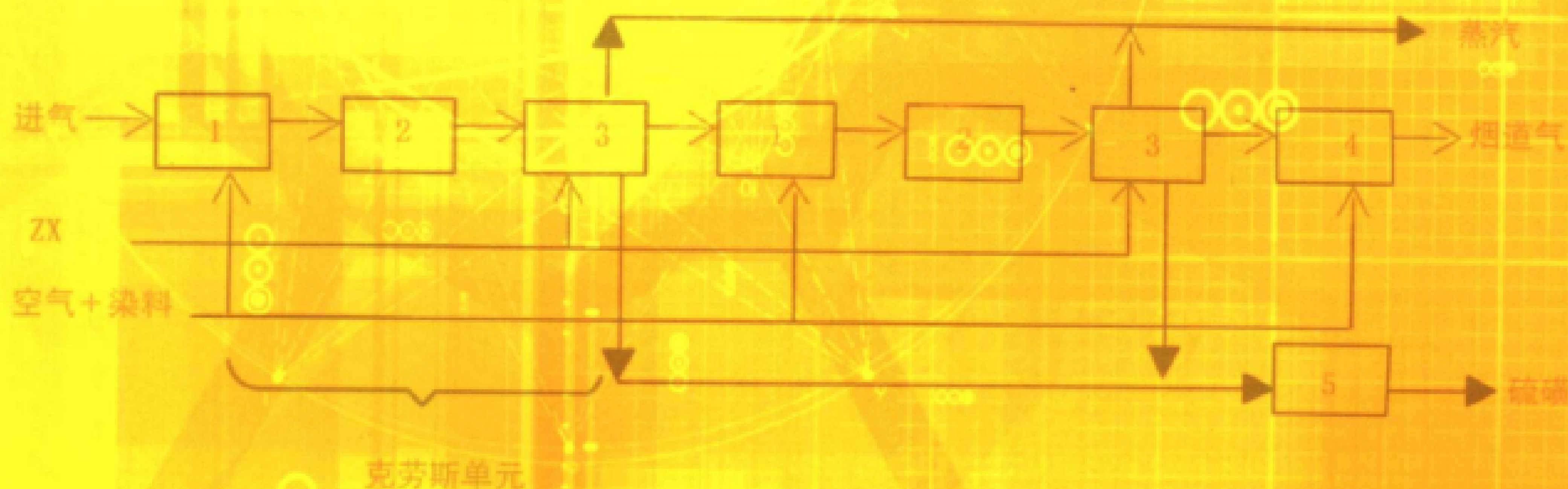


克劳斯法硫磺回收工艺技术

KELAOSIFA LIUHUANG HUI SHOU GONGYI JISHU

陈赓良 肖学兰 杨仲熙 高立新 编著



石油工业出版社
PETROLEUM INDUSTRY PRESS

责任编辑：崔淑红
封面设计：李 丹
责任校对：王 蕾

KELAOSIFA LIUHUANG HUIZHOU GONGYI JISHU

ISBN 978-7-5021-6048-7



9 787502 160487 >

定价：60.00元

克劳斯法硫磺回收工艺技术

陈赓良 肖学兰 杨仲熙 高立新 编著

石油工业出版社

前 言

以醇法工艺脱除原料气中的硫化氢，然后以克劳斯（Claus）法工艺从再生出的酸性气体中回收硫的工艺虽已有 70 年的发展历史，但当前仍然是天然气或炼厂气净化中应用最广泛的工艺。随着全球含硫原油和天然气资源的大量开发，2004 年全球以克劳斯法工艺生产的硫磺量已达到 $46 \times 10^6 \text{t}$ 以上，比 2002 年增加了约 $35 \times 10^6 \text{t}$ 。

进入 21 世纪以来，我国四川东北部地区相继发现了多个硫化氢含量超过 10%（体积分数）的大型天然气田，同时目前每年加工进口含硫原油的数量也已达到 $1 \times 10^8 \text{t}$ 以上，这对缺乏硫磺资源且长期依赖进口的我国而言无疑是个喜讯。因此，近年来建设了数十套克劳斯法硫磺回收装置，总数已达 100 套左右，使之不仅在天然气净化厂，而且在炼厂都已成为不可或缺的重要组成部分。

我国在强制性国家标准《大气污染物综合排放标准》（GB 16297—1996）发布以来，国内有关企业均在提高装置的总硫回收率方面开展了大量研究，取得了可喜成果；在消化吸收引进技术方面也做了很多工作。但与北美及西欧发达国家相比，我国硫磺回收工艺技术的发展水平尚存在一定差距。

自 20 世纪 80 年代中期开始，围绕着提高总硫回收率和降低能量消耗，国外克劳斯法工艺的技术开发取得了长足的进步。在降低能量方面的进步主要体现在：开发出多种新型工艺、硫磺回收工艺与尾气处理工艺相结合、配套催化剂的研制，以及在深入研究反应机理的基础上，数学模型与模拟计算机软件的商品化。

本书结合国内的技术开发实践和装置实例，较系统地介绍了国内外在硫磺回收工艺上的发展概况。由于作者水平有限，书中难免存在错误及不恰当之处，请广大读者不吝赐教。

编著者
2007 年 4 月 2 日

目 录

第一章 克劳斯法硫磺回收工艺原理	1
第一节 克劳斯法工艺的发展过程.....	1
第二节 克劳斯法工艺的热力学基础.....	3
第三节 硫蒸气对克劳斯反应的影响.....	7
第四节 燃烧炉内化学反应的机理	10
参考文献	17
第二章 克劳斯法工艺技术与操作要点	18
第一节 克劳斯法工艺流程	18
第二节 克劳斯法制硫主要设备	24
第三节 尾气灼烧	30
第四节 克劳斯法工艺设计与操作要点	37
参考文献	49
第三章 硫磺回收工艺技术的发展方向	51
第一节 氧基硫磺回收工艺	51
第二节 选择性催化氧化工艺 (Selectox 法)	58
第三节 选择性催化氧化工艺 (TDA 法)	65
第四节 CrystaSulf 法工艺	70
第五节 液相氧化还原法工艺	73
第六节 从硫化氢中回收硫磺和氢气	79
参考文献	83
第四章 液硫的加工与成型	85
第一节 单质硫的性质	85
第二节 多硫化物和硫聚合物	91
第三节 液硫脱气	95
第四节 液硫成型.....	105
第五节 液硫储存及处理的风险性分析.....	108
参考文献.....	116
第五章 尾气处理	118
第一节 尾气排放标准.....	118
第二节 直接灼烧.....	122
第三节 在液相中进行的低温克劳斯反应.....	124
第四节 在固体催化剂上进行的低温克劳斯反应.....	126
第五节 还原—吸收法.....	129
第六节 氧化—吸收法.....	135
第七节 尾气处理工艺的发展方向.....	136

第八节	尾气处理工艺的选择与评价	145
	参考文献	149
第六章	硫磺回收及尾气处理催化剂	150
第一节	克劳斯反应催化剂	152
第二节	低温克劳斯反应催化剂	160
第三节	漏氧保护催化剂	163
第四节	有机硫水解催化剂	165
第五节	选择性催化氧化催化剂	172
第六节	加氢还原催化剂	175
第七节	催化剂的失活及其保护	177
	参考文献	180
第七章	模型化与模拟计算	182
第一节	平衡常数法模型	182
第二节	最小自由能法模型	188
第三节	CS ₂ 等化合物在炉内的生成与转化	191
第四节	动力学模型	202
第五节	模拟计算	208
	参考文献	212

第一章 克劳斯法硫磺回收工艺原理

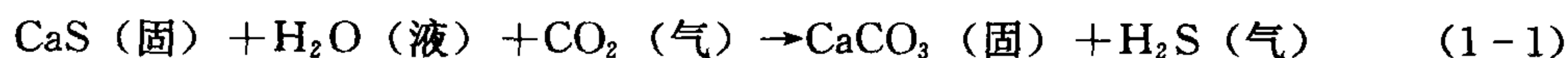
第一节 克劳斯法工艺的发展过程

随着全球含硫原油和天然气资源的大量开发，以克劳斯（Claus）法从酸气中回收元素硫的工艺已成为天然气（或炼厂气）加工的一个重要组成部分。按英国《硫磺》杂志的不完全统计，截至2002年，世界上共有克劳斯法硫磺回收装置548套，设计处理能力为 $5400 \times 10^4 \text{ t/a}$ ，其中从天然气净化装置回收硫磺的设计处理能力为 $2850 \times 10^4 \text{ t/a}$ ，所占比例为52%。2004年全球以克劳斯法工艺生产的硫磺量已达到 $4600 \times 10^4 \text{ t}$ 以上，比2002年增加了约 $350 \times 10^4 \text{ t}$ ，年平均增长率为3.8%^[1]。

