



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 205235725 U

(45) 授权公告日 2016.05.18

(21) 申请号 201520638878.8

C01B 17/74(2006.01)

(22) 申请日 2015.08.21

(30) 优先权数据

PA201400460 2014.08.21 DK

PA201500146 2015.03.09 DK

(73) 专利权人 托普索公司

地址 丹麦灵比市

(72) 发明人 M·特莱夫森 P·莫辛

M·R·尼尔森 T·斯拉比亚克

M·莫勒霍杰 M·利克

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 吴小瑛 张福根

(51) Int. Cl.

B01D 53/75(2006.01)

B01D 53/90(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

B01D 53/52(2006.01)

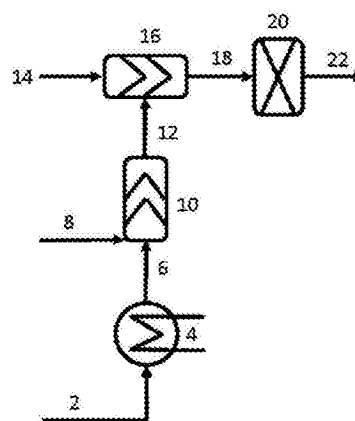
权利要求书2页 说明书17页 附图7页

(54) 实用新型名称

用于使工艺气体脱氮的工艺设备和精炼厂

(57) 摘要

本实用新型涉及一种用于使工艺气体脱氮的工艺设备和包括所述工艺设备的精炼厂。所述工艺设备包括NO_x源和组合的NH₃和H₂S的源、NO_x转化单元、H₂S转化单元、SO₂转化单元和用于硫酸生产的装置。



1. 一种用于使工艺气体脱氮的工艺设备,其包括:
 - NO_x源和组合的NH₃和H₂S的源,
 - NO_x转化单元,其包含对于使NO_x选择性催化还原至N₂具有催化活性以及对于使H₂S氧化为SO₂任选具有活性的材料,
 - H₂S转化单元,其包含对于使H₂S氧化为SO₂具有催化活性的材料,如果NO_x转化单元对于使H₂S氧化为SO₂是有活性的,则所述H₂S转化单元是任选的,
 - SO₂转化单元,其包含对于使二氧化硫催化氧化具有催化活性的材料,
 - 所述NO_x转化单元、H₂S转化单元和SO₂转化单元具有一个或多个入口和一个或多个出口,
 - 和用于硫酸生产的装置,其具有工艺气体入口、工艺气体出口和浓硫酸出口,
 - 其中所述NO_x源与所述NO_x转化单元的入口为流体联通,
 - 其中所述组合的NH₃和H₂S的源与所述H₂S转化单元的入口为流体联通或者如果省略所述H₂S转化单元则与所述NO_x转化单元的入口为流体联通,
 - 其中如果不省略所述H₂S转化单元,则所述H₂S转化单元的出口与所述NO_x转化单元的入口为流体联通,
 - 其中所述NO_x转化单元的出口与所述SO₂转化单元的入口为流体联通,
 - 其中所述SO₂转化单元的出口与所述用于硫酸生产的装置的工艺气体入口为流体联通,所述用于硫酸生产的装置的工艺气体出口与废气管线为流体联通,并且所述用于硫酸生产的装置的硫酸出口被设置为提取硫酸。
2. 根据权利要求1所述的工艺设备,还包括具有一个或多个入口和出口以及富氧气体的源的燃烧器,其中所述组合的NH₃和H₂S的源被拆分为与燃烧器入口为流体联通的流和与预转化单元为流体联通的流,其中所述燃烧器的出口流构成所述包含NO_x的流的至少一部分。
3. 根据权利要求2所述的工艺设备,还包括载气源和混合元件,所述混合元件任选地包括混合增强装置,具有两个入口和出口,其中所述组合的NH₃和H₂S的流与所述混合元件的一个入口为流体联通,且所述载气源与所述混合元件的另一个入口为流体联通,并且所述混合元件的出口与所述NO_x转化单元或所述H₂S转化单元为流体联通,使得引导至所述NO_x转化单元或所述H₂S转化单元的所述组合的NH₃和H₂S的流被稀释。
4. 根据权利要求1、2或3所述的工艺设备,其中包括所述H₂S转化单元,并且经稀释的组合的NH₃和H₂S的流与所述H₂S转化单元的入口为流体联通,并且所述H₂S转化单元的出口与所述NO_x转化单元的入口为流体联通。
5. 根据权利要求4所述的工艺设备,还包括被设置为用于加热第一流和冷却第二流的热交换器,其中所述第一流是所述组合的NH₃和H₂S的流、载气或经稀释的组合的NH₃和H₂S的流中的任一者,并且所述第二流是热的工艺流。
6. 根据权利要求5所述的工艺设备,其中所述热的工艺流是来自所述NO_x转化单元的出口流或来自所述H₂S转化单元的出口流。
7. 根据权利要求1所述的工艺设备,其中所述用于硫酸生产的装置是硫酸冷凝器,所述硫酸冷凝器具有工艺气体入口、工艺气体出口、冷却介质入口、冷却介质出口和浓硫酸出口,所述冷却介质入口与冷却介质源为流体联通。

8. 根据权利要求2所述的工艺设备,其中所述用于硫酸生产的装置是硫酸冷凝器,所述硫酸冷凝器具有工艺气体入口、工艺气体出口、冷却介质入口、冷却介质出口和浓硫酸出口,所述冷却介质入口与冷却介质源为流体联通。

9. 根据权利要求8所述的工艺设备,其中所述冷却介质源是大气空气,并且其中所述冷却介质出口被设置为供应所述富氧气体源和载气中的任意一者或其两者。

10. 根据权利要求1所述的工艺设备,其中所述用于硫酸生产的装置是SO₃吸收器,所述SO₃吸收器具有工艺气体入口、工艺气体出口、浓硫酸入口和进一步浓缩的浓硫酸的出口,其中吸收硫酸的入口与浓硫酸源为流体联通。

11. 一种精炼厂,包括根据权利要求1至10所述的工艺设备和酸水汽提塔,所述酸水汽提塔具有构成所述组合的NH₃和H₂S的源的酸水汽提塔气体的出口。

用于使工艺气体脱氮的工艺设备和精炼厂

技术领域

[0001] 本发明涉及从精炼废流中组合地去除硫化合物(H₂S、SO₂、SO₃)和NO_x(NO+NO₂)的工艺。

背景技术

[0002] 精炼工艺通常涉及通过加氢脱氮和加氢脱硫工艺从原油中除去诸如氮和硫的杂原子,其中使氢取代原油中的杂原子(氮和硫),产生废产物NH₃和H₂S。这些废产物是水溶性的,并从产物中作为酸水流而除去。

[0003] 为了降低该工艺对环境的影响,必须从酸水流中除去NH₃和H₂S,其可以通过汽提工艺进行,其中使酸水流的气体作为酸水汽提塔气体(sour water stripper gas, SWS气体)释放至气相。

[0004] 然而当存在H₂S且不存在NH₃时,可以通过根据(1)将H₂S燃烧为SO₂和H₂O并且随后氧化为SO₃以及提取H₂SO₄(硫酸)而去除气态H₂S。

[0005]
$$\text{H}_2\text{S} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 518\text{kJ/mole H}_2\text{S} \quad (1)$$

[0006] 此外,从不含H₂S的气流中去除NH₃是公知的。这可以通过在受控的条件下在火焰中分解而进行,使得NH₃转化为N₂和H₂O。

[0007] 通常,在NH₃存在下H₂S的燃烧可以发生在导致不期望的NO_x形成的温度下,该NO_x如果存在于硫酸中则形成不期望的高腐蚀性的亚硝酰基硫酸和到大气的不接受的排放。

实用新型内容

[0008] 然而,根据本发明,已经确定在H₂S和NH₃的组合存在下,可以使用NH₃以避免NO_x的净释放,因为NH₃在催化活性材料(SCR催化剂)存在下可以根据下述反应用于NO_x的选择性催化还原(SCR):

[0009]
$$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 408\text{kJ/mole NO} \quad (2)$$

[0010]
$$\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 758\text{kJ/mole NO} \quad (3)$$

[0011] 在这些工艺中,用于上述反应的NH₃在SCR-催化剂上游被添加至工艺气体;NH₃通常从无水氨或水溶液(通常为25wt%)的罐供应。在与包含NO_x的工艺气体混合之前将NH₃蒸发和加热。

[0012] SCR技术是成熟的,并且存在关于SCR催化剂的制剂以及无水NH₃、NH₃水溶液和诸如尿素的其它NH₃来源的生产和注入的众多专利。

[0013] 根据本发明,使用连续的NH₃源,例如所谓的酸水汽提塔气体(SWS气体)作为用于催化反应的NH₃源。SWS气体是约等摩尔的NH₃和H₂S与H₂O的混合物并且是炼油厂中很常见的废物流。H₂S和NH₃通过原油的加氢处理等释放并且被捕获在水中,然后从所谓的酸水汽提塔中释放。SWS气体可作为连续产生的流,使得不需要用于存储无水NH₃、NH₃水溶液或另一NH₃源的罐。相应地,可以降低设备成本,同时避免NH₃储存的安全问题和物流问题。

[0014] 本发明特别适合与硫酸工艺组合,其中使不用于SCR脱NO_x(deNO_x)反应的SWS气体

的量燃烧以形成 SO_2 ，其进一步被氧化为 SO_3 （其被水合），使得SWS气体中的 H_2S 被转化为商业上的硫酸。此外，经由 NH_3 流添加至SCR催化剂的 H_2S 被转化为硫酸。

[0015] 本发明适用于含有 NH_3 的许多废物流，其在硫酸工厂的设备现场连续地生产。含有 NH_3 的废物流是否可以用作SCR反应器的 NH_3 源取决于气体的确切组成，而且必须对废物流中的组分的化学副反应和排放限进行评价，以及考虑对于均为易燃和具有潜在爆炸性的 NH_3 和 H_2S 的正确处理。

[0016] 如本文所用，术语催化剂区域、催化活性材料的床和催化床应被解释为是等同的。

[0017] 如本文所用，催化活性材料可以是任何形式和形状的催化剂，包括但不限于催化剂小球、挤出的催化剂、整体(monolithic)催化剂和催化硬件。

[0018] 如本文所用，组分的露点温度是该组分开始从气体混合物中冷凝的温度。露点温度取决于气体混合物的压力和组成。术语“在露点以上”应该理解为气体混合物不冷凝的温度，并且类似的“在露点以下”应该理解为气体混合物(部分)冷凝的温度。

