存装置21之间并密封连接,变换炉跨线102的出口置于变换炉12与变换水冷器13之间并密封连接,在二硫化碳储存装置21入口与开工加热器20之间设置阀门1,在变换炉12与变换炉跨线102的出口之间设置阀门2;

[0124] 2所述硫化氢压缩机19置于硫化氢回收塔17与开工加热器20之间,硫化氢压缩机19的入口与硫化氢回收塔17的出口密封连接、出口置于开工加热器20与氮气116的入口之间并密封连接;

[0125] 3. 利用硫回收装置18进行硫化尾气收集处理;

[0126] 4.利用深冷分离器回收硫化气中的氢气。

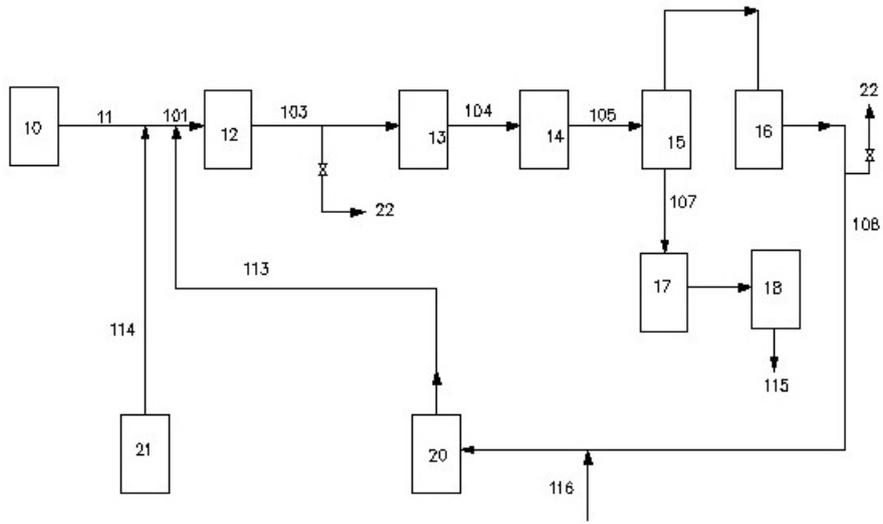


图1

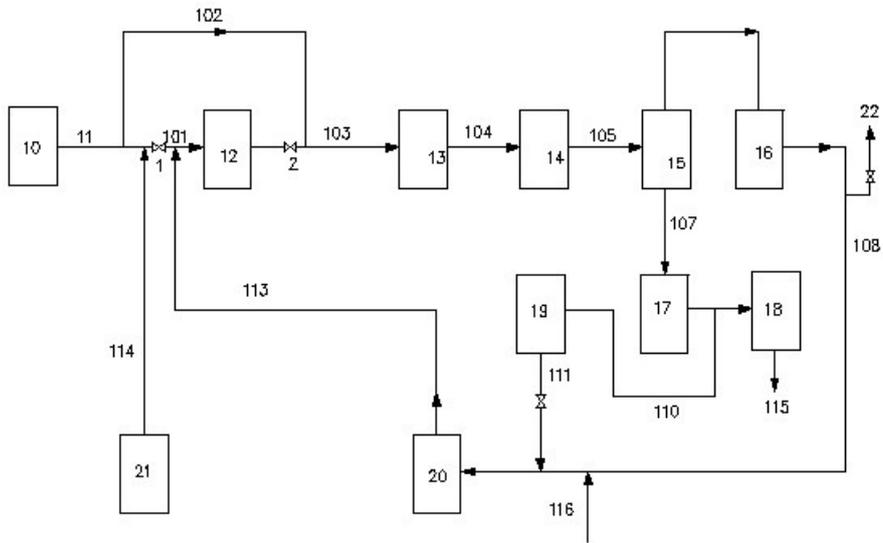


图2

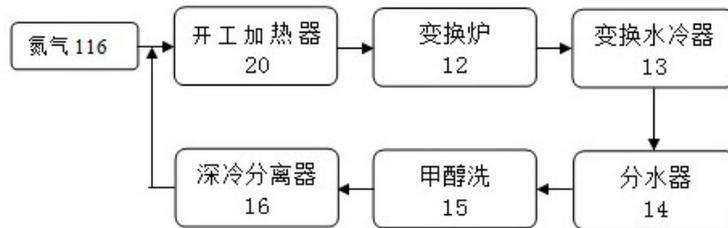


图3

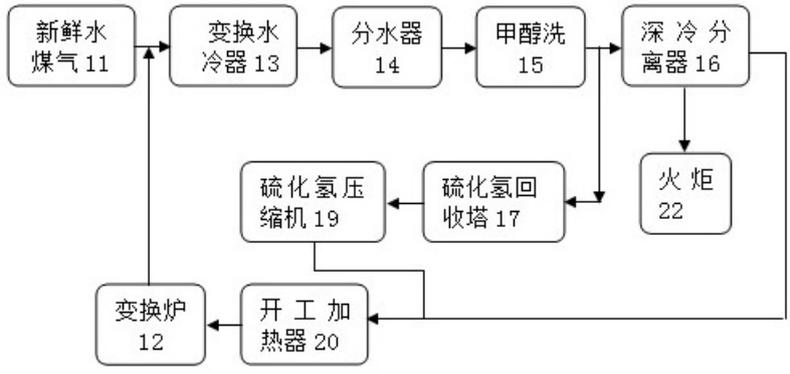


图4

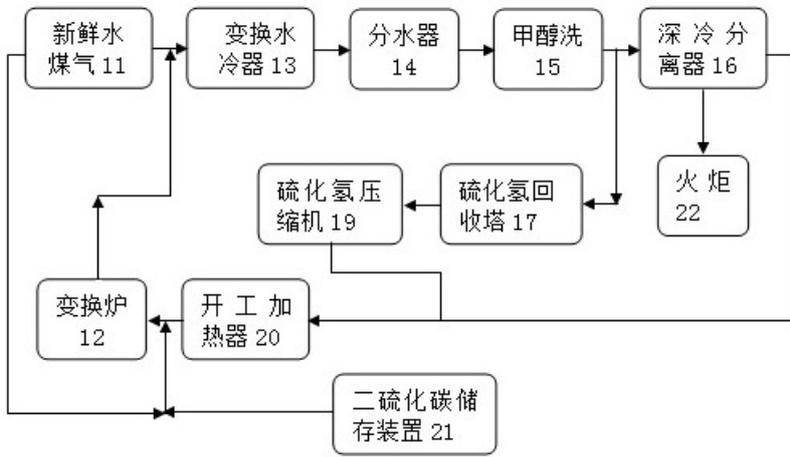


图5

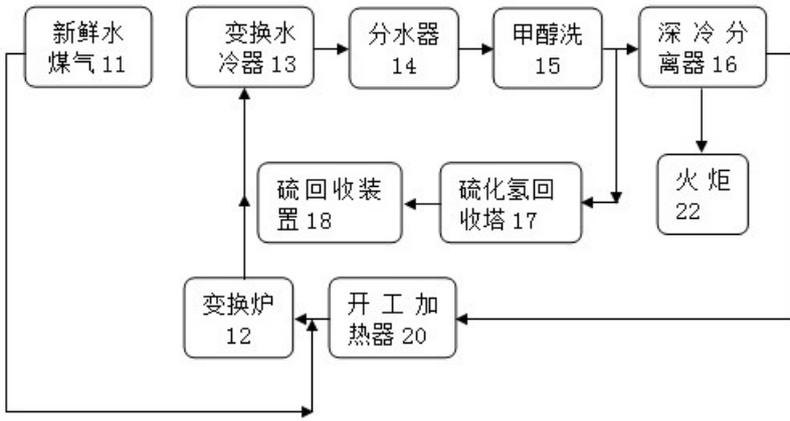


图6