



# SUPERCLAUS<sup>®</sup>和 EUROCLAUS<sup>®</sup>硫磺回收工艺

## 在煤气化制甲醇和合成氨厂的应用

作者：郑彦彬 谢莹 王威

北京荷兰荷丰技术公司，北京  
sales@hofung-technology.com

**[摘要]** 近年来以煤为原料制甲醇和合成氨装置不断增加，可以预测在未来几年内这样的装置还会不断增加且规模趋于大型化。但日趋严格的环保法规对我国煤气化制甲醇和合成氨装置提出了新的要求。针对这样的情况，本文综合分析了该领域尾气处理的现状；并从 SUPERCLAUS<sup>®</sup>和 EUROCLAUS<sup>®</sup>的工艺特点，工艺流程等方面阐述了两种工艺在煤气化制甲醇和合成氨厂应用的可行性。

**[关键词]** 脱硫 气体净化 尾气处理 SUPERCLAUS<sup>®</sup> EUROCLAUS<sup>®</sup>

### 背景

我国能源探明储量中，96 %是煤炭，油气资源仅占总量的 4 %左右。因此煤炭是我国能源的主力，所以近几年内以煤为原料制甲醇和合成氨厂不断增多，以缓解油气资源的压力。

近几年，国内新建的合成氨和甲醇装置中的气体净化大都采用德国鲁奇公司的低温甲醇洗 (Rectisol<sup>®</sup>) 和国内自行开发的 NHD 法气体净化技术。无论采用哪种技术，溶剂再生后的酸性气体中 H<sub>2</sub>S 浓度一般在 25 vol. %-30 vol. %。面对这样的情况，现有的 CLAU S 硫磺回收装置已不再适合低 H<sub>2</sub>S 浓度酸性气净化要求。不带 SCOT 尾气处理过程的 CLAU S 装置，排出的尾气无法满足国家 GB16797-1996《大气污染物综合排放标准》中规定的已建装置 SO<sub>2</sub> 排放浓度必须小于 1200 mg/Nm<sup>3</sup> 和新建装置 SO<sub>2</sub> 排放浓度必须小于 960 mg/Nm<sup>3</sup> 的排放指标。

为了提高 CLAU S 装置总硫磺回收率，同时减少有害物质的排放；从 20 世纪 50 年代以来，荷兰 Comprimo 公司和 VEG 气体研究院与 Utrecht 大学合作开发了一种 SUPERCLAUS<sup>®</sup>工艺，使硫磺回收率在没有尾气处理过程的情况下达到 99.0 %以上；而 EUROCLAUS<sup>®</sup>工艺可使硫磺回收率在没有尾气处理过程的情况下达到 99.4 %以上。因此，SUPERCLAUS<sup>®</sup>和 EUROCLAUS<sup>®</sup>工艺是新建煤气化制甲醇和合成氨厂酸性气硫磺回收装置，和现有 CLAU S 装置改造的最佳选择。

### 一. 以煤为原料制甲醇和合成氨装置酸性尾气处理的现状

目前，国内以煤为原料制备甲醇和合成氨装置气体净化过程大多采用低温甲醇洗 (Rectisol<sup>®</sup>)或 NHD 技术。其溶剂再生后的酸性气具有 H<sub>2</sub>S 浓度低 (通常在 25 vol. %-30 vol. %)，气量不大的特点。而我国原有或某些新建的甲醇厂和合成氨厂通常采用单一的常规 Claus 工艺，即在 CLAU S 装置的上游没有气体吸收段 (意味着酸性气无法提浓)；同样，在 CLAU S 装置下游也没有尾气处理装置 (SCOT)；这样根本不可能满足国家现有的气体排放指标。其主要原因是：低酸性气浓度使得燃烧段的温度较低，这样造成其它杂质燃烧不完全；其次，由于常规 CLAU S 工艺本身的限制，对于较高酸性气浓度理论上的回收率通常为 96 %-98 %，实际回收率只能达到 94 %-97 %。所以，目前大多数采用单一的常规 CLAU S 工艺处理的工厂都存在着尾气排放超标问题。