21世纪初以来，我国在四川省东北部地区相继发现了罗家寨、渡口河、普光等高含硫化氢的大型天然气田，其 H_2S 平均含量为10%~20%（摩尔分数），正在规划和建设中的克劳斯法装置的规模已达到或超过 $30 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。与此同时，我国从20世纪90年代起，炼油工业大量加工进口含硫原油，也相继（或正在）建设了近10套大型的克劳斯法硫磺回收装置，最大处理规模也已达到 $10 \times 10^4 \text{ t/a}$ 左右；而且为了达到国家标准（GB 16297—1996）对排放尾气中二氧化硫含量的要求，对含硫原料气而言，装置相应的总硫回收率必须达到不低于99.8%的水平。因此，在此背景下进一步加强克劳斯法硫磺回收（及其尾气处理）工艺的技术开发，对我国油气加工工业的发展极具现实意义。

一、原始克劳斯法工艺

从1883年英国化学家克劳斯（Claus）提出原始的克劳斯法制硫工艺至今已有100多年的历史。原始克劳斯法是一个两阶段过程，专门应用于回收Leblanc法生产碳酸钠时所消耗的硫磺。第1阶段是把 CO_2 导入由水和硫化钙（ CaS ）组成的淤浆中，按以下反应得到 H_2S ：



第2阶段是把 H_2S 和空气混合后导入一个装有催化剂的容器，催化剂床层预先以某种方式预热至所需温度。反应开始后，以控制反应物流量的方法保持恒定的床层温度。显然，为了控制反应温度，此工艺只能在空速很低的条件下进行（对 H_2S 仅为 $2 \sim 3 \text{ h}^{-1}$ ），导致催化反应器体积甚大，且释放的大量反应热也无法回收利用（图1-1），故难以在大型装置上使用。原始克劳斯工艺的主要化学反应表示如下：



二、改良克劳斯法工艺

1938年德国法本（Farbenindustrie）公司对原始克劳斯法工艺做了重大改革，其要点是把 H_2S 的氧化分为2个阶段完成（图1-2）。第1阶段为热反应阶段，有1/3体积的 H_2S 在

燃烧（反应）炉内被氧化为 SO_2 ，并释放出大量反应热；第 2 阶段为催化反应阶段，即剩余的 $2/3$ 体积 H_2S 在催化剂作用下与生成的 SO_2 继续反应生成元素硫^[2]。

由图 1-1 和图 1-2 可看出，由于在燃烧炉后设置了废热锅炉，炉内反应所释放的热量约有 80% 可以回收，且催化转化反应器的温度也可通过控制过程气的温度加以调节，基本排除了反应器温度控制困难的问题，大大提高了装置的处理容量，从而奠定了现代改良克劳斯法硫磺回收工艺的基础。