[0019] 如本文所用，术语流体联通应该理解为两个工艺元件之间的任何实质性的不受阻碍的连接，包括但不限于经由管、经由热交换器的同一侧的连接，但不包括通过催化剂填充的反应器的连接。

[0020] 在下文中，单位 Nm^3 应该理解为标准立方米，即，在 0°C 和 1atm 下气体的量所占据的体积。

[0021] 当浓度以%或vol%表述时，这应该理解为体积%(即气体的摩尔百分比)。类似地，ppmv应该理解为每一百万份的体积份数。

[0022] 使用词语上游和下游根据常规操作中流的方向指示工艺中的相对位置。该词语不赋予工艺步骤之间的连接，因为可能还存在中间工艺步骤。

[0023] 在宽泛的实施方式中，本发明涉及一种工艺设备，其包括 NO_x 源和组合的 NH_3 和 H_2S 的源； NO_x 转化单元，其包含对于使 NO_x 选择性催化还原至 N_2 具有催化活性以及对于使 H_2S 氧化为 SO_2 任选具有活性的材料； H_2S 转化单元，其包含对于使 H_2S 氧化为 SO_2 具有催化活性的材料，如果 NO_x 转化单元对于使 H_2S 氧化为 SO_2 是有活性的，则所述 H_2S 转化单元是任选的； SO_2 转化单元，其包含对于使二氧化硫催化氧化具有催化活性的材料；所述反应单元具有一个或多个入口和一个或多个出口；和用于硫酸生产的装置，其具有工艺气体入口、工艺气体出口和浓硫酸出口；其中所述 NO_x 源与 NO_x 转化单元的入口为流体联通；其中所述组合的 NH_3 和 H_2S 的源与 H_2S 转化单元的入口为流体联通，或者如果省略 H_2S 转化单元则与 NO_x 转化单元的入口为流体联通；其中如果不省略所述 H_2S 转化单元，则所述 H_2S 转化单元的出口与所述 NO_x 转化单元的入口为流体联通；其中所述 NO_x 转化单元的出口与 SO_2 转化单元的入口为流体联通；其中 SO_2 转化单元的出口与用于硫酸生产的装置的工艺气体入口为流体联通，用于硫酸生产的装置的工艺气体出口与废气管线为流体联通，并且用于硫酸生产的装置的硫酸出口被设置为提取(withdrawal)硫酸，相关的益处是：这样的工艺设备在最小化的化学品外部供应下提供环境安全的 NO_x 、 NH_3 和 H_2S 的去除和硫酸的相关生产。

[0024] 在进一步的实施方式中，该工艺设备还包括具有一个或多个入口和出口以及富氧气体的源的燃烧器，其中所述组合的 NH_3 和 H_2S 的源被拆分为与燃烧器入口为流体联通的流和与预转化单元为流体联通的流，其中所述燃烧器的出口流构成所述包含 NO_x 的流的至少一部分，相关的益处是：这样的工艺设备提供能量有效的 NO_x 、 NH_3 和 H_2S 的去除。

[0025] 在进一步的实施方式中,该工艺设备包括载气源和混合元件,任选包括混合增强装置(feature),具有两个入口和出口,其中所述组合的 NH_3 和 H_2S 的流与混合元件的一个入口为流体联通,且载气源与混合元件的另一个入口为流体联通,并且混合元件的出口与 NO_x 转化单元或 H_2S 转化单元为流体联通,使得引导至 NO_x 转化单元或 H_2S 转化单元的组的 NH_3 和 H_2S 的流被稀释,相关的益处是:载气稀释组的 NH_3 和 H_2S 流并且降低使用酸水汽提塔气体的工艺风险。

[0026] 在进一步的实施方式中,工艺设备中包括 H_2S 转化单元,并且经稀释的组的 NH_3 和 H_2S 的流与 H_2S 转化单元的入口为流体联通,并且 H_2S 转化单元的出口与 NO_x 转化单元的入口为流体联通,相关的益处是:来自选择性催化还原 NO_x 的 H_2S 的放热氧化中分离释放的热。

[0027] 在进一步的实施方式中,该工艺设备还包括被设置为用于加热第一流和冷却第二流的热交换器,其中所述第一流是组的 NH_3 和 H_2S 的流、载气流或经稀释的组的 NH_3 和 H_2S 的流中的任一者,并且所述第二流是热的工艺流,例如来自 NO_x 转化单元的出口流或来自 H_2S 转化单元的出口流,相关的益处是:提供更能量有效的工艺设备。

[0028] 在进一步的实施方式中,用于硫酸生产的装置是硫酸冷凝器,该硫酸冷凝器具有工艺气体入口、工艺气体出口、冷却介质入口、冷却介质出口和浓硫酸出口,冷却介质入口与冷却介质源为流体联通,相关的益处是:在通过氧化 NH_3 和 H_2S 所形成的水的存在下以能量有效的工艺提供硫酸。

[0029] 在进一步的实施方式中,冷却介质源是大气空气,并且冷却介质出口被设置为供应富氧气体源和载气中的任意一者或其两者,相关的益处是:提供至燃烧器的热能或者由于热交换器的 SO_2 侧上的冷凝而降低腐蚀风险。

[0030] 在进一步的实施方式中,用于硫酸生产的装置是 SO_3 吸收器,该 SO_3 吸收器具有工艺气体入口、工艺气体出口、浓硫酸入口和进一步浓缩的硫酸的出口,其中吸收硫酸的入口与浓硫酸源为流体联通,相关的益处是:这样的工艺避免使用耐腐蚀性冷凝器。

[0031] 本发明的另一个方面涉及一种精炼厂,其包括如上所述的工艺设备和酸水汽提塔,该酸水汽提塔具有构成所述组的 NH_3 和 H_2S 的源的酸水汽提塔气体的出口,相关的益处是:这样的精炼厂在生产硫酸的同时对于不期望的废气具有有效的和环境安全的处理。

[0032] 在宽泛的实施方式中,本发明涉及从包含 NO_x 、 NH_3 和 H_2S 的工艺气体的组合提供经纯化的工艺气体的方法,所述方法包括以下步骤:

[0033] a. 提供包含 NO_x 的工艺气体,

[0034] b. 提供包含 NH_3 的选择性还原剂气体并将所述工艺气体和所述选择性还原剂气体组合,

[0035] c. 将所述工艺气体和所述选择性还原剂气体组合成用于纯化的气体,所述工艺气体和所述选择性还原剂气体中至少一种包含 H_2S 并且至少一种包含 O_2 ,

[0036] d. 使所述用于纯化的气体在至少 250°C 的工艺温度下在对于使 NO_x 选择性催化还原具有催化活性的材料存在下并且在使 H_2S 氧化具有催化活性的材料存在下反应,

[0037] e. 提取比气体的组合含有更低浓度的 NO_x 的经纯化的工艺气体。

[0038] 连续提供选择性还原剂气体的相关益处在于:该方法避免存储氨的需求,同时提供基本上不含 H_2S 和 NO_x 或其浓度被减少至少50%、80%或95%的经纯化的气体。

[0039] 在进一步的实施方式中,相对于 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 而言,在每个所述方法步骤下

的工艺温度为高于存在于所述方法步骤下的气体的露点至少20°C,相关的益处在于:避免被固化的 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻塞例如整体催化剂的通道的风险。

[0040] 在进一步的实施方式中,工艺气体包含焚烧酸水汽提塔气体的产物,相关的益处在于:这种酸水汽提塔气体的焚烧提供能量和在炼油厂中除去废产物的潜在可能性。

[0041] 在进一步的实施方式中,选择性还原剂气体包含酸水汽提塔气体,相关的益处在于:这种酸水汽提塔气体在炼油厂工艺中是容易得到的。

[0042] 在进一步的实施方式中,该方法包括提供所述选择性还原剂气体的步骤,这是通过与载气组合至低于所述方法步骤的温度下的爆炸下限至少2或4倍的组成而稀释包含 NH_3 的气体如酸水汽提塔气体,相关的益处在于:降低了使用所述酸水汽提塔气体的工艺风险。

[0043] 在进一步的实施方式中,酸水汽提塔气体中 H_2S 与 NH_3 的比率为0.5至2,这种酸水汽提塔气体的相关益处在于:平衡了存在的 H_2S 和 NH_3 。

[0044] 在进一步的实施方式中,所述对选择性还原具有催化活性的材料对于 H_2S 氧化也具有活性,相关的益处在于:可以使用相同的催化活性材料来去除 H_2S 和 NO_x 。

[0045] 在进一步的实施方式中,所述对选择性还原具有催化活性的材料包括取自在载体上的钒、铬、钨、钼、铈、铟、锰和铜中的金属的一种或多种氧化物,该载体包括取自铝、硅和钛的金属的一种或多种氧化物,相关的益处在于:所述材料在低温下对于催化氧化硫化氢是有效的以及对于选择性催化还原是有活性的。

[0046] 在进一步的实施方式中,使所述选择性还原剂气体在所述步骤(c)之前与对于 H_2S 氧化具有催化活性的材料接触,相关的益处在于:通过 H_2S 的氧化热使选择性还原剂气体加热,使得在无需添加能量的情况下温度处于所需温度以上。

[0047] 在进一步的实施方式中,所述经纯化的工艺气体中的 SO_2 在对于硫或二氧化硫的氧化具有催化活性的材料的存在下被氧化为 SO_3 以提供氧化的工艺气体,该具有催化活性的材料例如包含支持在 SiO_2 载体材料上并且被诸如K、Na和/或Cs的碱金属促进的 V_2O_5 的材料,相关的益处在于:提供氧化的工艺气体,其适合于在排放至大气之前被引导至硫酸生产工艺。

[0048] 在进一步的实施方式中,所述经纯化的工艺气体在接触对于硫或二氧化硫的氧化具有催化活性的材料之前被冷却,相关的益处在于:由于更低的温度,提供对于转化的更少的平衡限制。

[0049] 在进一步的实施方式中,所述冷却是通过与选择性还原剂气体、酸水汽提塔气体和载气中的一种或多种的热交换而进行,相关的益处是提供所述气体的预加热,其降低来自SWS气体的 NH_3 与 SO_3 反应以形成硫酸氢铵(ABS)的风险,硫酸氢铵能够在用于SWS气体的注入喷嘴上固化,并引起催化剂上的堵塞或固化并且阻塞向活性位点的流动和/或路径。