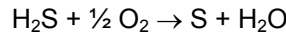
针对这一现状，SUPERCLAUS<sup>®</sup>和 EUROCLAUS<sup>®</sup>在没有气体吸收提浓和尾气处理的情况下可以使硫磺回收率达到 99.0 %和 99.4 %。完全可以使排放气达到国家现有的指标，是煤化工领域酸性气治理过程的最佳选择。

### 二. SUPERCLAUS<sup>®</sup>和 EUROCLAUS<sup>®</sup>硫磺回收工艺介绍

#### 1. SUPERCLAUS<sup>®</sup>超级克劳斯硫磺回收工艺

SUPERCLAUS<sup>®</sup>硫磺回收工艺是传统克劳斯工艺的延伸。在常规 CLAU S 工艺基础上，添加一个选择性催化氧化反应段，将来自最后一级 CLAU S 段的过程气中残余 H<sub>2</sub>S 选择氧化为元素硫，从而将硫磺回收率提高到 99.0 %以上。其工艺流程简图如图 1 所示。

基于这样的理念，超级克劳斯工艺的克劳斯部分不再控制  $H_2S:SO_2=2:1$ ，而是控制最后一级克劳斯反应器出口的  $H_2S$  浓度。其反应方程式为：



由于该反应是热力学完全反应，所以可以获得较高的硫磺回收率。超级克劳斯工艺的主要特点：

- 不要求精确控制  $H_2S/SO_2$  的比例，而是控制最后一级克劳斯反应器出口过程气中  $H_2S$  含量在 0.6-1.5 vol. %之间，使的操作变的灵活方便；
- 选择性氧化反应 ( $H_2S + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow S + H_2O$ ) 是一个热力学完全反应，因此可以达到很高的转化率；
- 使用一种特殊的选择性氧化催化剂，该催化剂对水和过量氧均不敏感，可以将克劳斯尾气中大部分  $H_2S$  直接氧化为元素硫。其效率可达 85 %-95 %，且不发生副反应；
- 由于上游克劳斯采用了硫化氢过量操作，抑制了尾气中二氧化硫含量，因此装置总硫磺回收率高。所以，SUPERCLAUS®反应段具有硫磺回收和尾气处理的双重作用；
- 由于超级克劳斯工艺采用过量空气操作从而产生较少的二氧化硫，因此对空气的控制要求不是很严格。可以采用简单的流量控制回路；
- 超级克劳斯催化剂具有良好的热稳定性、化学稳定性和机械强度，催化剂寿命长；
- 适用于酸性气浓度范围广， $H_2S$  浓度可以从 23 vol. %-93 vol. %。