原始的克劳斯法工艺现已不再使用，下面介绍的克劳斯法工艺均指以图 1-2 所示流程为基础的改良克劳斯法工艺。

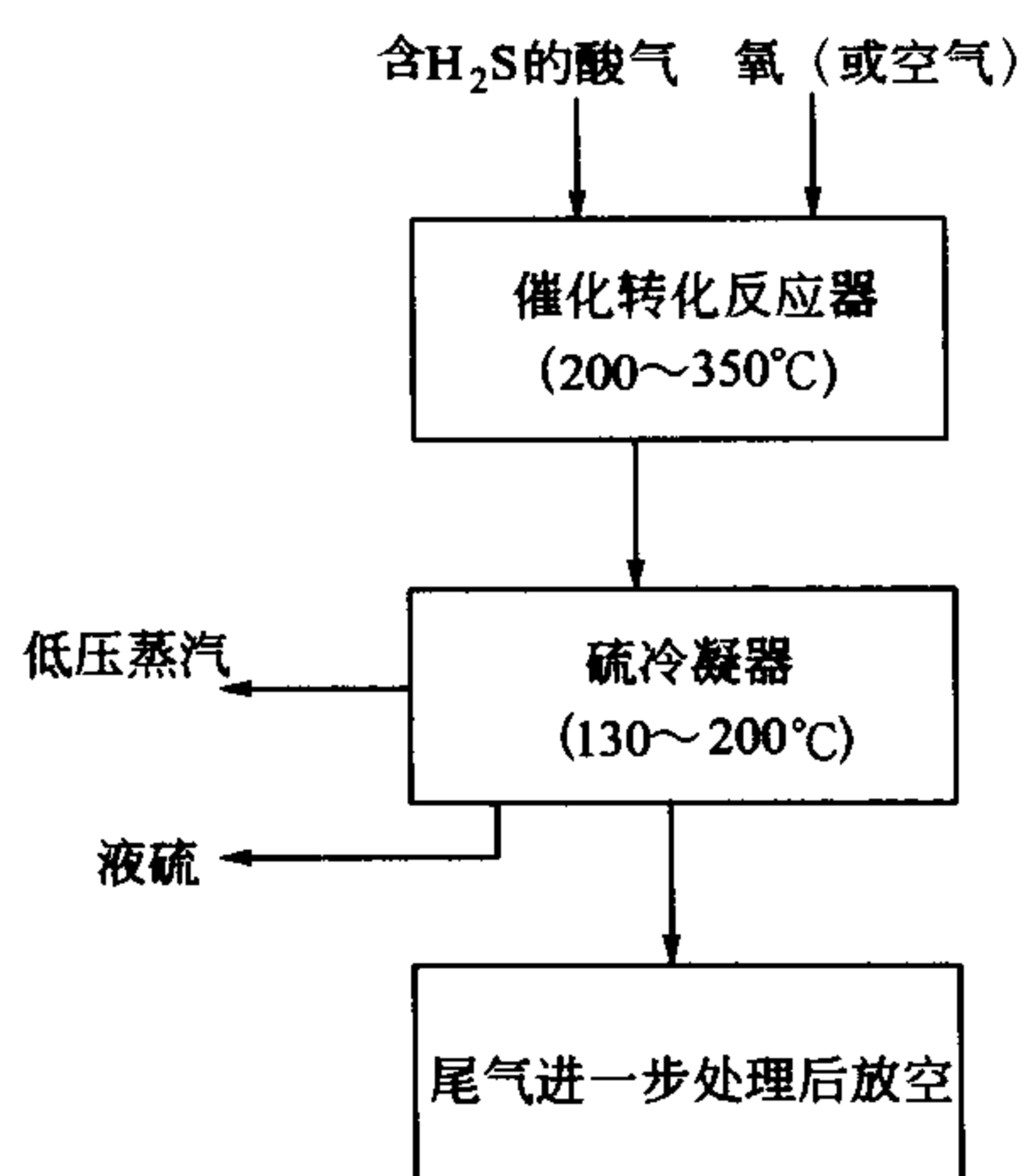


图 1-1 原始克劳斯法工艺示意图

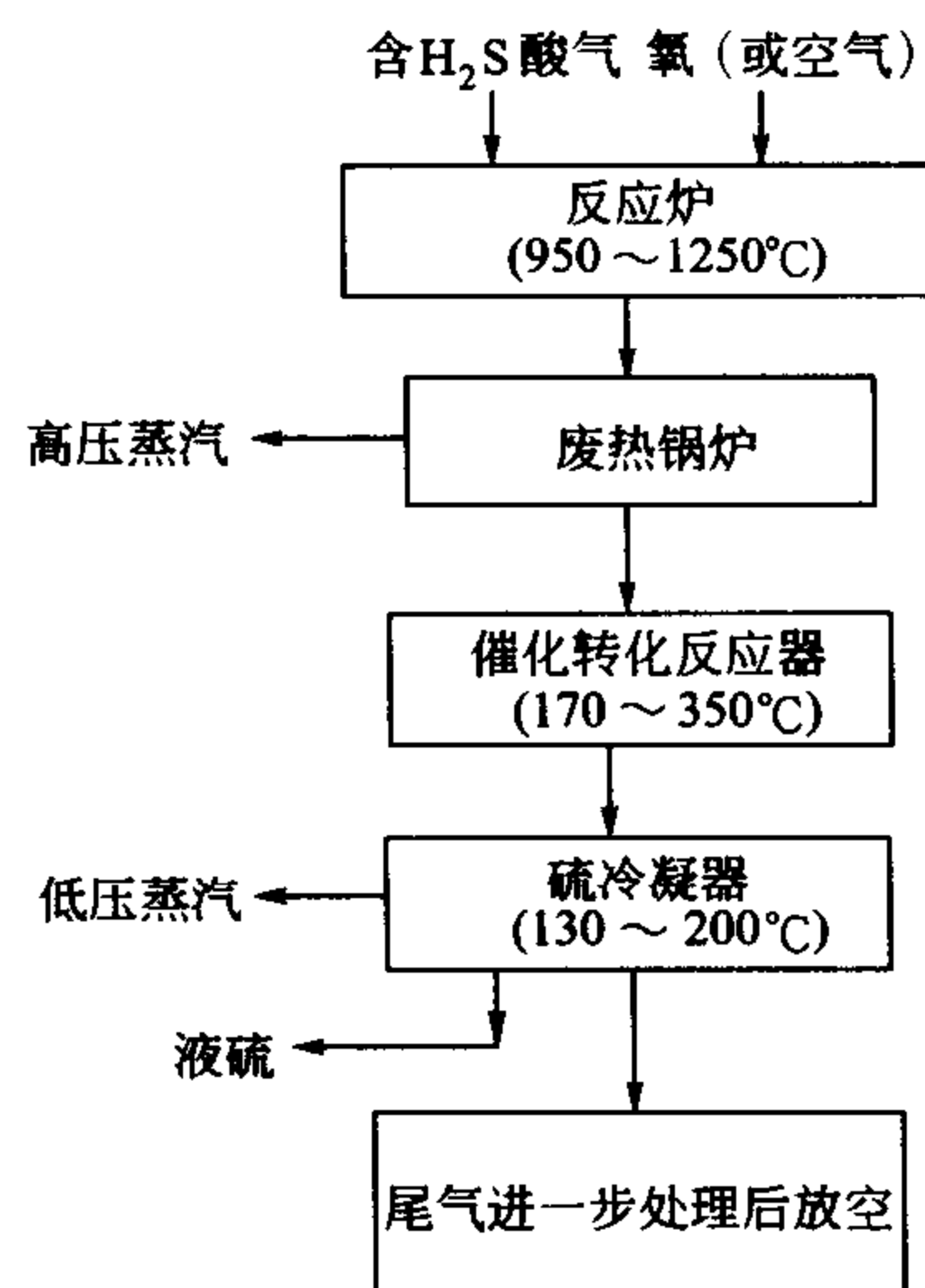


图 1-2 改良克劳斯法工艺示意图（部分燃烧法）

三、技术发展动向

近 20 年来，为了提高硫回收率以保护环境、为解决从贫酸气及组成复杂的原料气中回收硫等棘手问题，克劳斯法工艺技术又有了很大的改善，当前的主要技术发展动向大致可归纳为以下 4 个方面。

1. 亚露点硫磺回收工艺

从热力学角度分析，经典的克劳斯法制硫过程中， H_2S 最高能达到的总转化率只取决于最后一个催化转化器的操作温度。后者由于受到气相中硫露点的限制，其最低操作温度通常只能控制在 $180\sim 200^\circ\text{C}$ 范围内。

20 世纪 70 年代开发成功的冷床吸附（CBA）法首次突破了硫露点对操作温度的限制，使克劳斯法工艺在低于硫露点的温度下进行，生成的液硫则吸附在低温反应催化剂上。在 CBA 法的基础上，随后又开发成功了 MCRC、Clinsulf 等多种类型的亚露点法工艺，从而将克劳斯工艺的总硫回收率提高到约 99.2% 的水平。

2. 直接氧化制硫工艺

克劳斯反应属平衡反应，其平衡常数受反应温度的限制；但硫化氢直接氧化为元素硫和水的反应属单向反应。基于以上原理，1990 年开发成功了常规克劳斯工艺与 H_2S 直接氧化相结合的新工艺——超克劳斯（Superclaus）法。此法不要求精确地控制 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 的比例

为 2:1, 甚至要求 H₂S 在前两个转化器中保持过剩, 而在直接氧化反应器的催化剂床层中补入空气, 在一种特制的催化剂上将 H₂S 氧化成单质硫。此工艺可使装置的总收率达 99.2%~99.5% 的水平。

直接氧化制硫工艺不仅广泛应用于克劳斯装置的尾气处理, 也已成功地应用于从硫化氢含量低于 10% (体积分数) 的贫酸气中回收硫。美国 TDA 公司最近开发的 TDA 直接氧化制硫工艺, 能从硫化氢含量低于 5% (体积分数) 的贫酸气中通过直接氧化反应回收单质硫, 单级反应的硫回收率超过 90%, 且对原料气中的硫醇也有 80% 的回收率^[3]。该工艺已于 2004 年建立第一套工业装置, 应用于从二氧化碳含量很高的天然气改质后的再生酸气中回收硫^[4]。

3. 氧基硫磺回收工艺

为解决 H₂S 含量很低的贫酸气制硫及已建装置的扩容等问题, 近年来在克劳斯法工艺中以富氧空气取代常规空气的所谓“氧基硫磺回收工艺”受到普遍重视。据称目前已有约 15% 的克劳斯法装置在不同程度上利用了富氧空气, 尤其对于建在炼厂的装置, 利用氧基硫磺回收工艺来提高燃烧炉温度更具重要意义 (表 1-1)。

表 1-1 适用于炼厂原料酸气的氧基硫磺回收工艺

工 艺	简单富化	最高富化	双燃烧工艺
氧气加入方式	利用现有风机	通过经改进的燃烧器	使用两级燃烧炉
富氧空气中氧含量	最高为 30%	按燃烧器类型, 最高可以达到 45%	可以使用纯氧
限制因素	对燃烧器的材质有特殊要求	燃烧炉操作温度的控制较困难	必须采用旁通回路来控制燃烧炉温度
扩容能力	20%~30%	75%	150%

4. 液相氧化还原法工艺

20 世纪 80 年代以来, 液相氧化还原法工艺在催化体系、溶剂和氧化剂选择、产品硫磺分离方式等技术的开发上均取得重大突破, 故此工艺应用于直接处理高压天然气及取代克劳斯装置处理上游醇胺法装置的再生酸气等方面有很大进展。大量技术经济对比研究和工业实践表明, 对于 CO₂/H₂S 很高而含硫量很低的天然气, 或者硫磺回收量小于 25t/d 的贫酸气, 采用液相氧化还原法处理在技术上是可靠的, 在经济上则更加有利。

第二节 克劳斯法工艺的热力学基础

一、克劳斯反应与温度的关系

1. 高温热反应与低温催化反应

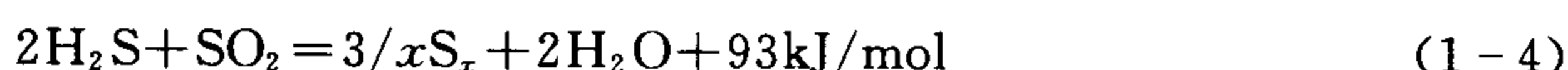
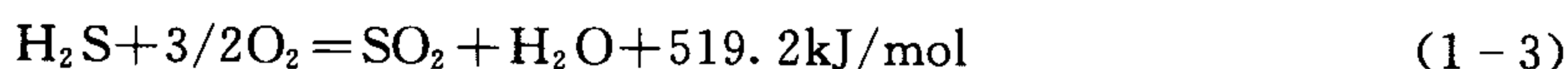
从热力学角度分析克劳斯法硫磺回收工艺的实质是探讨其 (达到平衡的) 最佳运行条件, 后者仅与系统的初始及最终状态的能量差别有关, 而与反应时间和/或反应机理无关。但是, 克劳斯装置实际能达到的 (平衡) 转化率则与操作条件及反应设备所造成的动力学限制因素有关。因此, 克劳斯装置所选择的操作条件及反应设备皆可视为最佳热力学条件和实

际动力学要求之间的折衷。以图 1-2 所示的部分燃烧法为例，酸性气体中的硫化氢首先在无催化剂存在的条件下，在反应炉内与空气进行燃烧反应。反应能达到的温度与酸性气体中的硫化氢含量有关，含量愈高则温度愈高，通常炉温都应保持在 920℃ 以上，否则火焰不稳定。燃烧炉内进行化学反应速度甚快，一般在 1s 以内即可完成全部反应，H₂S 转化为单质硫的理论转化率可达 60%~75%。

在燃烧炉后续的（多级）转化反应器内，按式（1-4）所示在催化剂床层中进行低温催化反应。从理论上讲，反应温度愈低则转化率愈高，但实际上由于受单质硫露点温度的影响，催化转化反应的温度一般控制在 170~350℃ 之间。使用一个转化器（一级转化）时，硫的总回收率只能局限在 75%~90% 的范围内。工业上一般采用增加转化器数目，并在两级转化器之间设置硫冷凝器分离液硫，以及逐级降低转化器温度等措施，促使此反应的平衡尽可能向右移动而使总硫回收率提高至 97% 以上。20 世纪 70 年代以后发展起来的低温克劳斯反应技术，是基于在低于硫露点温度下进行催化反应，也是一种将硫磺回收与尾气处理结合为一体的新工艺，这将在本书以下章节中讨论。

2. 基本克劳斯反应

虽然克劳斯法装置实际上包括在燃烧炉内进行的高温热反应，以及在各级转化器内进行的低温催化反应，但为了便于讨论问题，文献中通常将克劳斯反应简化为式（1-2）所示的形式，后者实质上是反应式（1-3）和式（1-4）的综合。因此，可以将这 3 个反应视为基本克劳斯反应。