[0050] 本发明的另一方面涉及生产浓硫酸的方法,其包括 SO_2 至 SO_3 的所述氧化,以及 SO_3 至 H_2SO_4 的水合和 H_2SO_4 的冷却和冷凝或者在 H_2SO_4 中吸收 SO_3 中的任一个工艺步骤,相关的益处是提供用于使一种或多种废气流转化为纯化气和商业上的浓硫酸的工艺。

[0051] 如所提到的,本发明涉及用于从工艺气体中合并去除 NO_x 、 NH_3 和 H_2S 的工艺。含有 NH_3 和 H_2S 的SWS气体的主要部分被燃烧,以提供具有给定 NO_x 浓度的负载有 SO_2 的工艺气体。SWS气体中的大部分 NH_3 被热分解为 N_2 和 H_2O ,但根据燃烧条件(如温度、局部 O_2 浓度、分级燃烧),可以形成最高数千ppm的 NO_x 。作为经验法则,95%左右的 NO_x 将是 NO ,剩下的5%将是

NO₂。

[0052] 经燃烧的气体中的NO_x浓度决定将被引导至SCR催化剂的SWS气体的量,使得在SCR催化剂处实现所期望的NH₃与NO_x的比率。

[0053] NO_x的去除通过使NO_x与所谓的选择性还原剂如NH₃或NH₃前体反应而将其选择性催化还原(SCR)为N₂而得到。这需要NH₃或另一选择性还原剂,以及对NO_x的选择性还原具有催化活性的材料的存在。

[0054] SCR催化剂通常是整体结构,其中催化活性材料是具有WO₃/TiO₂作为载体和促进剂的V₂O₅,但是可以包含取自在载体上的钒、铬、钨、钼、铈、铈、铈、铈、铈、铈和铜中的金属的一种或多种氧化物,该载体包含取自铝、硅和钛的金属的一种或多种氧化物。除了众所周知的SCR反应(1+2)之外,在这样的催化活性材料的存在下,H₂S经由反应(3)也被氧化为SO₂,如欧洲专利申请13/195 222中所示。

[0055] 由于SCR催化剂中V₂O₅的存在,存在于气体中的少量SO₂将被氧化为SO₃。

[0056] 重要的是,工艺气体中NH₃与NO_x的比率是均匀的;否则SCR反应将不会完全还原NO_x(在具有低的NH₃与NO_x的比率的工艺气体体积中)或将有大量NH₃从催化剂逸出(具有高的NH₃与NO_x的比率的工艺气体体积)。

[0057] 离开SCR催化剂的经纯化的工艺气体含有SO₂(在气体可以被排放到大气之前必须被去除),但只含有非常低浓度的NO_x。SO₂的去除可以通过氧化为SO₃以及形成和去除硫酸而进行。对于SO₂氧化具有催化活性的典型材料是负载在二氧化硅载体材料上并且被诸如K、Na、和/或Cs的碱金属促进的V₂O₅。该SO₂氧化催化剂被H₂S化学失活,因此,至关重要的是SCR催化剂对于使H₂S氧化为SO₂是有活性的,使得在通向SO₂氧化反应器的入口处几乎没有H₂S存在。

[0058] 含有氧气和用于SWS气体的稀释空气(载体空气)的工艺气体与SWS气体一起形成爆炸性混合物,这必须避免。在实践中,SWS气体被稀释至爆炸下限(LEL)的25%至50%之间,该爆炸下限可以通过本领域技术人员公知的Le Chateliers混合规则从纯组分的LEL计算。

[0059] 另外,通过将SWS气体在加热器下游与载气混合而使SWS气体保持远离载气加热装置的热表面,可以降低爆炸的风险,因为H₂S在热的金属表面上可以氧化并且引起气体过热。

[0060] 由于工艺气体含有SO₃,所以存在来自SWS气体的NH₃能够与SO₃反应以形成硫酸氢铵的风险,其能够在用于SWS气体的喷嘴的孔中固化并引起堵塞。ABS也可以在SCR催化剂的孔中冷凝/固化,使催化剂失活。形成ABS的反应为



[0062] ABS的体相露点(bulk dew point)温度(即引导至SCR和来自SCR的工艺气体中的露点)取决于气体的组成,但通常其可以为200至350°C,并且所有相关温度必须保持高于该限制以避免固化。在图1和图2中,给出ABS体相露点温度、SO₃浓度和NH₃浓缩之间的关系。在气体中含有10vol%的H₂O和大气压力下计算所有曲线。由于毛细作用,在SCR催化剂的细孔结构中将在比本体相中高大约20°C的温度下发生冷凝,这取决于催化剂的孔径分布。

[0063] 因此,根据本发明为了提供用于除去NO_x、H₂S和NH₃的成功的操作工艺,期望平衡多种因素;温度必须适合发生SCR反应,对SCR反应具有催化活性的材料对于H₂S氧化也必须具

有活性,温度和工艺气体组成必须确保操作在ABS形成的露点温度以上,并且稀释的SWS气体组成在爆炸限制方面必须是安全的。

附图说明

- [0064] 图1示出在低SO₃浓度下的硫酸氢铵露点。
- [0065] 图2示出在较高SO₃浓度下的硫酸氢铵露点。
- [0066] 图3示出本申请的实施方式,其中SO₂和NO_x被转化。
- [0067] 图4示出根据本申请的实施方式的硫酸设备。
- [0068] 图5示出根据本申请的实施方式的硫酸设备,其适合于其中SCR反应器中的热释放高的情况。
- [0069] 图6示出根据本申请的实施方式的硫酸设备,其适合于其中资本成本很重要的情况。
- [0070] 图7示出根据本申请的实施方式的硫酸设备,其适合于其中进料变化性高的情况。
- [0071] 图中涉及的数字
- [0072] 载气管线(2)
- [0073] 加热装置(4)
- [0074] 预热的载气管线(2)
- [0075] SWS气体管线(8)
- [0076] 静态混合装置(10)
- [0077] 选择性还原剂气体管线(12)
- [0078] 用于纯化的工艺气体管线(14)
- [0079] 混合装置(16)
- [0080] 组合工艺气体管线(18)
- [0081] 具有SCR催化剂的反应器(20)
- [0082] 经纯化的工艺气体管线(22)。
- [0083] 氧气或空气管线(26)
- [0084] SWS气体管线(28)
- [0085] 进料管线(29)
- [0086] 燃烧器(30)
- [0087] 工艺气体管线(32)
- [0088] 废热锅炉(34)。
- [0089] 选择性还原剂气体管线(38)
- [0090] 载气管线(40)
- [0091] 加热装置(42)
- [0092] 气/气热交换器(43)
- [0093] 预热的载气管线(44)
- [0094] 静态混合装置(46)
- [0095] 热的H₂S耗尽的稀释的SWS气体(47)
- [0096] 热的稀释的SWS气体管线(48)

- [0097] H₂S氧化反应器(49)
- [0098] 负载有SO₂的工艺气体管线(36)
- [0099] 组合气体管线(50)
- [0100] H₂S耗尽的稀释的SWS气体(51)
- [0101] 静态混合装置(52)
- [0102] 用于纯化的气体管线(54)
- [0103] 具有SCR催化剂的反应器(56)
- [0104] 工艺气体管线(58)
- [0105] 输入工艺气体(59)
- [0106] SO₂氧化反应器(60)
- [0107] 催化剂床(62,66)
- [0108] 第一催化剂床的出口(63)
- [0109] 热交换器(64,68)
- [0110] 经转化的工艺气体管线(70)
- [0111] 硫酸冷凝器(72)
- [0112] 浓硫酸管线(76)
- [0113] 清洁工艺气体管线(74)
- [0114] 大气空气进料管线(78)
- [0115] 预热的空气管线(80)

具体实施方式

[0116] 在图3中,已在加热装置(4)中预热的载气(2)与SWS气体(8)混合,提供选择性还原剂气体(12)。加热装置(4)是例如电加热器或常见的进料-流出物热交换器。载气通常为大气空气,但也可以是惰性气体例如N₂、CO₂或来自下游硫酸设备的再循环工艺气体,但其必须具有足够的用于SCR工艺和H₂S氧化的氧气。为确保两个流的完全混合,使气体混合物经过静态混合装置(10)。选择性还原剂气体(12)然后被添加至高流速的用于纯化的包含NO_x的工艺气体(14)。为了确保这两个流的完全混合,应当使用混合装置(16),其是静态混合器或注入格栅。组合的工艺气体(18)然后进入装载有SCR催化剂的反应器(20),在该催化剂上发生上述的SCR反应和H₂S的氧化,提供经纯化的工艺气体(22)。

[0117] 图4中,硫酸设备与使用SWS气体作为NH₃源的SCR反应器组合。来自炼油厂的SWS气体(28)被引入至硫酸设备;流的大部分经由管线(29)被引导至燃烧器(30),同时部分经由管线(38)绕过燃烧器。经由管线(26)供应用于燃烧的氧,大多数情况下使用空气。如果可行,空气可以预热,例如来自硫酸设备的热的冷却空气(80)。含有硫化合物如H₂S、COS、CS₂和/或元素硫的其它进料气体可以经由管线(24)供应至燃烧器(30)。在燃烧室(30)中所有硫化合物被转化为SO₂,其中的一小部分(通常小于2%)被进一步氧化成SO₃,并且大部分的NH₃被热分解成N₂和H₂O,但是取决于燃烧室内的条件,可以形成最高数千ppmv的NO_x。通常95%的NO_x是NO,其余为NO₂。

[0118] 经由管线(32)离开燃烧器的工艺气体的温度为950℃至1200℃,并在废热锅炉(34)中冷却到350℃至450℃。

[0119] 构成选择性还原剂气体的旁路SWS气体经由管线(38)与载气(44)混合,该载气通常是空气,但是如果可以从其它来源得到过量氧,该载气也可以是例如 N_2 、 CO_2 或来自硫酸设备的再循环工艺气体。在与SWS气体(38)混合之前,载气(40)可以在加热装置(42)中预热,该加热装置可以是电加热器或通常的进料/流出物(气/气)热交换器。对于小的流速,电加热器将是最经济的方案。