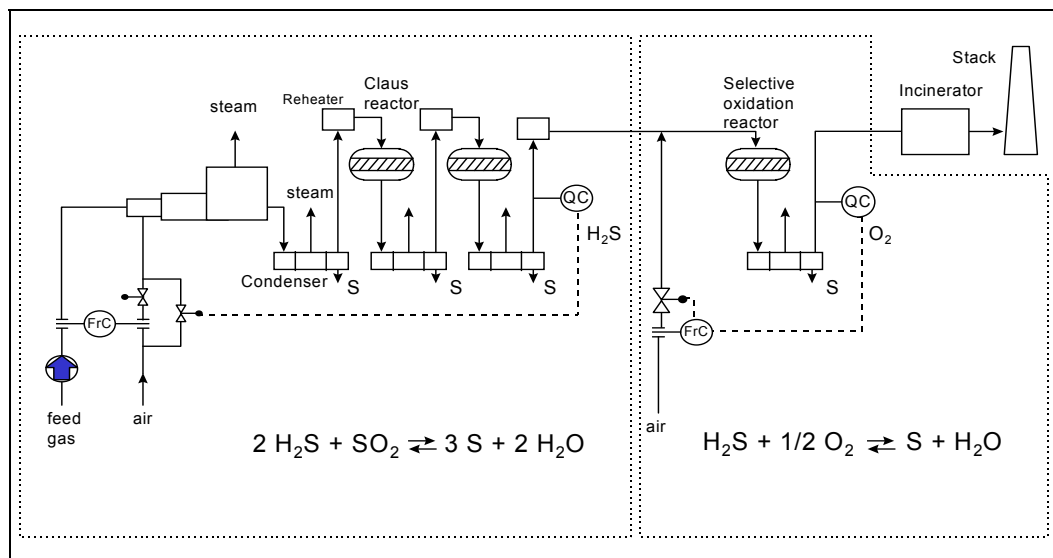


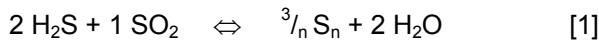
图 1 SuperClaus 工艺流程简图

## 2. EUROCLAUS® (Extremely Upgraded Reduction Oxidation Claus)工艺

EUROCLAUS®工艺是在 SUPERCLAUS®技术的基础上开发的。目的是在不增加额外投资的基础上，将硫磺回收率提高到 99.4 %或更高。EUROCLAUS®工艺与 SUPERCLAUS®工艺区别在于，在最后一级克劳斯催化反应器床层中的克劳斯催化剂下面装填了一层加氢还原催化剂，将  $SO_2$  还原成  $S$  和  $H_2S$ ，使总硫回收率得以大大提高。根据酸性气体进料量和催化反应器数量，EUROCLAUS®工艺硫回收率可以达到 99.4 %以上。

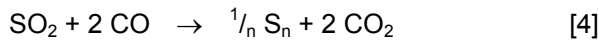
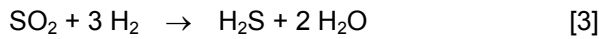
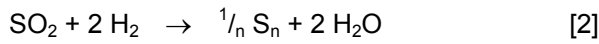
EUROCLAUS<sup>®</sup>工艺中，通过以下三种途径生成单质硫：

克劳斯反应：



SO<sub>2</sub> 催化还原反应：

通过下面反应，SO<sub>2</sub>被克劳斯尾气中的 H<sub>2</sub> 和 CO 还原生成硫和 H<sub>2</sub>S：



H<sub>2</sub>S 选择氧化反应：

最后，H<sub>2</sub>S 被选择性催化氧化生成硫：

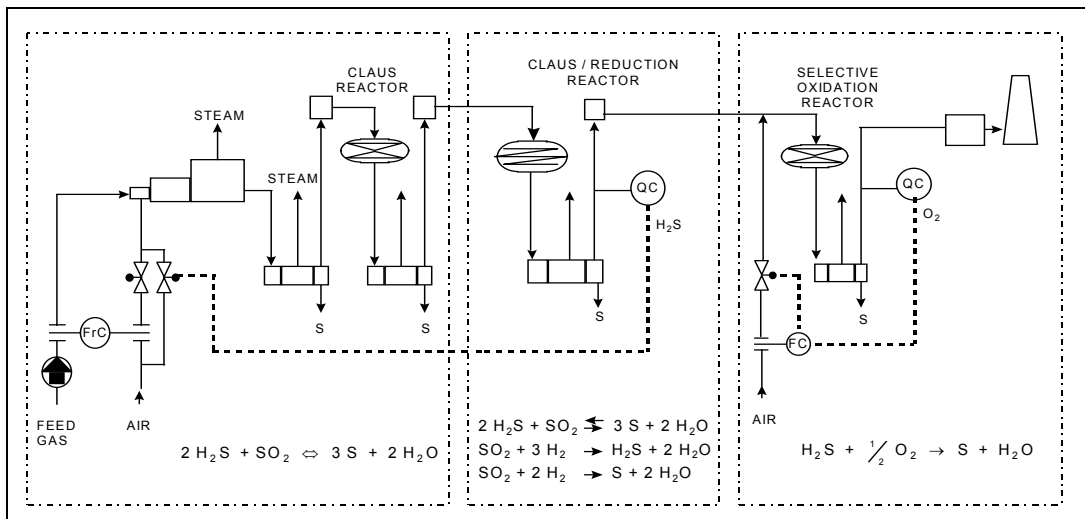
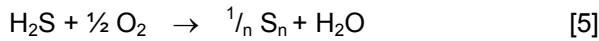