式（1-3）和式（1-4）所示反应皆为放热反应，温度愈高愈有利于反应的进行。假定系统的初始温度为 37.8℃，理论计算表明，在绝热条件下用纯 O₂ 完全燃烧纯 H₂S 时，最高温度可达到 4760℃（反应条件 A）。但若只有 1/3 体积的 H₂S 燃烧，且最终产物中仅含有 H₂O、SO₂ 和 H₂S 时则上述温度降到 2593℃（反应条件 B）；如果进一步使反应完全，而最终产物中只含有 H₂O 和 S₂ 时（反应条件 C），最终温度也相应地降到 2471℃。如果以空气替代纯 O₂ 作为氧化剂，由于将消耗大量能量来加热空气中所含的 N₂，上述 3 个反应的最终温度将分别降到 1860℃（反应条件 D）、1443℃（反应条件 E）和 1349℃（反应条件 F）。从上述 6 个反应的热力学条件比较分析，可以归纳出对克劳斯工艺的基本认识。

（1）反应条件 A、B 和 C 实质上是在理想状态下对式（1-2）、式（1-3）和式（1-4）进行模拟计算，并从理论上阐明了高温有利于克劳斯反应的进行。但受到设备条件的限制，如燃烧炉温度超过 1500℃ 后耐火材料的选择非常困难，故常规克劳斯工艺均选择空气作为氧化剂。

（2）反应条件 F 实质上是在理想状态下对常规克劳斯装置燃烧炉内发生的反应进行模拟计算，结果表明此条件下最高可能达到的反应温度为 1349℃。

（3）原料酸气中的 H₂S 浓度（或分压）是决定燃烧炉温度的关键因素，这也是近年来选择性脱硫工艺受到普遍重视的重要原因之一。计算结果表明，燃烧炉温度将随原料酸气中 H₂S 浓度的增加而升高，从而为工艺流程的选择（直流、分流、直接氧化等）提出了准则。

（4）氧化剂（纯氧、富氧空气、空气等）中的 O₂ 浓度是影响燃烧炉温度的另一个重要因素，随着氧气浓度的提高，炉温将急剧上升，从而为贫酸气制硫、氧基硫磺回收等新工艺的开发奠定了理论基础。

二、燃烧炉内高温热反应的复杂性

当以纯 H_2S 与 O_2 进行克劳斯反应时，产物只有如式 (1-2) 所示的单质硫和水。但如图 1-3 所示，由于克劳斯装置的原料酸气中含有 CO_2 、烃类、 NH_3 等各种杂质组分，导致其燃烧反应产物的组成相当复杂。

除 H_2S 含量外，燃烧炉实际达到的温度也与原料酸气中的杂质组分及其含量有关。很明显，其中所含的可燃组分有助于提高炉温，而惰性组分则由于稀释作用以及在吸热反应中作为反应剂而降低炉温。因此，在常规克劳斯装置上观测到的燃烧炉温度大致在 $925 \sim 1204^\circ C$ 的范围内。

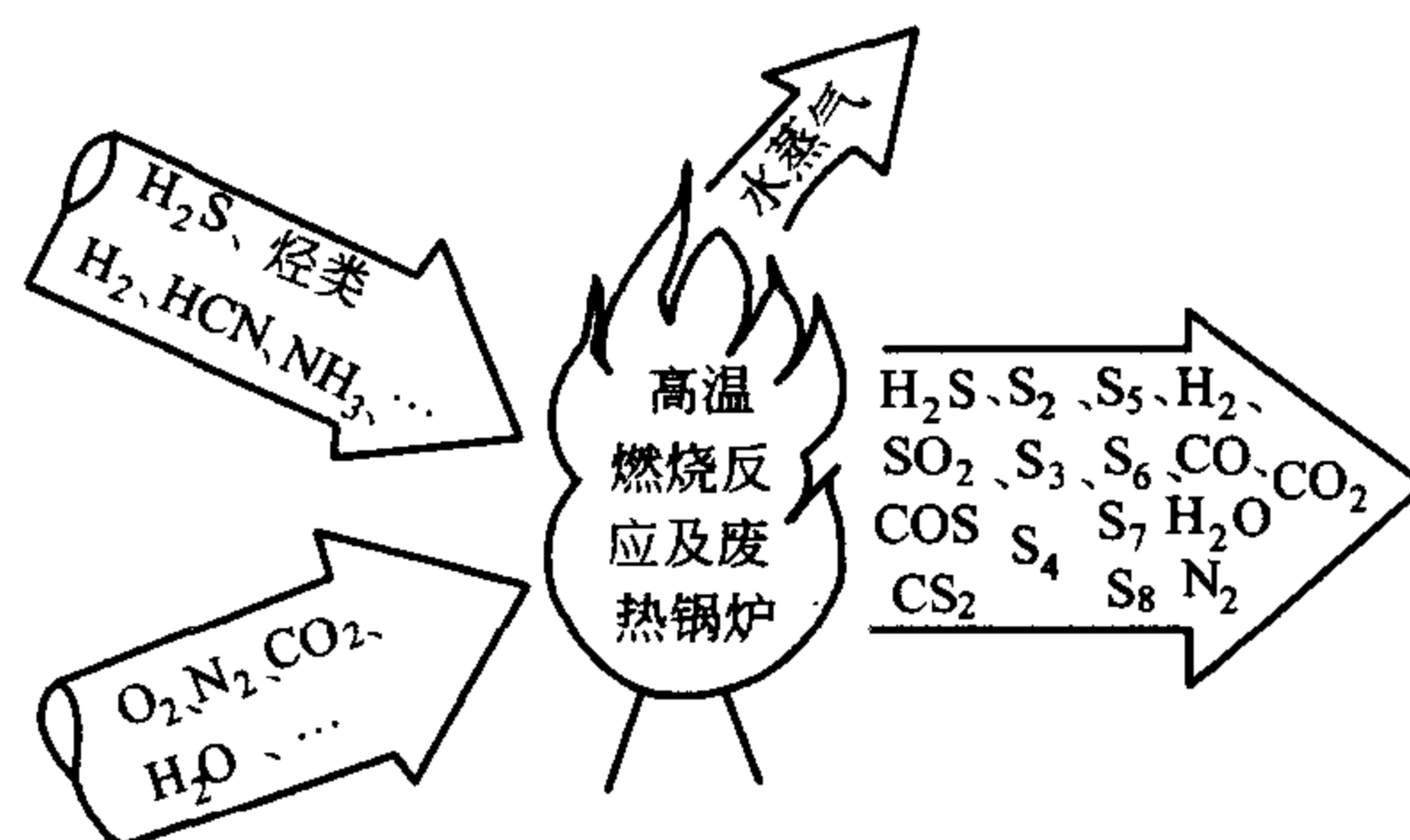


图 1-3 燃烧炉内实际反应产物的组成

三、燃烧炉内的主要反应

克劳斯装置燃烧炉内可能出现的主要反应如表 1-2 所示。表中前面的 3 个反应即为基本克劳斯反应，随后的 4 个反应是很可能在燃烧炉内出现的附加反应，最后 4 个是烃类的燃烧反应。 H_2S 与 O_2 之间的反应速率极快，通常在燃烧炉中即可完成^[2]。在工业装置的燃烧炉内实际上还生成了大量游离游基（中间体），但它们对模拟计算的影响不大。

表 1-2 常规克劳斯法燃烧炉内的主要化学反应

反应, mol	能量变化, kJ		ΔH^\ominus	
	927	1204	927	1204
(1) $3H_2S + 3/2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O + 2H_2S$	-423.3	-401.2	519.6	-519.2
(2) $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3/2S_2 + 2H_2O$	-26.3	-42.1	42.1	41.3
(3) $3H_2S + 3/2O_2 \rightarrow 3/2S_2 + 3/2H_2O$	-449.5	-443.3	-475.4	-477.9
(4) $H_2S + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + S_1$	-5.4	-20.0	58.0	57.5
(5) $S_1 + O_2 \rightarrow SO_2$	-417.8	-381.1	-577.1	-577.5
(6) $2S_1 \rightarrow S_2$	-289.0	-255.6	-432.8	-434.5
(7) $S_2 + 2O_2 \rightarrow 2SO_2$	-547.1	506.7	721.4	720.6
(8) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	767.9	796.5	797.3	801.5
(9) $C_2H_6 + 7/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	-1484.1	-1497.0	-1424.9	-1429.5
(10) C_6H_6 (气态苯) $\rightarrow 6C + 3H_2$	-299.4	-354.9	-603.0	-593.8
(11) C_7H_8 (气态甲苯) $\rightarrow 7C + 4H_2$	-914.9	1022.1	-334.0	-607.2

①吉布斯自由能的变化，负值表示有自发反应的可能性。

②列出的是反应热，负值则表示放热反应。

四、燃烧炉内可能发生的副反应

除表 1-2 所示的诸多反应产物外，实际在克劳斯装置的过程气中还观察到 H_2 、 CO 、 COS 及 CS_2 等副产物。表 1-3 至表 1-5 所列的一系列副反应可以用来说明这些组分可能的