[0120] 为了增强两个流的混合,使混合的流经过静态混合装置(46)。将热的经稀释的SWS气体(48)添加至负载有 SO_2 的工艺气体(36),并将组合的气体(50)引导至静态混合装置(52),使得在进入具有SCR催化剂的反应器(56)的气体(54)中实现均匀的 NH_3 与 NO_x 的比率。可替代静态混合器的是由数个用于将经稀释SWS气体进料至工艺气管的喷嘴组成的注入格栅。在SCR催化剂上, NO_x 被还原成 N_2 且 H_2S 被氧化为 SO_2 。然后工艺气体(58)进入 SO_2 氧化反应器(60),其由一个或几个催化剂床(62,66)和催化剂床之间的热交换器(64,68)组成,该热交换器用于将工艺气体冷却到最佳的催化剂工作温度。催化剂床和床间热交换器的数目取决于通向 SO_2 反应器的入口处的 SO_2 浓度和所期望的 SO_2 转化效率,通常使用1至3个催化剂床和热交换器。

[0121] 经转化的工艺气体(70)进入硫酸冷凝器(72),其中 SO_3 与水蒸气结合以形成硫酸蒸汽。蒸汽然后冷凝成浓硫酸,其经由管线(76)提取,且清洁的工艺气体经由管线(74)离开以排放到大气中。通常使用大气空气作为硫酸冷凝器(72)中的冷却介质;其经由管线(78)进入并经由管线(80)离开。来自硫酸冷凝器的热空气可以用作管线(26)中的燃烧空气和管线(40)中的载气。

[0122] 在 NO_x 浓度很高且需要非常高的NO转化效率的情况下,以两步骤进行脱氮可以是有益的,即,用两个催化剂床和两个经稀释的SWS气体添加点。

[0123] 在图5中,在有益的工艺示意图中,硫酸设备与使用SWS气体作为 NH_3 源的SCR反应器组合,尤其在SCR反应器中热释放很高的情况下。来自炼油厂的SWS气体(28)被引入至硫酸设备;流的大部分经由管线(29)被引导至燃烧器(30),同时部分经由管线(38)绕过燃烧器。经由管线(26)供应用于燃烧的氧,大多数情况下使用空气。如果可行,空气可以预热,例如来自硫酸设备的热的冷却空气(80)。含有硫化物如 H_2S 、 COS 、 CS_2 和/或元素硫的其它进料气体可以经由管线(24)供应至燃烧器(30)。在燃烧室(30)中,所有硫化物被转化为 SO_2 ,其中的一小部分(通常小于2%)被进一步氧化成 SO_3 ,且大部分的 NH_3 被热分解成 N_2 和 H_2O 。取决于燃烧室内的条件,可以形成最高数千ppmv的 NO_x 。通常95%的 NO_x 是NO,其余为 NO_2 。

[0124] 经由管线(32)离开燃烧器的工艺气体的温度为 $950^{\circ}C$ 至 $1200^{\circ}C$,并在废热锅炉(34)中冷却到 350 至 $450^{\circ}C$ 。

[0125] 构成选择性还原剂气体的旁路SWS气体经由管线(38)与载气(44)混合,该载气通常是空气,但是如果可以从其它来源得到过量氧,该载气也可以是例如 N_2 、 CO_2 或来自硫酸设备的再循环工艺气体。在与SWS气体(38)混合之前,载气(40)可以被气/气热交换器中的工艺气体(58)预热。在另一个实施方式中,载气可以通过与例如经由管线(32)或(36)离开燃烧器的工艺气体进行热交换而被加热。

[0126] 为了增强两个流的混合,混合的流可以经过静态混合装置(46)。将经稀释的SWS气体(48)添加至负载有 SO_2 的工艺气体(36),并将组合的气体(50)引导至静态混合装置(52),

使得在进入具有SCR催化剂的反应器(56)的气体(54)中实现均匀的NH₃与NO_x的比率。可替代静态混合器的是由数个用于将经稀释的SWS气体进料至工艺气体管的喷嘴组成的注入格栅。在SCR催化剂上,NO_x被还原成N₂且H₂S被氧化为SO₂。如果H₂S的浓度很高,则在气/气热交换器中(43)中冷却工艺气体(58)然后将其作为输入工艺气体(59)引导至SO₂氧化反应器(60)可以是有益的,该SO₂氧化反应器(60)由一个或几个催化剂床(62,66)和催化剂床之间的热交换器(64,68)组成,该热交换器用于将工艺气体冷却到最佳的催化剂工作温度。催化剂床和床间热交换器的数目取决于通向SO₂反应器的入口处的SO₂浓度和所期望的SO₂转化效率,通常使用1至3个催化剂床和热交换器。在第一催化剂床(63)的出口处观察到SO₂氧化反应的最大温度,且为了减轻腐蚀的风险,该温度保持为低于550℃。

[0127] 经转化的工艺气体(70)进入硫酸冷凝器(72),其中SO₃与水蒸汽结合以形成硫酸蒸汽。蒸汽然后冷凝成浓硫酸,其经由管线(76)提取,且清洁的工艺气体经由管线(74)离开以排放到大气中。通常使用大气空气作为硫酸冷凝器(72)中的冷却介质;其经由管线(78)进入并经由管线(80)离开。来自硫酸冷凝器的热空气可以用作管线(26)中的燃烧空气和管线(40)中的载气。

[0128] 在图6中,在工艺示意图中,硫酸设备与使用SWS气体作为NH₃源的SCR反应器组合,其不需要昂贵的气/气热交换器并因此具有减少的资本成本。来自炼油厂的SWS气体(28)被引入至硫酸设备;流的大部分经由管线(29)被引导至燃烧器(30),同时部分经由管线(38)绕过燃烧器。经由管线(26)供应用于燃烧的氧,大多数情况下使用空气。如果可行,空气可以预热,例如来自硫酸设备的热的冷却空气(80)。含有硫化物如H₂S、COS、CS₂和/或元素硫的其它进料气体可以经由管线(24)供应至燃烧器(30)。在燃烧室(30)中所有硫化物被转化为SO₂,其中的一小部分(通常小于2%)被进一步氧化成SO₃,且大部分的NH₃被热分解成N₂和H₂O,但是取决于燃烧室内的条件,可以形成最高数千ppmv的NO_x。通常95%的NO_x是NO,其余为NO₂。

[0129] 经由管线(32)离开燃烧器的工艺气体的温度为950℃至1200℃,并在废热锅炉(34)中冷却到350至450℃。

[0130] 构成选择性还原剂气体的旁路SWS气体经由管线(38)与载气(40)混合,该载气通常是空气,但是如果可以从其它来源得到过量氧,该载气也可以是例如N₂、CO₂或来自硫酸设备的再循环工艺气体。

[0131] 为了增强两个流的混合,混合的流可以经过静态混合装置(46)。将热的经稀释的SWS气体(48)引导至H₂S氧化反应器(49)(其也可以是SCR反应器)形成H₂S耗尽的经稀释的SWS气体(51),然后将其添加至负载有SO₂的工艺气体(36),且组合的气体(50)被引导至静态混合装置(52),使得在进入具有SCR催化剂的反应器(56)的气体(54)中实现均匀的NH₃与NO_x的比率。

[0132] 可替代静态混合器的是由数个用于将经稀释的SWS气体进料至工艺气体管的喷嘴组成的注入格栅。在SCR催化剂上,NO_x被还原成N₂且H₂S被氧化为SO₂。工艺气体(58)然后进入SO₂氧化反应器(60),该SO₂氧化反应器(60)由一个或几个催化剂床(62,66)和催化剂床之间的热交换器(64,68)组成,该热交换器用于将工艺气体冷却到最佳的催化剂工作温度。催化剂床和床间热交换器的数目取决于通向SO₂反应器的入口处的SO₂浓度和所期望的SO₂转化效率,通常使用1至3个催化剂床和热交换器。在第一催化剂床(63)的出口处观察到SO₂氧

化反应的最大温度,且为了减轻腐蚀的风险,该温度保持为低于550℃。

[0133] 经转化的工艺气体(70)进入硫酸冷凝器(72),其中SO₃与水蒸汽结合以形成硫酸蒸汽。蒸汽然后冷凝成浓硫酸,其经由管线(76)提取,且清洁的工艺气体经由管线(74)离开以排放到大气中。通常使用大气空气作为硫酸冷凝器(72)中的冷却介质;其经由管线(78)进入并经由管线(80)离开。来自硫酸冷凝器的热空气可以用作管线(26)中的燃烧空气和管线(40)中的载气。

[0134] 在图6中公开的工艺示意图是尤其有益的,其中工艺被很好地控制,因为要求保持(49)中的条件(温度和SO₃浓度),使得温度在ABS露点以上。

[0135] 在图7中,硫酸设备与使用SWS气体作为NH₃源的SCR反应器组合。来自炼油厂的SWS气体(28)被引入至硫酸设备;流的大部分经由管线(29)被引导至燃烧器(30),同时部分经由管线(38)绕过燃烧器。经由管线(26)供应用于燃烧的氧,大多数情况下使用空气。如果可行,空气可以预热,例如来自硫酸设备的热的冷却空气(80)。含有硫化合物如H₂S、COS、CS₂和/或元素硫的其它进料气体可以经由管线(24)供应至燃烧器(30)。在燃烧室(30)中所有硫化合物被转化为SO₂,其中的一小部分(通常小于2%)被进一步氧化成SO₃,大部分的NH₃被热分解成N₂和H₂O,但是取决于燃烧室内的条件,可以形成最高数千ppmv的NO_x。通常95%的NO_x是NO,其余为NO₂。

[0136] 经由管线(32)离开燃烧器的工艺气体的温度为950℃至1200℃,并在废热锅炉(34)中冷却到350至450℃。

[0137] 构成选择性还原剂气体的旁路SWS气体经由管线(38)与载气(44)混合,该载气通常是空气,但是如果可以从其它来源得到过量氧,该载气也可以是例如N₂、CO₂或来自硫酸设备的再循环工艺气体。

[0138] 为了增强两个流的混合,混合的流可以经过静态混合装置(46)。将经稀释的SWS气体(48)在气/气热交换器(90)中加热并引导至H₂S氧化反应器(49)(其也可以是SCR反应器),其中H₂S被氧化,该反应是放热的。所得到的热的H₂S耗尽的经稀释的SWS气体(47)被用于加热经稀释的SWS气体(48),冷却的H₂S耗尽的经稀释的SWS气体(51)然后被添加至负载有SO₂的工艺气体(36),且组合的气体(50)被引导至静态混合装置(52),使得在进入具有SCR催化剂的反应器(56)的气体(54)中实现均匀的NH₃与NO_x的比率。