图 2 EUROCLAUS<sup>®</sup>工艺流程简图

### 三. SUPERCLAUS<sup>®</sup>和 EUROCLAUS<sup>®</sup>在以煤为原料的甲醇合成和合成氨领域中应用的可行性

#### 1. 富氧燃烧技术

如前所述，甲醇合成和合成氨装置的酸性尾气主要来自于气体净化工段的低温甲醇洗 (Rectisol<sup>®</sup>)或 NHD 过程的溶剂再生部分。这部分酸性气由于硫化氢浓度低 (23 vol. %-30 vol. %)，气量小而给常规 Claus 工艺带来很大的困难。为此，选择带有富氧燃烧技术的 SUPERCLAUS<sup>®</sup>和 EUROCLAUS<sup>®</sup>是一种极佳的选择。根据上述硫化氢浓度的范围，通常要在燃烧段采用 100 %纯氧。以保证过程气的充分燃烧。

#### 2. 深冷器技术

为了进一步提高硫回收率，在 SUPERCLAUS<sup>®</sup>和 EUROCLAUS<sup>®</sup>工艺中使用了一种深冷器技术。这种垂直换热器用来作为 SUPERCLAUS<sup>®</sup>和 EUROCLAUS<sup>®</sup>工艺中最后一级硫冷凝器，通过并流的环境空气冷却，如图 3 所示。深冷器可以将过程气冷却到硫磺的凝固点温度，即 114.5 °C 附近。由此把硫蒸气的损失降到最低水平，通常可以减少近 0.06 % 的硫损失。深冷器可以连续操作，不会被固态硫磺堵塞。