生成途径。

表 1-3 常规克劳斯法燃烧炉内可能生成或消耗 CO 和 H₂ 的副反应

反应, mol	能量变化, kJ		$\Delta F^{\text{①}}$		$\Delta H^{\text{②}}$	
	温度, °C		927	1204	927	1204
生成 (1) $\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$			-619.7	-643.0	-518.3	-522.1
(2) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$			-439.1	-477.9	-270.2	-272.9
(3) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$			-74.2	-136.4	193.5	196.0
(4) $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$			-3.3	-11.3	32.9	31.7
(5) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{S}_2$			-27.5 (1649°C)	-48.1 (1927°C)	114.7 (1649°C)	113.8 (1927°C)
(6) $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{SO}_2$			7.5 (1649°C)	-32.6 (1927°C)	284.8 (1649°C)	281.5 (1927°C)
(7) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow 1/2\text{S}_2 + \text{H}_2$			-4.2 (1649°C)	-18.0 (1927°C)	89.2 (1649°C)	88.8 (1927°C)
消耗 (8) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$			-355.3	-307.7	-561.7	-599.2
(9) $4\text{CO} + 2\text{SO}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + \text{S}_2$			-163.9	-109.3	-402.4	-397.8
(10) $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$			-181.0	-165.1	-248.1	-249.4
(11) $\text{H}_2 + 1/2\text{S}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$			-31.3	-17.5	-89.7	-89.2

①吉布斯自由能的变化, 负值表示有自发反应的可能性。

②列出的是反应热, 负值则表示放热反应。

表 1-4 常规克劳斯法燃烧炉内可能生成或消耗 COS 的副反应

反应, mol	能量变化, kJ		$\Delta F^{\text{①}}$		$\Delta H^{\text{②}}$	
	温度, °C		927	1204	927	1204
生成 (1) $2\text{CH}_4 + 3\text{SO}_2 \rightarrow 2\text{COS} + 1/2\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$			-411.2	-475.4	-130.9	-135.9
(2) $2\text{CO}_2 + 3\text{S}_1 \rightarrow 2\text{COS} + \text{SO}_2$			-343.2	-278.1	-624.2	-625.5
(3) $\text{CS}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{COS}$			-12.5	-15.8	2.5	2.9
(4) $2\text{S}_1 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{CO} + \text{SO}_2$			-202.7	-175.6	-319.8	-321.9
(5) $\text{CO} + \text{S}_1 \rightarrow \text{COS}$			-140.5	-102.6	-304.4	-303.6
(6) $\text{CH}_4 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$			-161.4	-199.3	2.5	-1.3
(7) $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{COS} + \text{H}_2\text{S}$			-44.6	-47.5	-31.7	-30.9
消耗 (8) $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$			-32.1	-31.7	-34.6	-33.8
(9) $2\text{COS} + \text{SO}_2 \rightarrow 3/2\text{S}_2 + 2\text{CO}_2$			-90.1	-105.1	-25.0	-26.3
(10) $\text{COS} + \text{CO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2 + 2\text{CO}_2$			-85.9	-80.1	-113.0	-112.6
(11) $\text{COS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{S}$			-35.0	-43.0	-2.1	-3.8
(12) $\text{COS} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{SO}_2$			-455.4	-432.4	-553.4	-553.4
(13) $\text{COS} \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{S}_2$			-4.2	-25.4	88.0	86.3

①吉布斯自由能的变化, 负值表示有自发反应的可能性。

②列出的是反应热, 负值则表示放热反应。

表 1-5 常规克劳斯法燃烧炉内可能生成或消耗 CS₂ 的副反应

反应, mol	能量变化, kJ		ΔF ^①		ΔH ^②	
	温度, °C		927	1204	927	1204
生成 (1) C ₁ +2S ₁ →CS ₂			-307.7	-275.6	-443.7	-444.9
(2) CH ₄ +2H ₂ S→CS ₂ +CH ₄			2.5	-57.1	259.8	260.6
(3) CH ₄ +4S ₁ →CS ₂ +2H ₂ S			-699.7	-638.0	-965.8	-967.9
(4) CH ₄ +2S ₂ →CS ₂ +H ₂ S			-121.7	-127.2	-99.7	-99.2
(5) CO ₂ +3S ₁ →CS ₂ +SO ₂			-330.7	-261.9	-627.2	-628.0
(6) C ₂ H ₆ +7/2S ₂ →CS ₂ +3H ₂ S			-282.7	-305.7	-183.9	-183.9
(7) C ₃ H ₈ +5S ₂ →3CS ₂ +4H ₂ S			-430.1	-474.1	-261.5	-262.3
消耗 (8) CS ₂ +2H ₂ O→CO ₂ +2H ₂ S			-76.7	-79.2	-66.3	-64.6
(9) CS ₂ +SO ₂ →CO ₂ +3/2S ₂			-102.6	-102.9	-22.5	-23.4
(10) CS ₂ +CO ₂ →2CO+S ₂			-20.4	-66.3	178.9	175.6

①吉布斯自由能的变化, 负值表示有自发反应的可能性。

②列出的是反应热, 负值则表示放热反应。

第三节 硫蒸气对克劳斯反应的影响

一、克劳斯反应的平衡常数

克劳斯反应属可逆反应。从反应式 (1-2) 可看出, 其正向反应速率与 H₂S 和 O₂ 的分压 (p) 成正比, 且可表示为 $k_1 (p_{H_2S}) \cdot (p_{O_2})^{1/2}$; 而逆向反应速率则可表示为 $k_2 (p_{S_x})^{1/x} \cdot (p_{H_2O})$; 其中 k_1 和 k_2 分别表示某一给定温度下反应的速率常数。当正向反应与逆向反应达到平衡时, 即可得到:

$$k_1 (p_{H_2S}) \cdot (p_{O_2})^{1/2} = k_2 (p_{S_x})^{1/x} \cdot (p_{H_2O})$$

$$K = k_1/k_2 = k_1 (p_{H_2S}) \cdot (p_{O_2})^{1/2} / k_2 (p_{S_x})^{1/x} \cdot (p_{H_2O}) \quad (1-5)$$

式 (1-5) 中的 K 就是克劳斯反应在某一给定温度下的平衡常数, 其值主要取决于反应温度及达到化学平衡时各组分的分压。

表 1-6 中列出了克劳斯法工艺中主要化学反应平衡常数与温度的关联式, 以及在相应温度范围内有关系数的数值。

表 1-6 克劳斯法工艺中主要化学反应的平衡常数 (K_p)^①

序号	化学反应式	lnK _p = A/T + BlnT + CT + DT ² + I					温度区间 K
		A	B	C×10 ³	D×10 ⁶	I	
1	H ₂ S+0.5SO ₂ ⇌H ₂ O+0.75S ₂	-4438	1.3260	-1.58	0.2611	-2.1235	≥900
2	COS+H ₂ S⇌CS ₂ +H ₂ O	-3122	3.8559	-3.2763	0.51	-27.2885	718~1500
3	H ₂ S+CO ₂ ⇌COS+H ₂ O	-4818.6	0.0319	-0.7166	-0.02416	2.8177	718~1500
4	H ₂ +CO ₂ ⇌CO+H ₂ O	-5030	0.1115	-1.4317	0.2441	5.1289	298~2000
5	COS+H ₂ O⇌H ₂ S+CO ₂	4077	-0.031	0.72	0.024	-1.5299	298~700
6	CS ₂ +2H ₂ O⇌2H ₂ S+CO ₂	7258	-3.88	3.99	-0.48	24.67	298~700
7	2H ₂ S+SO ₂ ⇌2H ₂ O+0.5S ₆	12954	5.6699	-5.1394	0.8390	-50.3414	298~700
8	2H ₂ S+SO ₂ ⇌2H ₂ O+3/8S ₈	14596.4	5.9181	-5.1329	0.7829	-54.7634	298~700

①K_p 计算式中分压皆以 kPa 计。

图 1-4 所示为美国天然气生产及供应者协会 (GPSA) 推荐的基本克劳斯反应平衡常数与温度的对应关系^[5]。

二、不同温度下硫蒸气的平衡组成

Gamson 等以纯 H_2S 与 O_2 进行反应, 对克劳斯反应热力学进行广泛研究后, 于 1953 年发表了不同反应温度下 H_2S 转化为硫蒸气的理论转化率与温度的关系曲线图。必须指出, Gamson 等的研究是基于当时能得到的数据。此后, 大量研究确认了 S_3 、 S_4 、 S_5 和 S_7 等种类的存在, 并进一步测定了不同温度下硫蒸气中不同种类的组成 (图 1-5)。从图 1-5 可看出, 在低温下相对分子质量较大的种类占多数, 相应的硫蒸气分压较低, 有利于平衡向右边移动。由于硫蒸气组成对平衡转化率有重要影响, 故在热力学计算时必须予以考虑^[2]。