[0139] 可替代静态混合器的是由数个用于将经稀释的SWS气体进料至工艺气体管的喷嘴组成的注入格栅。在SCR催化剂上,NO_x被还原成N₂且H₂S被氧化为SO₂。然后工艺气体(58)进入SO₂氧化反应器(60),该SO₂氧化反应器(60)由一个或几个催化剂床(62,66)和催化剂床之间的热交换器(64,68)组成,该热交换器用于将工艺气体冷却到最佳的催化剂工作温度。催化剂床和床间热交换器的数目取决于通向SO₂反应器的入口处的SO₂浓度和所期望的SO₂转化效率,通常使用1至3个催化剂床和热交换器。在第一催化剂床(63)的出口处观察到SO₂氧化反应的最大温度,且为了减轻腐蚀的风险,该温度保持为低于550℃。

[0140] 经转化的工艺气体(70)进入硫酸冷凝器(72),其中SO₃与水蒸汽结合以形成硫酸蒸汽。蒸汽然后冷凝成浓硫酸,其经由管线(76)提取,且清洁的工艺气体经由管线(74)离开以排放到大气中。通常使用大气空气作为硫酸冷凝器(72)中的冷却介质;其经由管线(78)进入并经由管线(80)离开。来自硫酸冷凝器的热空气可以用作管线(26)中的燃烧空气和管线(40)中的载气。

[0141] 在图7中公开的工艺示意图是尤其有益的,其中由于能够在更远离露点下操作,工艺被控制的不是那么好。但是,其由于需要气/气热交换器而涉及额外的资本成本。

[0142] 实施例1

[0143] 在本实施例中用SWS气体作为NH₃源在SCR反应器中处理烟道气。烟道气中的NO浓度为300ppmv并且所需要的NO去除效率为92%。表1中给出用于相关流的气体流和组成,对于流编号参考图3。

[0144] 烟道气可以来自具有低硫含量的燃料的燃烧。从酸水汽提塔单元直接提取SWS气体,不被用作SCR反应的选择性还原剂的SWS气体部分可以用于另一个工艺设备中,例如Claus型硫形成单元中或另一个H₂S/NH₃分离单元中。

[0145] 将载体空气在与SWS气体混合前或添加至大量的烟道气流前进行预热。

[0146] SCR反应(2和3)和H₂S的氧化反应(1)是放热的,且释放的热使烟道气的温度升高8°C。H₂S在SCR催化剂上的氧化使SO₂浓度从193ppmv增加至463ppmv,这对于直接排放到大气而言最有可能被认为是太高。

[0147] 表1

[0148]

		烟道气	SWS 气 体	载体空 气	经稀释的 SWS 气体	到 SCR 的 烟道气	离开 SCR 的烟道气
流编号		14	8	6	12	18	22
流速	Nm ³ /h	100,000	86	3,520	3,609	103,609	103,601
温度	°C	380	85	295	290	377	385
O ₂	vol%	6.0	-	20.6	20.1	6.5	6.4
H ₂ O	vol%	10.0	34.0	2.0	2.8	9.7	9.8
NO	ppmv	300	-	-	-	290	23
NH ₃	ppmv	-	330,000	-	7,900	275	9
H ₂ S	ppmv	-	330,000	-	7,900	275	0
SO ₂	ppmv	200	-	-	-	193	463
SO ₃	ppmv	2	-	-	-	2	5
ABS 露点温度	°C	-	-	-	-	266	240

[0149] 实施例2

[0150] 在本实施例中,来自例如高硫燃料的燃烧的烟道气要求去除95%的NO。高的NO_x去除效率要求NH₃/NO_x的比率为1.05,即,在这种情况下将有NH₃过剩。烟道气中的NO浓度相对较高。在其中SCR反应不需要的SWS气体被燃烧的情形中可以存在这样高的浓度;NH₃的燃烧能够显著提高NO_x的浓度。与实施例1相比,NH₃和SO₃浓度的增加提高了ABS露点温度并因此升高用于经稀释的SWS气体所需的最低温度和去往SCR的烟道气温度。

[0151] 为了保持低于经稀释的SWS气体的爆炸下限的25%,有必要向SWS气体添加8,

305Nm³/h的空气。在与烟道气混合后,体相(bulk)(即在气相中)ABS露点温度为304℃;为安全起见,选择经稀释的SWS气体的温度为330℃。

[0152] 在SCR催化剂孔中的ABS露点温度被计算为329℃,因此在通向SCR催化剂的入口处的357℃的烟道气温度远高于ABS冷凝和固化温度,这是必须的,因为孔被液体或固体ABS堵塞将使SCR催化剂失活。

[0153] 在SCR催化剂上,将既发生SCR反应也发生H₂S氧化。SCR反应和H₂S氧化的反应焓使烟道气温度提高23℃。该温度升高与所需去除的NO_x的ppmv数成正比。来自SCR催化剂的经纯化的气体出口可以仍然含有一些NH₃和SO₃,这意味着对于ABS冷凝应当采取预防措施。所有的H₂S均被氧化为SO₂,使SO₂浓度从2260ppmv提高至2990ppmv。在有或没有将SWS气体用于SCR反应器的NH₃源的两种情况下,烟道气中高的SO₂浓度要求在将气体排放到大气之前进行脱硫步骤。

[0154] 表2

[0155]

		烟道气	SWS 气 体	载体 空气	经稀释的 SWS 气体	到 SCR 的 烟道气	离开 SCR 的烟道气
流编号		14	8	6	12	18	22
流速	Nm ³ /h	80,000	204	8,305	8,508	88,508	88,489
温度	°C	360	85	336	330	357	380
O ₂	vol%	3.0	-	20.6	20.1	4.6	4.5
H ₂ O	vol%	12.0	34.0	2.0	2.8	11.1	11.3
NO	ppmv	800	-	-	-	723	36
NH ₃	ppmv	-	330,000	-	7,900	759	72
H ₂ S	ppmv	-	330,000	-	7,900	759	0
SO ₂	ppmv	2500	-	-	-	2260	2990
SO ₃	ppmv	30	-	-	-	27	57
ABS 露点温度	°C	-	-	-	-	304	287

[0156] 实施例3

[0157] 在该实施例中,用配备有SCR反应器的湿型硫酸设备处理来自炼油厂的10,000Nm³/h的SWS气体。除了SWS流之外,还在硫酸设备中处理来自炼油厂的浓缩H₂S气体。

[0158] 在表3中收集流的最重要的流速和组成,对于流编号的识别参考图4。

[0159] 在燃烧器中,浓缩H₂S气体和大部分SWS气体用空气(冷的大气空气 或来自硫酸冷凝器的预热空气)燃烧。在该实施例中,浓缩H₂S气体的燃烧释放如此多的热量,使得必须使用大体积的冷的燃烧空气,以避免燃烧器温度超过1200℃。作为一个经验法则,约2%的SO₂在燃烧器中被氧化为SO₃。工艺气体在废热锅炉中被冷却至400℃。

[0160] 将9,530Nm³/h的SWS气体送至燃烧器。高燃烧温度和高的NH₃浓度的组合导致高的

NO浓度。为了得到0.99的NH₃/NO比率,使470Nm³/h的SWS气体绕过燃烧器并用作SCR反应器的NH₃源。将SWS气体与19,250Nm³/h的来自硫酸冷凝器的热空气混合(图4中的流80)以得到气体混合物的爆炸下限的25%的经稀释的SWS气体。

[0161] 由于工艺气体中的高SO₃浓度和经稀释的SWS气体中的高NH₃浓度,存在很高的硫酸氢铵(ABS)在喷嘴、管道系统和催化剂中形成和沉积的潜在可能性。体相ABS露点温度为339℃,且催化剂孔中的露点温度为365℃左右。为了避免ABS形成,工艺气体温度被控制为398℃,且经稀释的SWS的温度被保持在392℃。在SCR催化剂上,97%的NO被还原为N₂,使NO浓度减少至30ppmv,NH₃逸出为20ppmv。H₂S在SCR催化剂上被完全氧化。SCR反应和H₂S氧化的反应焓使工艺气体的温度提高31℃。在这样高的温度下,预期1-2%的SO₂在催化剂上氧化。因为离开SCR的工艺气体在硫酸设备中被进一步处理,因此无需担心。

[0162] 如果忽略稀释以避免爆炸风险的要求,实施例3的工艺可以被设计为较低的工艺气体流速,如4,000Nm³/h,其将含有足够多的氧气,用于SO₂在SO₂转化器中的氧化,并将总的工艺气体流速减少10%。

[0163] 通过应用Le Chatelier混合规则,然后经稀释的SWS气体组合物在25℃变为LEL的110%。LEL随温度升高而下降,这意味着385℃下的LEL可能是实际LEL的大约150%。这样的工艺需要极其小心,以避免气体与火花或热表面接触,这可能会引起爆炸和设备的过度损坏,同时有毒的SWS气体可能释放至附近区域。

[0164] 表3基于SWS的SCR和湿型硫酸设备的组合,处理来自炼油厂的SWS气体和浓缩的H₂S气体

[0165]

		酸性 气体	SWS气 体	工艺气 体	载体 空气	经稀释的 SWS气体	到SCR的 工艺气体	离开SCR的 工艺气体
流编号		24	28	36	44	48	54	58
流速	Nm ³ /h	5,000	10,000	131,570	19,250	19,720	151,290	151,173
温度	°C	40	85	400	392	385	398	429
O ₂	vol%	-	-	8.2	20.6	20.1	9.8	9.5
H ₂ O	vol%	-	34	13.7	2	2.8	12.3	12.5
H ₂ S	vol%	90	33	-	-	0.79	0.10	0
SO ₂	vol%	-	-	5.8	-	-	5.0	5.0
SO ₃	ppmv	-	-	580	-	-	500	1,530
NO	ppmv	-	-	1,195	-	-	1,040	30
NH ₃	ppmv	-	330,000	-	-	7,900	1,030	20
ABS露点温度	°C	-	-	-	-	-	339	309