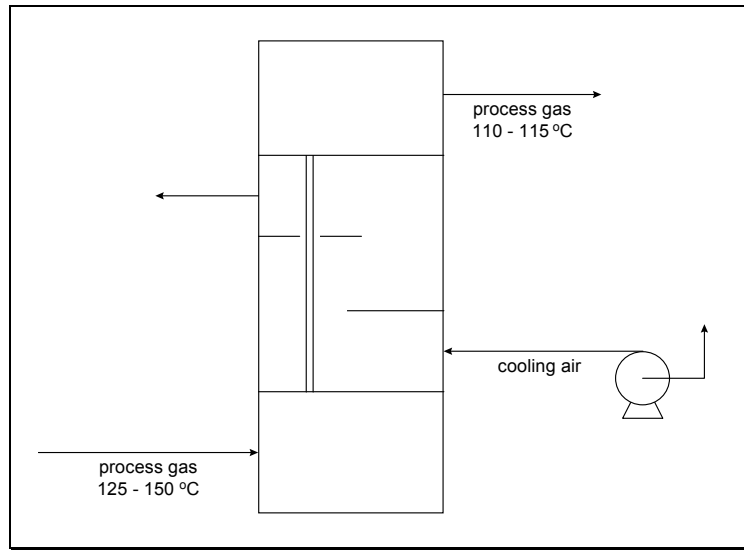


图 3 深冷器示意图

3. 投资与公用工程消耗对比

3.1. 投资比较

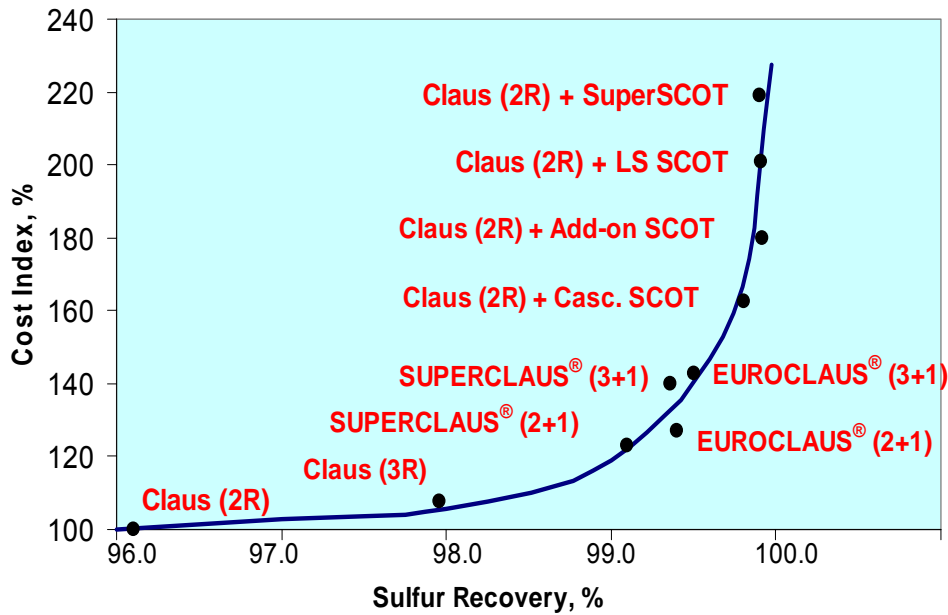


图 4 常规克劳斯装置、SUPERCLAUS<sup>®</sup>装置和 EUROCLAUS<sup>®</sup>装置投资比较  
注：2、3-常规 CLAU S 的反应级数；R-催化反应器；1-一级 SUPERCLAUS 或 EUROCLAUS

图 4 是几种硫磺回收装置投资比较分析图，以两级克劳斯装置投资为基础。从图中可以看出，与带有 SCOT 过程的 CLAU S 装置相比，虽然没有尾气处理装置，但是 EUROCLAUS<sup>®</sup>装置和 SUPERCLAUS<sup>®</sup>装置依然可以达到较高的硫回收率 (99.0 % 以上)，且投资较低。而 EUROCLAUS<sup>®</sup>装置和 SUPERCLAUS<sup>®</sup>装置相比，其投资基本上相当，但是 EUROCLAUS<sup>®</sup>装置的硫回收率更高一些。与常规的 CLAU S 硫磺回收装置相比，其主要优势是投资相当，但硫磺回收率有明显的提高。

## 3.2. 公用工程消耗的比较

表 1 以 100 吨/天硫磺回收产量为基础的几种典型硫磺回收装置

公用工程消耗的对比。

	3CR	2CR +1SCR	2CR +1ECR	2CR +SCOT
硫回收率 / %	97.6	99.0	99.4	99.9
燃料气消耗 / 吨/h	0.06	0.07	0.07	0.11
锅炉给水消耗 / m <sup>3</sup> /h	12.5	11.8	11.8	13.7
中压蒸汽产量 (燃烧炉) / 吨/h	8.7	8.5	8.5	9.3
低压蒸汽产量 (冷凝器) / 吨/h	3.1	2.7	2.7	3.8
低压蒸汽消耗 (装置加热) / 吨/h	0.4	0.4	0.4	2.6
电消耗 / KW	175	196	196	320
酸水量 / 吨/h	-	-	-	2.4

注: 3CR-三级克劳斯反应; 2CR+1SCR-二级克劳斯反应+一级 SUPERCLAUS<sup>®</sup>; 2CR+1ECR-二级克劳斯反应+一级 EUROCLAUS<sup>®</sup>