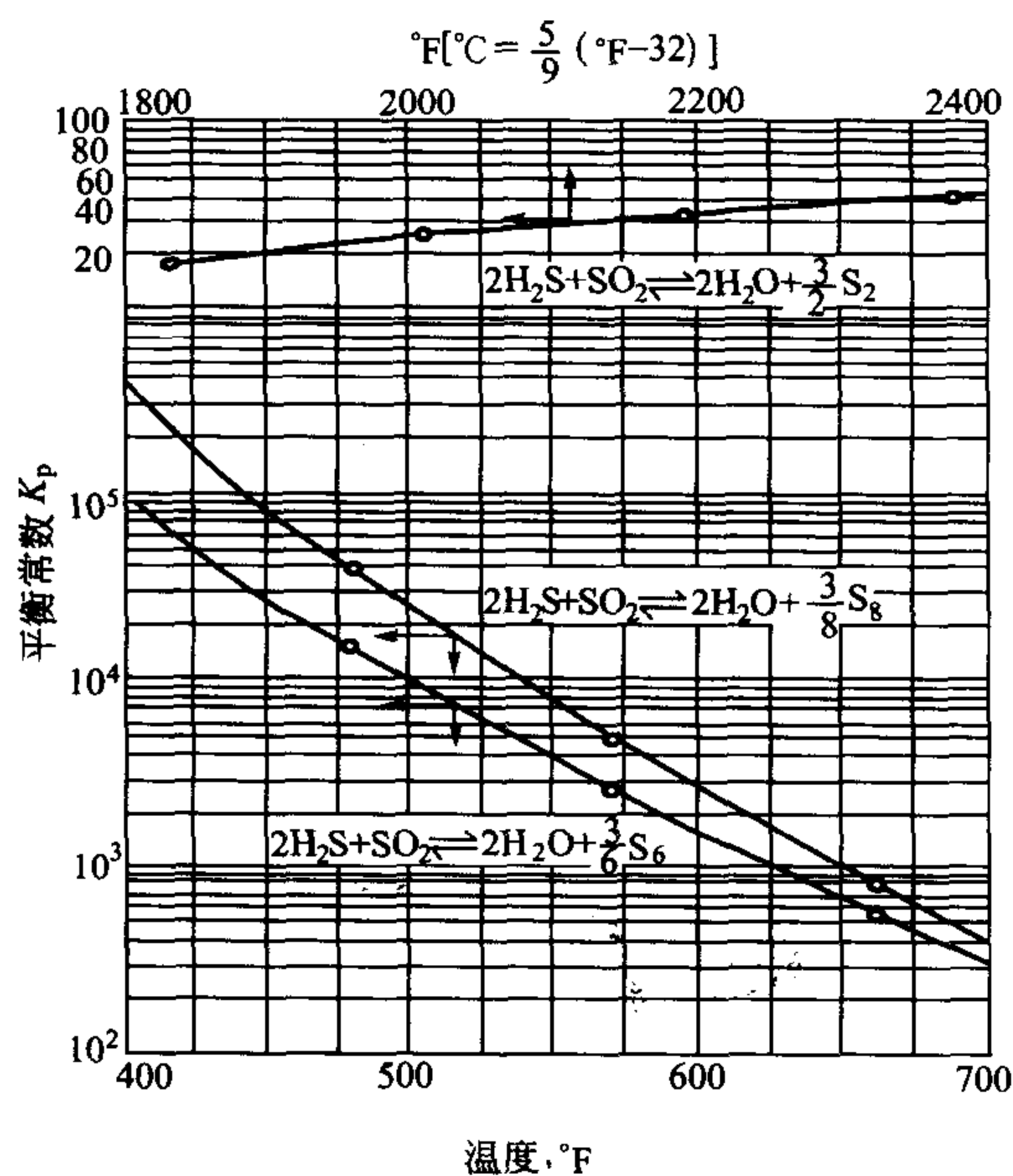


图 1-4 克劳斯反应的平衡常数 K_p

$$K_p = \frac{[H_2O]^2}{[H_2S]^2} \cdot \frac{[S_n]^{3/n}}{[SO_2]} \cdot \left(\frac{p}{\sum n_i} \right)^{\Delta n}, \quad p \text{ 以 atm 计}$$

三、反应温度与转化率的关系

图 1-6 示出了以更精确的热力学数据表示的转化率与温度之间的关系, 同时也考虑了硫蒸气组成的影响 (图中的曲线 2 和曲线 3)。图 1-6 和关系式 (1-5) 阐明了克劳斯法工艺的基本原理, 其要点可归纳如下。

(1) 平衡转化率曲线以 $550^\circ C$ 为转折点分为 2 个部分: 右边部分为火焰反应区, 在此区域内 H_2S 的转化率随温度升高而增加, 这代表了装置燃烧炉内的情况; 曲线的左边部分为催化反应区, 在此区域内 H_2S 的转化率随温度降低而迅速增加, 这代表了装置上催化转化反应器内的情况。

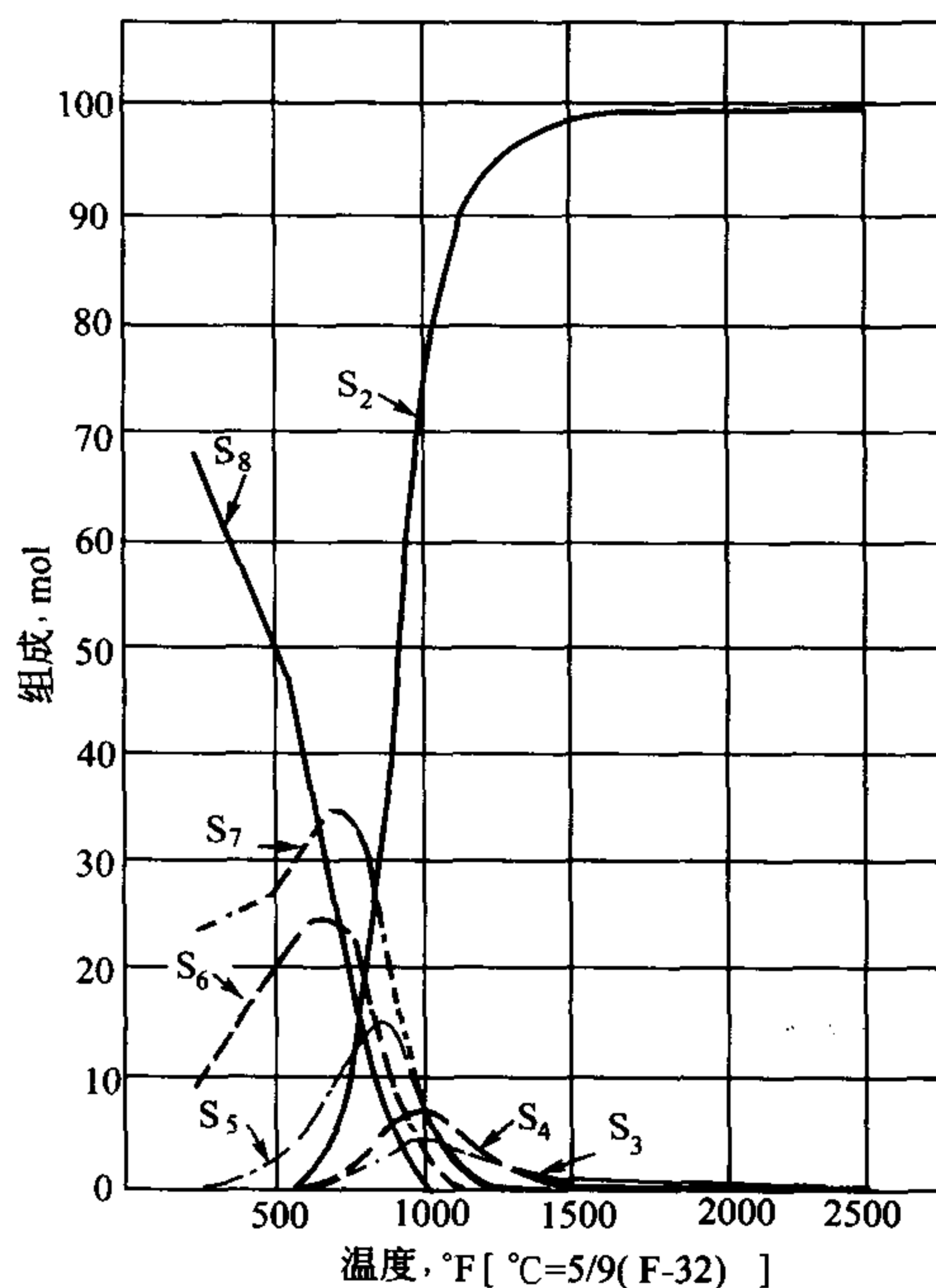


图 1-5 H_2S 与当量空气反应时硫蒸气的平衡组成

(2) 从反应动力学角度分析, 随着温度降低反应速率也逐渐变慢, 温度低于 350°C 时的反应速率已不能满足工业要求, 因而必须使用催化剂加速反应, 以求在尽可能低的温度下达到尽可能高的转化率, 并大大缩短达到平衡的时间。