[0166] 实施例4

[0167] 不考虑对于爆炸性的安全限度, 实施例3的工艺也可以被设计为较低的工艺气体流速。

[0168] 在这样的情况下, 来自实施例3的 $19,250\text{Nm}^3/\text{h}$ 的载体空气流速被降低至仅有 $4,000\text{Nm}^3/\text{h}$, 总的工艺气体流速将降低10%, 并且仍然有足够的氧用于 SO_2 在 SO_2 转化器中的氧化。

[0169] 通过应用Le Chatelier混合规则, 然后经稀释的SWS气体组合物在 25°C 变为LEL的110%。LEL随温度升高而下降, 这意味着 385°C 下的LEL可能是实际LEL的大约150%。这样的工艺需要极其小心, 以避免气体与火花或热表面接触, 其这能会引起爆炸和设备的过度损坏, 同时有毒的SWS气体可能释放至附近区域。

[0170] 实施例5

[0171] 在该实施例中, 在配备有SCR反应器的湿型硫酸设备中处理来自炼油厂的 $1,215\text{Nm}^3/\text{h}$ 的SWS气体。除了SWS流之外, 还在硫酸设备中处理来自炼油厂的浓缩 H_2S 气体。在表4中收集流的最重要的流速和组成, 对于流编号的识别参考图4。

[0172] 燃烧器中的温度为 1200°C , 以便减少工艺气体体积, 并且由于这种高的燃烧温度和由于SWS气体和酸性气体中的 NH_3 的高含量, 燃烧器出口的 NO_x 水平高于以前实施例中。燃烧器出口的 NO 浓度估计为 1900ppmv 。在该实施例中, 使 $151\text{Nm}^3/\text{h}$ 的SWS气体绕过燃烧器并用作SCR反应器的氨源。载体空气被看做来自WSA冷凝器的经加热的冷却空气的侧流, 其中它已被预热至 259°C 。为了防止经稀释的SWS气体中的ABS冷凝, 载体空气在电加热器中被进一步加热。在电加热器中的电力消耗为 158kW 。在SCR催化剂孔中的ABS露点经计算为 373°C 。为了防止在SCR催化剂中形成ABS, 通向SCR反应器的入口温度保持为 396°C , 其比经计算的在SCR催化剂孔中的ABS露点高 23°C 。在SCR催化剂中, 97%的 NO 被还原为 N_2 , 使 NO 浓度降低至 42ppmv , 同时 NH_3 逸出为 10ppmv 。 H_2S 在SCR催化剂中被完全氧化。在SCR催化剂中的反应焓使工艺气体温度升高 44°C 。在 SO_2 转化器的第一床中, 约84%的剩余 SO_2 被转化为 SO_3 。 SO_2 氧化的焓使工艺气体温度升高 104°C , 这导致 SO_2 转化器的第一床的出口温度为 544°C 。为了减轻腐蚀, SO_2 转化器在 550°C 以下操作。该实施例相对于通向SCR反应器的入口的ABS露点具有 23°C 的余量, 并且相对于来自第一 SO_2 转化器床的最大出口温度具有 6°C 的余量。

[0173] 表4

[0174]

		酸性 气体	SWS气 体	工艺气 体	载体 空气	经稀释 的SWS 气体	到SCR 的工艺 气体	离开SCR 的工艺气 体	离开第一 SO_2 转化器床的工 艺气体
流编号		24	28	36	40	48	54	58	63
流速	Nm^3/h	1,345	1,215	29,345	6,800	6,952	36,296	36,250	35,562
温度	$^\circ\text{C}$	40	90	415	259	314	396	440	544
O_2	vol%	-	-	9.5	20.3	19.9	11.5	11.1	9.4

[0175]

CO ₂	vol%	1.0	-	0.07	0.03	0.03	0.06	0.06	0.07
H ₂ O	vol%	4.0	26.0	12.0	3.1	3.6	10.4	10.8	11.0
H ₂ S	vol%	94.0	38.0	-	-	0.83	0.16	-	-
SO ₂	vol%	-	-	5.6	-	-	4.5	4.5	0.8
SO ₃	ppmv	-	-	1,012	-	-	818	2,572	41,200
NO	ppmv	-	-	1,900	-	-	1,536	42	49
NH ₃	ppmv	10,000	360,000	-	-	7,853	1,504	10	-
ABS 露点温度	°C	-	-	-	-	-	347	306	-

[0176] 实施例6

[0177] SWS气体和酸性气体进料流类似于实施例5。在表5中收集流的最重要的流速和组成,对于流编号的识别参考图5。

[0178] 然而,在本实施例中,来自WSA冷凝器的载体空气通过在气/气热交换器中使来自SCR反应器的出口气体冷却而被进一步加热。载体空气的温度已被升高至350°C,其结果是通向SCR反应器的入口温度比实施例5高1°C。与实施例5类似地进行SCR反应,导致来自SCR反应器的出口温度为441°C。在SCR催化剂孔中的ABS露点经计算为373°C。工艺气体在载体空气加热器中的冷却导致通向SO₂转化器入口的工艺气体温度为425°C。由于通向第一SO₂转化器床的入口温度较低,出口温度降低至533°C,同时由于更高地接近SO₂/SO₃平衡,在该床中发生的SO₂转化率被提高至86%。其结果是,该实施例相对于通向SCR反应器的入口的ABS露点具有24°C的余量,并且相对于来自第一SO₂转化器床的最大出口温度具有17°C的余量。此外,相对于实施例5中所预见的能耗,获得了显著的用于电力载体空气加热器的能耗节省。

[0179] 表5

[0180]

		酸性气 体	SWS 气 体	工艺 气体	载体 空气	经稀释 的 SWS 气体	到 SCR 的工艺 气体	离开 SCR 的工艺气 体	离开第一 SO ₂ 转化器床的工 艺气体
流编号		24	28	36	40	48	54	58	63
流速	Nm ³ /h	1,345	1,215	29,384	6,800	6,952	36,335	36,250	35,581
温度	°C	40	90	409	261	343	397	441	533
O ₂	vol%	-	-	9.5	20.3	19.9	11.5	11.1	9.4
CO ₂	vol%	1.0	-	0.07	0.03	0.03	0.06	0.06	0.07
H ₂ O	vol%	4.0	26.0	12.0	3.1	3.6	10.4	10.8	11.0
H ₂ S	ppmv	940,000	380,000	-	-	8,274	1,588	-	-
SO ₂	ppmv	-	-	56,087	-	-	45,400	45,300	6,500
SO ₃	ppmv	-	-	1,016	-	-	822	2573	42,300
NO	ppmv	-	-	1,900	-	-	1,537	42	49
NH ₃	ppmv	10,000	360,000	-	-	7,864	1,504	10	-
ABS 露点温度	°C	-	-	-	-	-	347	306	-

[0181] 实施例7

[0182] SWS气体和酸性气体进料流类似于实施例5和6。在表6中收集流的最重要的流速和组成,对于流编号的识别参考图6。

[0183] 在该实施例中,经稀释的SWS气体中的H₂S含量在类似于SCR催化剂的催化剂中被选择性地氧化为SO₂。当气体中不存在NO时,NH₃不会在H₂S气体反应器中被氧化,因此使H₂S氧化为SO₂的反应焓被用来使经稀释的SWS气体从253°C加热至392°C。

[0184] 表6

[0185]

		酸性气 体	SWS 气 体	工艺气 体	载体 空气	经稀 释的 SWS 气体	部分转化 的经稀释 的 SWS 气 体	到 SCR 的工艺 气体	离开 SCR 的 工艺气 体	离开第一 SO ₂ 转化 器床的工 艺气体
流编号		24	28	36	40	48	49	54	58	63
流速	Nm ³ /h	1,345	1,215	29,288	6,800	6,952	6,922	36,209	36,190	35,488
温度	°C	40	90	410	257	253	392	407	428	535
O ₂	vol%	-	-	9.4	20.3	19.9	18.7	11.21	11.1	9.3
CO ₂	vol%	1	-	0.07	0.03	0.03	0.03	0.06	0.06	0.07
H ₂ O	vol%	4	26	12.0	3.1	3.6	4.5	10.6	10.8	11.0
H ₂ S	ppmv	940,000	380,000	-	-	8,274	-	-	-	-
SO ₂	ppmv	-	-	56,300	-	-	8,143	47,100	45,300	6,700
SO ₃	ppmv	-	-	1,007	-	-	166	847	2,680	42,200
NO	ppmv	-	-	1,900	-	-	-	1,537	42	49
NH ₃	ppmv	10,000	360,000	-	-	7,838	7,871	1,505	10	-
ABS 露点 温度	°C	-	-	-	-	-	341	348	307	-

[0186] H₂S反应器中生成的SO₂的约2%被进一步氧化为SO₃,这意味着通向SCR反应器入口的SO₃浓度已升高至847ppmv。作为进一步的结果,在SCR催化剂孔中的ABS露点经计算已经略微升高至374°C。然而,由于部分转化的经稀释的SWS气体的较高温度,通向SCR反应器入口的工艺气体温度已经升高至407°C。在这种情况下,在SCR反应器中只发生SCR反应,因此SCR反应器中由于反应焓的温度上升只有21°C,导致通向SO₂转化器的入口温度为428°C。第一SO₂转化器床出口温度为535°C并且约85%的剩余SO₂被转化为SO₃。在该实施例中,相对于通向SCR反应器的入口的ABS露点的余量为24°C,并且相对于来自第一SO₂转化器床的最大出口温度的余量为17°C。

[0187] 实施例8

[0188] 作为实施例7中呈现的布置的可替代方案,经稀释的SWS气体在被送至H₂S反应器之前可以在气/气热交换器中被预热到例如350°C。这样的工艺的示意图示于图7中。

[0189] 在350°C,所需要的用于H₂S反应器的催化剂体积可以是显著减少的或完全省略的,因为在该温度下在氧气存在下H₂S将在气相中被氧化为SO₂,只要停留时间是足够的。其结果是,来自H₂S反应器的部分转化的经稀释的SWS气体将升高至约490°C,但由于与经稀释的SWS气体的热交换,其将被冷却至392°C,之后与来自燃烧器的工艺气体混合。