从表 1 中可以看出, 相同硫磺产量, 但采用 SUPERCLAUS<sup>®</sup> 和 EUROCLAUS<sup>®</sup> 工艺硫磺回收率相比常规 CLAU S 工艺有很大的提高, 分别可以达到 99.0 % 和 99.4 %。但公用工程消耗没有明显增加, 反而有些出现了降低。与常规 CLAU S+SCOT 尾气处理工艺相比, 公用工程消耗的优势更为明显。

综上所述认为, 对于以煤为原料制备甲醇和合成氨工厂的酸性尾气脱硫, 常规的单一 CLAU S 工艺硫磺回收率已不能满足日益严格的环保要求。如果采用常规 CLAU S 工艺+SCOT 尾气处理装置, 虽然硫磺回收率很高, 但投资和公用工程消耗都相对较大; 对于没有溶剂吸收装置的煤化工领域来说, 不是一个很好的选择。而采用 SUPERCLAUS<sup>®</sup>和 EUROCLAUS<sup>®</sup>工艺, 可以在没有尾气处理的情况下, 使尾气排放完全达到国家现有的和未来的排放指标; 因此, 是煤气化制甲醇和合成氨厂最佳的选择。

四. SUPERCLAUS<sup>®</sup>工艺在煤化工领域中应用实例

2005 年 10 月荷兰荷丰技术公司 (北京) 向国内一大型煤气化制甲醇项目转让了 SUPERCLAUS<sup>®</sup> 技术, 并负责基础设计和提供相关主要设备及催化剂, 中国华陆工程科技有限公司 (化工六院) 负责详细设计。

该甲醇项目以中国中西部地区煤为原料, 上游采用德士古煤气化技术产生合成气, 为下游制备甲醇提供原料。项目预计甲醇生成能力为 60 万吨/年。整体工程将于 2007 年 7 月建成并投产。

经过反复的技术论证和交流, 最终采用了富氧式 SUPERCLAUS<sup>®</sup> 处理低温甲醇洗 (Rectisol<sup>®</sup>) 溶剂再生部分的酸性气。硫磺回收能力为 17 吨/天, 硫磺回收率为 99.0%, 排放气中 SO<sub>2</sub> ≤ 960 mg/Nm<sup>3</sup>。该项目酸性气的物性数据如表 2 所示。

表 2 酸性气物性数据表

组成	含量 / mol. %
CO <sub>2</sub>	72.684
CO	0.651
H <sub>2</sub>	0.532
CH <sub>4</sub>	0.006
N <sub>2</sub>	0.026
Ar	0.002
H <sub>2</sub> S	25.305
COS	0.703
MeOH	0.091
H <sub>2</sub> O	0.000
温度 / °C	24.1
压力 / Mpa(g)	0.079
流量 / Nm <sup>3</sup> /h	1891.2

#### 4.1. 流程简述

该 SUPERCLAUS<sup>®</sup>装置包括 1 个加热段，2 个 CLAU S 催化段和 1 个超级克劳斯催化段。其简化的工艺流程与图 1 类似。

首先工艺气要经过预热到 230 °C，然后进入到主燃烧炉，该段采用 100 %纯氧进行富氧式燃烧，使得 H<sub>2</sub>S 部分燃烧和其它杂质全部燃烧掉；并控制最后一级 CLAU S 反应器出口 H<sub>2</sub>S 浓度为 0.75 vol. %，从而获得最佳的硫磺回收率；随后过程气通过废热锅炉管束，带走燃烧炉和燃烧室中产生的热量，过程气被冷却下来并副产饱和和低压蒸汽；之后过程气再进入一级硫磺冷凝器，将硫蒸汽从过程气中冷凝下来，从而使液态硫从过程气中分离出来；然后过程气再次被加热到催化转化的最佳温度 240 °C，使过程气中的硫化氢与二氧化硫在催化剂上进行反应直到达到平衡为止，高温有利于获得良好的 COS 和 CS<sub>2</sub> 的转化；然后再经二级冷凝器捕获硫磺后，加热到 210 °C 后进入二级 CLAU S 反应器再次转化；之后依次经过三级冷凝器捕获硫磺后，再次升温到 200-210 °C 后进入到最后一级催化转化反应器即超级克劳斯段；该反应器中装填有特殊的选择性催化氧化催化剂，在通入过量空气的情况下将克劳斯尾气中剩余的 H<sub>2</sub>S 转化为元素硫。从超级克劳斯反应器出口来的含有非常少量的硫化氢过程气进入深冷器，将过程气中的硫磺最大限度的捕集下来，然后尾气直接送入焚烧炉焚烧后排放。