(3) 从平衡关系式看, O₂ 的化学当量过剩不能提高转化率, 因为多余的 O₂ 将与 H₂S 反应生成 SO₂。但提高空气中的 O₂ 含量和酸气中的 H₂S 含量则有利于提高转化率, 这些原理已被应用于新工艺的开发, 如下文将介绍的氧基硫磺回收工艺。

(4) 降低过程气中硫蒸气分压有利于平衡向右边移动, 且硫蒸气本身又远比其他组分容易冷凝, 这就是在两级转化器之间设置硫冷凝器的原因。同时, 从过程气中分离硫蒸气后也相应地降低了硫露点, 从而使下一级转化器在更低的温度下操作 (表 1-7)。

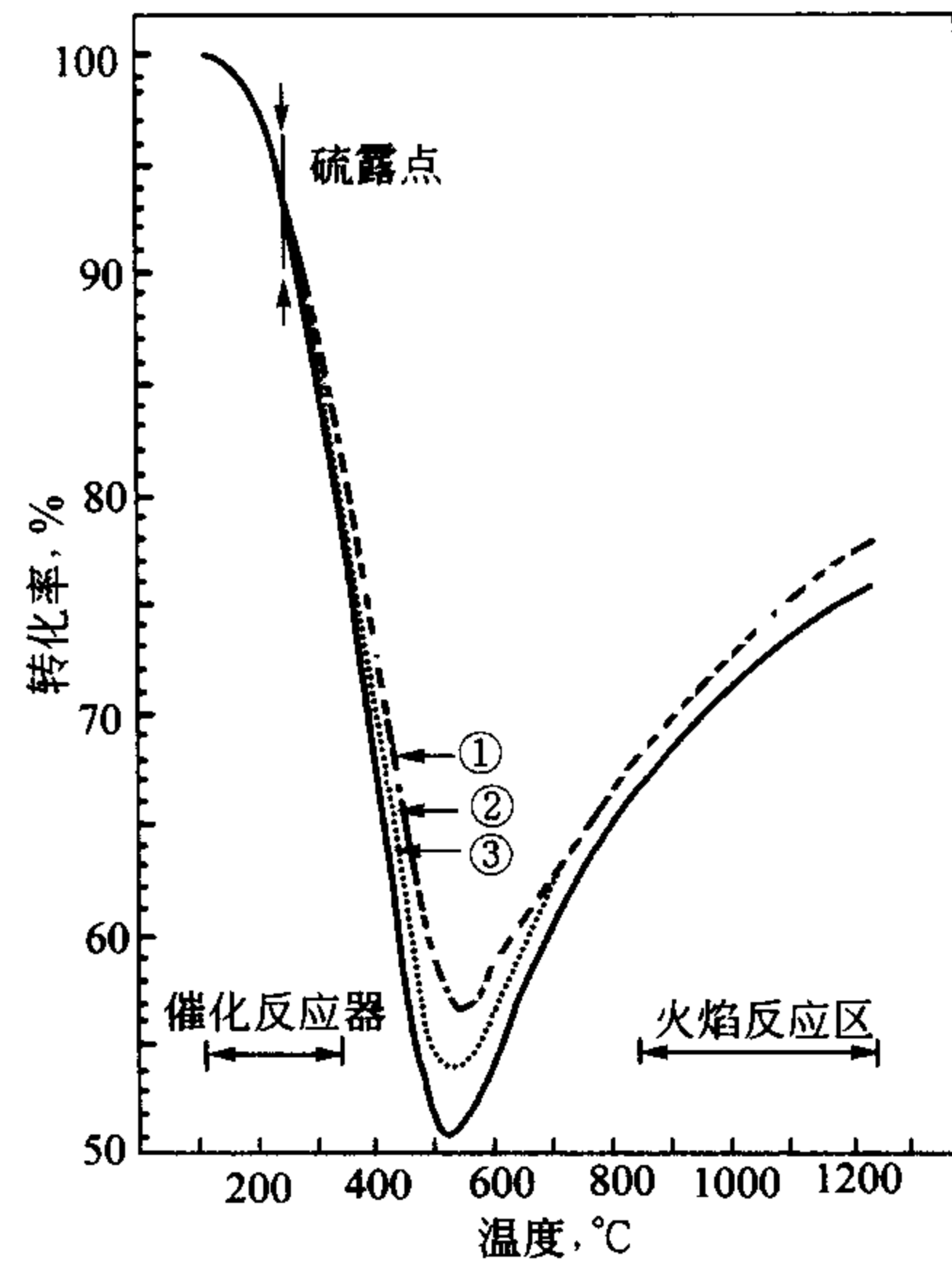


图 1-6 H₂S 转化为硫的平衡转化率
①西方研究与发展公司 1973 年发表数据 (全部 S 形态);
②西方研究与发展公司 1973 年数据 (只有 S₂, S₆ 和 S₈);
③Gam Son 等 1953 年数据 (只有 S₂, S₆ 和 S₈)

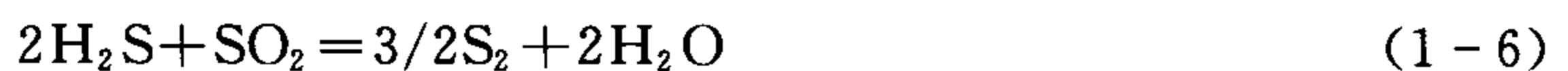
表 1-7 理论硫露点与其相应产率的关系

系统压力 p , MPa	理论硫露点 T , K	相应产率, %	备注
0.05	527	93.3	不除硫
0.1	553	92.0	不除硫
0.2	580	89.7	不除硫
0.3	508	97.1	除去 70% 硫

四、硫蒸气对反应平衡的影响

综合分析图 1-5 及图 1-6 的数据可以得出如下认识^[6]。

(1) 硫蒸气的组成将强烈地影响克劳斯反应的平衡转化率, 因而在计算中有必要人为地规定硫蒸气的种类。在两种极端情况下, 反应式 (1-2) 可以改写为如下形式:



(2) 反应的自由能数据表明, 在温度低于 510°C 时, 反应 (1-6) 不能进行; 而温度高于 677°C 时, 反应 (1-7) 不能进行。实验室研究和工业实践均已表明, H₂S 转化为元素硫的反应大致是在 218~1400°C 的范围内进行的, 故计算时理论上应该考虑从 S₂ 至 S₈ 的所有种类。但在工业实践中, 一般只考虑 S₂、S₆ 和 S₈。

(3) 从图 1-5 可以看出, 当温度高于 925°C 时, 几乎 100% 的硫蒸气均以 S₂ 的形式存在, 故即使不考虑其他种类的存在也不会产生太大误差。同样, 当温度低于 205°C 时, 只考虑 S₈ 也是合理的。

(4) 为了得到一个代表整个温度范围的连续模型以较精确地进行计算, 必须至少假定在硫蒸气中有 2 个种类共存, 由一个种类表示 (如 S₂) 高温区间, 另一个 (如 S₈) 则表示低

温区间。如此，在共存的种类之间应存在如下的平衡关系式：



(5) 在温度低于 2649°C 的反应条件下，不发生如反应式 (1-9) 所示的反应：



因此，对常规克劳斯装置进行模拟计算时，不必考虑 S_1 种类。

(6) 综上所述，硫蒸气（种类）的组成分布仅取决于系统的热力学状态，它仅随系统的温度改变而变化，而与原料酸气中的 H_2S 浓度和/或采用的工艺流程并无直接关系。

五、不同温度下硫组分的形态分布

综上所述，气相状态的单质硫存在多个形态（或分子结构），且在不同温度下气相中平衡的硫组分间的形态分布是不同的。当在某个温度下达到气/液平衡时，液硫的蒸气压 p_s （单位为 Pa）与温度的关系式可表示为如式 (1-10) 所示的形式：

$$\ln p_s = 9.9087 + 5.42412 \times 10^{-3} T + 1439.83/T - 2.20858 \times 10^6/T^2 \quad (1-10)$$

平衡时气相中各种硫组分组成比例与温度的关系如图 1-7 所示^[6]。气相中的硫组分实际上由 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_5 、 S_6 、 S_7 、 S_8 等多种形态构成，但在工艺计算中通常以 S_2 、 S_6 、 S_8 三种组分来概括已足够准确。这三种形态之间的平衡关系如式 (1-11) — 式 (1-13) 所示：