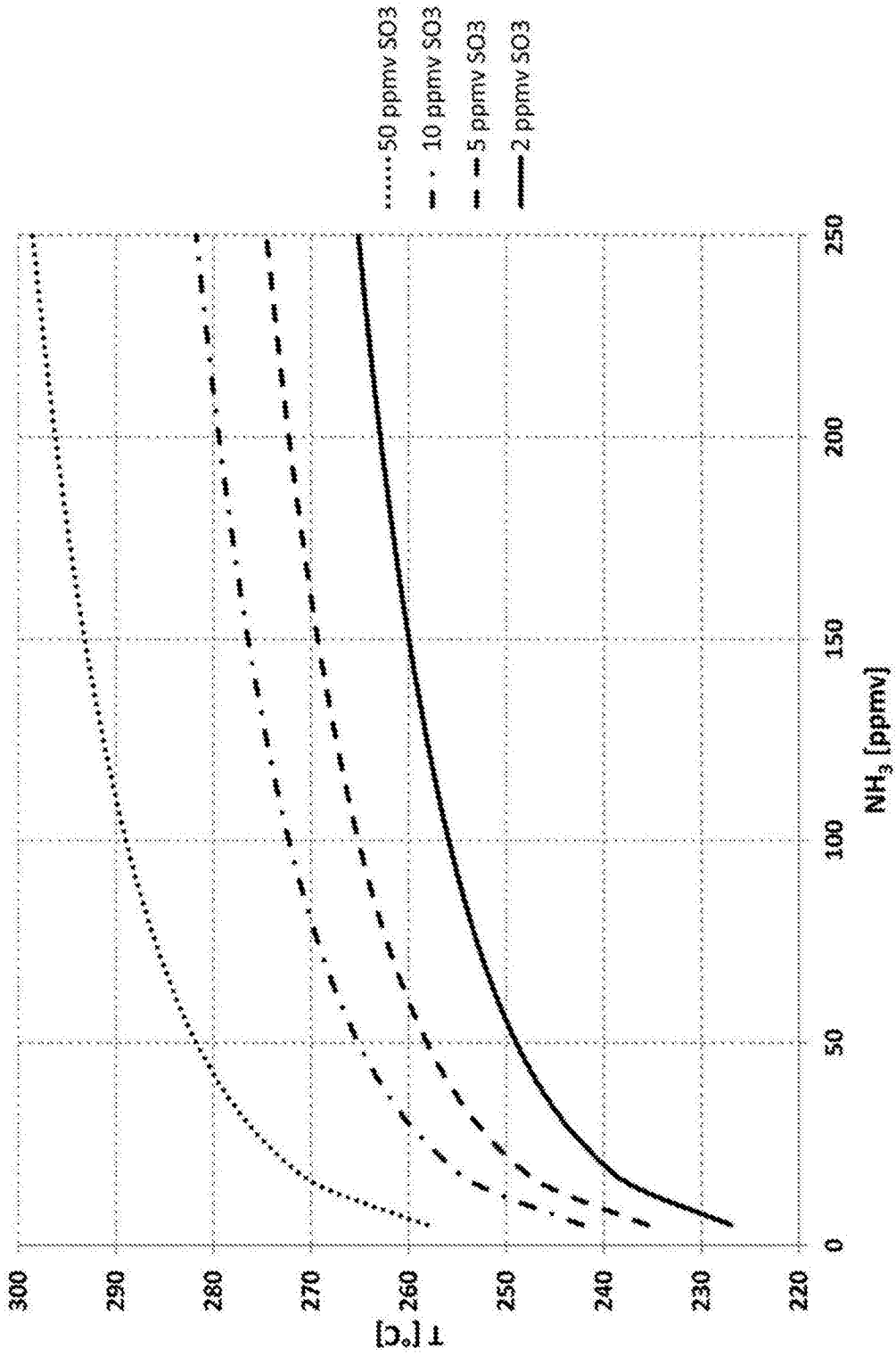


图1

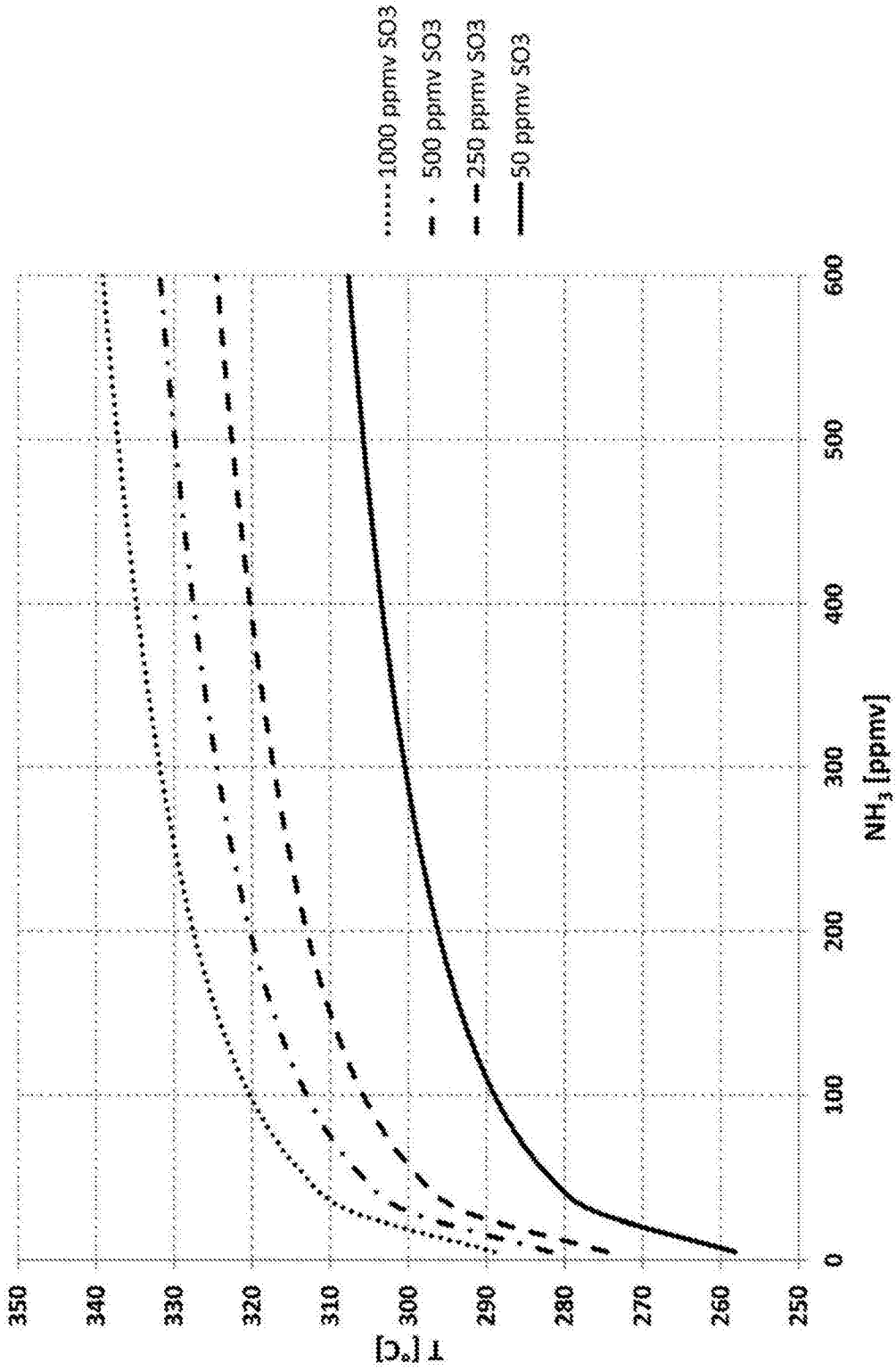


图2

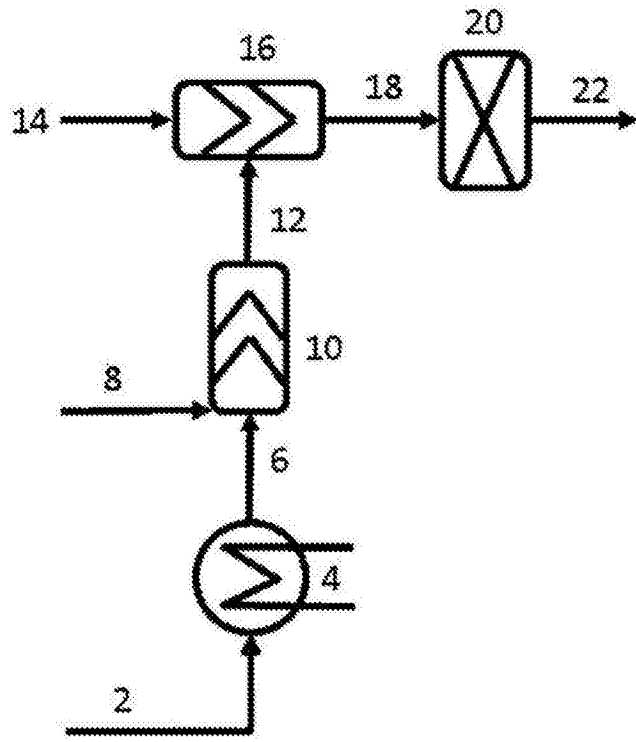


图3