#### 4.2. 关键设备

超级克劳斯装置的关键设备包括主燃烧炉烧嘴、废热锅炉、一、二级硫磺冷凝器、深冷器、各级过程气的在线加热烧嘴等。

为了使装置平面布置更加紧凑，分别采用废热锅炉和一、二级硫磺冷凝器；一、二级克劳斯反应器和超级克劳斯反应器组合式设计。

#### 4.3. 先进控制

为了实现装置的安全平稳运行，确保产品质量，装置采用 DCS 先进控制。此外，为了获得较高的硫磺回收率，采用先进的硫化氢和 SO<sub>2</sub> 在线分析仪和先进的燃烧炉配风系统，简称 ABC 系统，以保证装置操作实现最优化。

## 五. 结论

- 选择硫磺回收工艺主要考虑经济性、技术性和保证国家现有的和未来的环保指标。所以，在以煤为原料制备甲醇和合成氨厂酸性尾气处理装置采用 SUPERCLAUS<sup>®</sup> 或 EUROCLAUS<sup>®</sup>，将是一种最佳的选择。

- SUPERCLAUS® 和 EUROCLAUS®工艺特点:
  - 硫磺回收率高, 有害物质排放少;
  - 装置操作简单, 运行平稳可靠;
  - 装置操作弹性高, 操作下线可以达到 15 %;
  - 装置的可靠性高, 非计划性停车时间低于 1 %;
  - 催化剂使用寿命长;
- 与常规 CLAU+SCOT 装置相比, 投资低, 对于没有气体吸收装置的工厂来说 SUPERCLAUS® 和 EUROCLAUS®是最佳的选择。

#### 参考文献:

1. 赵琦, 超级克劳斯工艺在天然气硫磺回收装置中的应用, 《化肥设计》, 2004 年 2 月第 42 卷第 1 期, P24-26;
2. Lagas, J.A.: “A Survey of Claus Tail Gas Treating Processes”, Paper presented at The 1999 Gas Processing Symposium, Dubai, United Arab Emirates, Apr. 26th - 28th, 1999;
3. Borsboom, J.; Van Grinsven, M.M.M.; Lagas, J.A.: “10 Years of SUPERCLAUS® Experience”, Hydrocarbon Engineering, April 1999, P32-35;
4. Borsboom, J.; Nauta T.D.; Van Nisselrooy, P.; Naumanen, E.: “The EUROCLAUS® Process”, Paper presented at the Stork Engineers & Contractors Sulphur Seminar 1999, Amsterdam, The Netherlands, November 7th - 10th, 1999;
5. Berben, P.; Van de Brink, P.; Geus J., Terörde R.: “SUPERCLAUS® Catalyst Development from Lab to Commercial Products”, Paper presented at the Stork Engineers & Contractors Sulphur Seminar 1999, Amsterdam, The Netherlands, November 7th - 10th, 1999;
6. Borsboom, J.: “SUPERCLAUS® Process Operating Experience”, Paper presented at the Stork Engineers & Contractors Sulphur Seminar 1999, Amsterdam, The Netherlands, November 7th - 10th, 1999