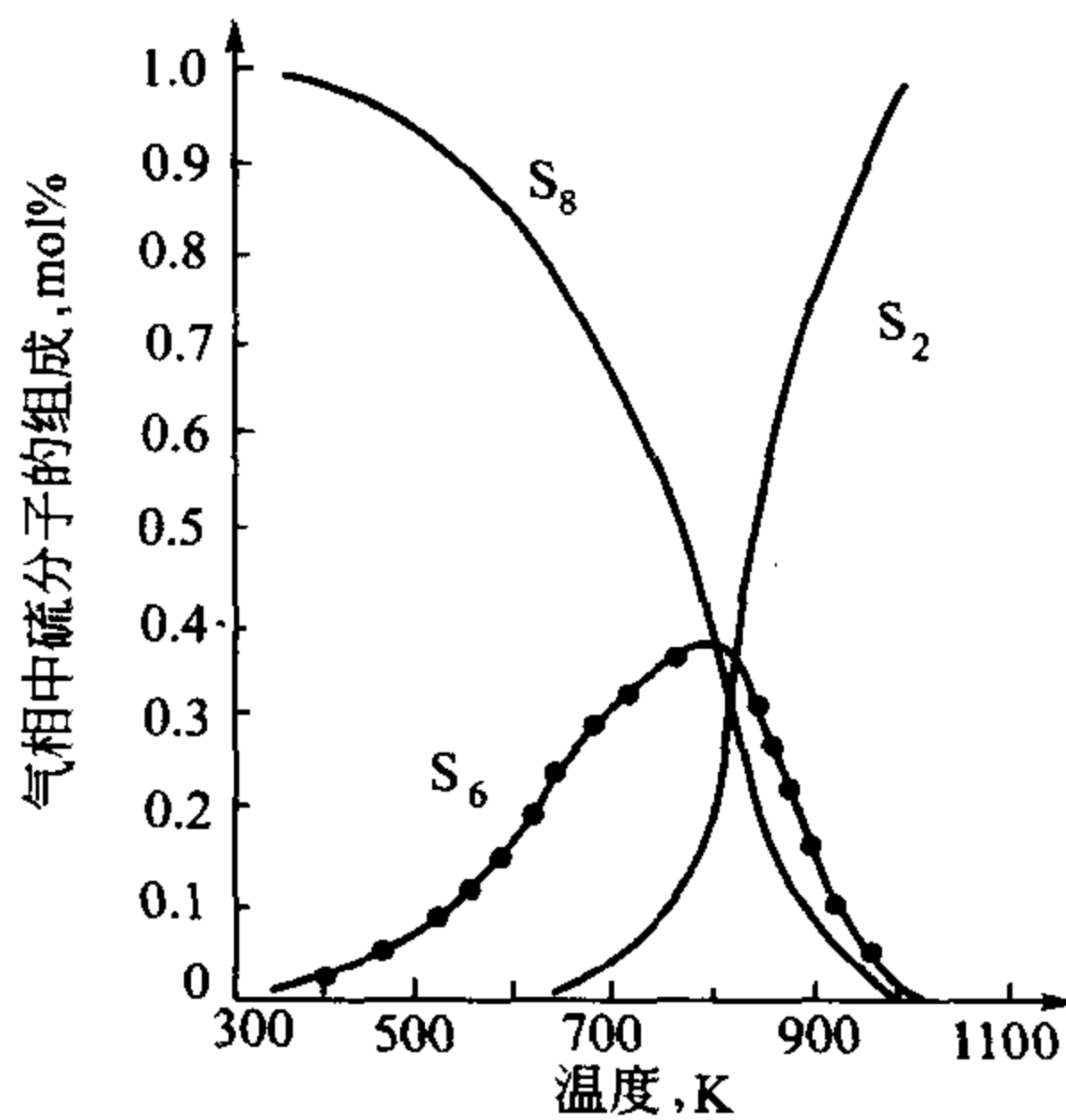


图 1-7 平衡时气相中各硫组分间的比例

实际上由 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_5 、 S_6 、 S_7 、 S_8 等多种形态构成，但在工艺计算中通常以 S_2 、 S_6 、 S_8 三种组分来概括已足够准确。这三种形态之间的平衡关系如式 (1-11) — 式 (1-13) 所示：



因单质硫组分间变化的反应热很大，故确定合适的 S_2 、 S_6 、 S_8 间比例对反应温度的确定影响很大。一般而言，当反应温度高于 900K 时气相中硫主要是以 S_2 的形态存在；而当温度低于 700K 则主要以 S_6 、 S_8 的形态存在。由此可以看出，克劳斯法

工艺过程气的组成实际上是十分复杂的，一般情况下它将包括 H_2S 、 SO_2 、 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 CO 、 COS 、 CS_2 、 S_2 、 S_6 、 S_8 、 N_2 组分等。

第四节 燃烧炉内化学反应的机理

20 世纪 80 年代中期以来，随着氧基硫磺回收工艺的推广应用，进入燃烧炉的富氧空气中的 O_2 含量大幅度提高，甚至可能达到 100% 的水平；建于炼厂的克劳斯装置，为了完全分解原料酸气中所含的 NH_3 ，经常要求将炉温提高至 1250°C 以上；为了完全分解原料酸气中的芳香烃，通常要求炉温达到 1050°C 以上。同时，新型高效燃烧器的普遍使用也要求对高温下燃烧炉内发生的反应及其机理作进一步的深入研究。因此，近年来对克劳斯装置燃烧炉内化学反应的研究，更加侧重于其历程与机理，从而为原料酸气中杂质的分解、炉内副反应的控制、新工艺与设备的开发等奠定理论基础，同时也为数学模型及模拟计算程序的建立与改进提供充分的实验数据。与此有关的研究成果大致可归纳为以下四个方面，其中第 (2) 项内容本节仅做扼要介绍，在第七章中还要深入讨论。

- (1) 燃烧炉内自由火焰区与缺氧区内化学反应的本质；
- (2) CS₂、COS、CO 和 H₂ 的生成与转化途径；
- (3) NH₃ 在燃烧炉内的分解机理；
- (4) 芳香烃的分解机理。

一、燃烧炉内氧化反应的次序及历程

Borsboom 等 2003 年发表的一份研究报告认为^[7]，如果假定通过燃烧器进入燃烧炉的原料酸气中仅含有 H₂S、CH₄ 和 NH₃ 三种可供氧化的物质，H₂S 将首先燃烧（氧化）而生成 S₂ 和 H₂O，并消耗掉大部分的氧，故这是炉内发生的主要反应；也可能发生 H₂S 部分氧化而生成 H₂、S₂ 和 H₂O 的反应，但这些皆为次要的反应。在使用高强度的燃烧器时，大致反应历程依次如下：



S₂ 是继 H₂S 后第二个被氧化的物质，它按式（1-11）通过克劳斯反应的逆反应生成 H₂S 和 SO₂；只有在过剩 O₂ 存在的条件下才按式（1-12）进行反应。所生成的 SO₂ 是作为烃类和 NH₃ 的氧化剂。因此，克劳斯装置（主）燃烧器及燃烧炉内物质被氧化的次序大致为：

- (1) H₂S
- (2) S₂
- (3) CH₄
- (4) NH₃

H₂S 是燃烧速度最快的，故首先被烧掉；NH₃ 则是很难被氧化而分解的物质，燃烧速度较慢，因而最后被烧掉。

二、CH₄ 的氧化反应与 CO、H₂ 及有机硫化化合物的生成

在自由火焰及其周围的高温反应区内，可能有少量的 CH₄ 被氧化而生成 CO 和 H₂，并消耗一定量的 O₂，后者在估计氧的化学当量时应予以足够重视。与此同时，有部分 CH₄ 也会与 H₂O 反应而生成 CO 和 H₂。上述这两个反应是燃烧炉内生成 CO 和 H₂ 的主要（副）反应。在工业装置燃烧炉的典型反应条件下，基本上不发生 CO₂ 裂解而生成 CO 和 O₂ 的反应，也不发生 H₂O 裂解而生成 H₂ 和 O₂ 的反应。

任何在自由火焰区内未被氧化掉的 CH₄，将在燃烧炉内转化为 CS₂、COS、CO、CO₂ 和 C（烟炱），这是炉内生成有机硫化化合物的主要（副）反应。研究表明，在燃烧炉的反应条件下由 CO/CO₂ 不可能生成 CS₂，后者是通过烃类与 S₂ 和/或 H₂S 的反应生成。因此，表 1-5 中的反应式（5）也不能成立，因为在 927~1204℃ 的温度范围内不可能有 S₁ 存在；同时，燃烧炉出口过程气中出现（或增多）了 CS₂，也从另一个侧面证实了 CH₄ 的燃烧速度低于 H₂S。因此，当原料酸气中烃类含量较高而不能在自由火焰区内完全被燃烧（或氧化）掉时，过程气中 CS₂ 的生成率将增加。近期的研究表明，通过向燃烧炉内注入燃料气以提高炉温的措施，其效果不甚理想。因为在燃烧炉的反应条件下，烃类主要是转化为 CO 和 H₂，而不是转化为 CO₂ 和 H₂O。

总之，CS₂ 和 COS 在燃烧炉内的生成及其转化（消耗）涉及非常复杂的反应途径，Clark 等将有关反应途径进行了归纳，如图 1-8 所示^[8]。