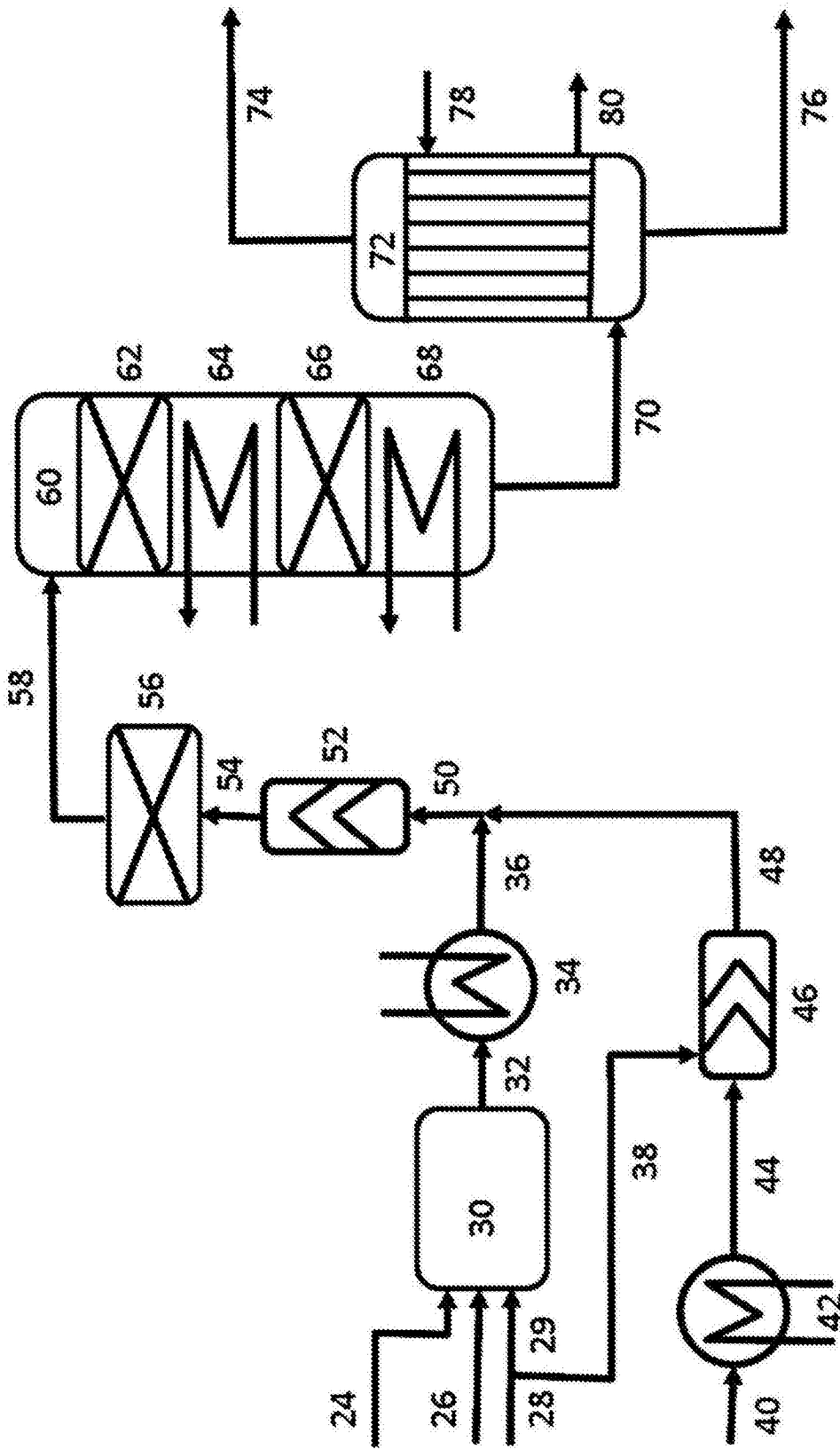


图4

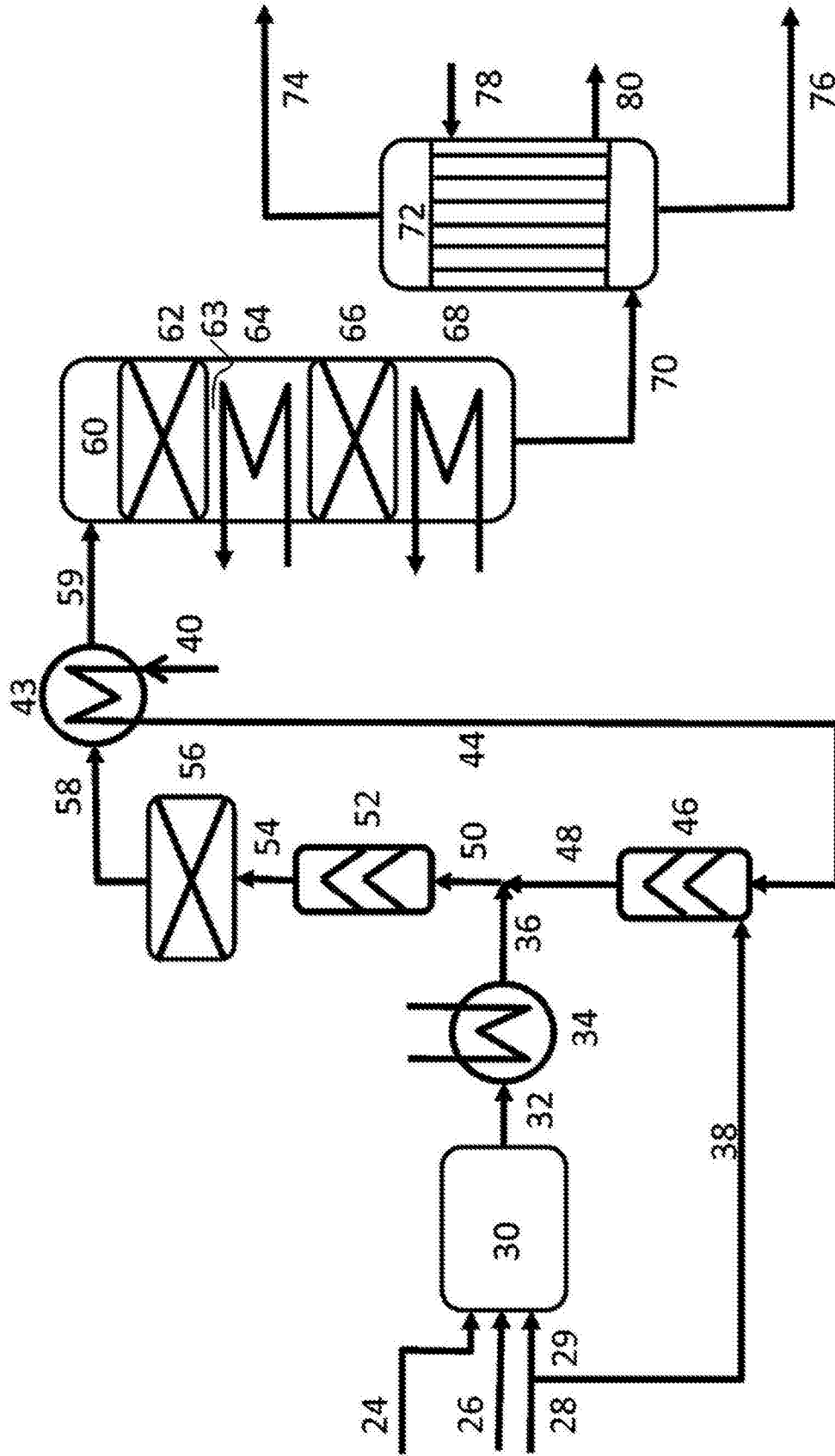


图5

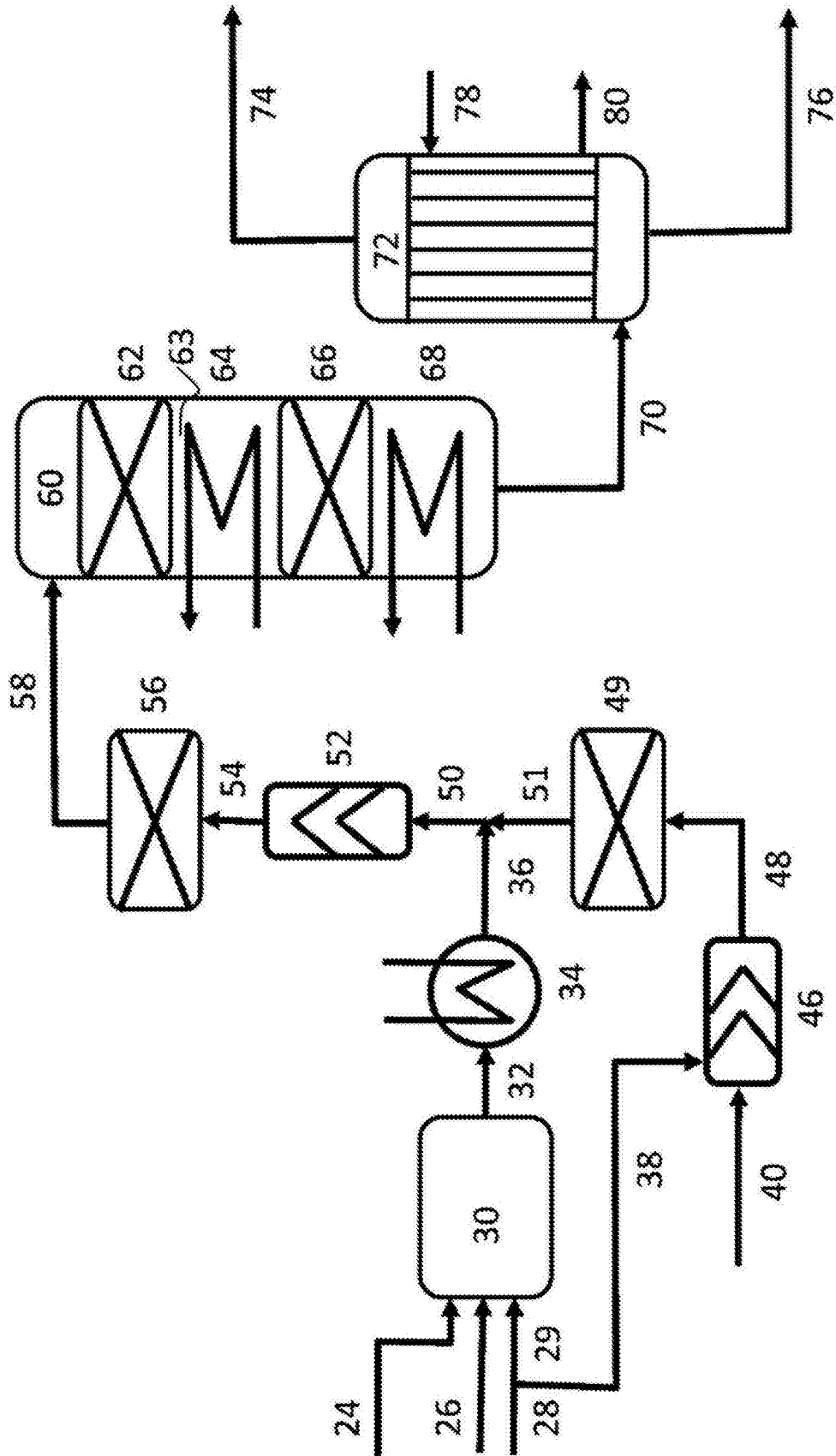


图6

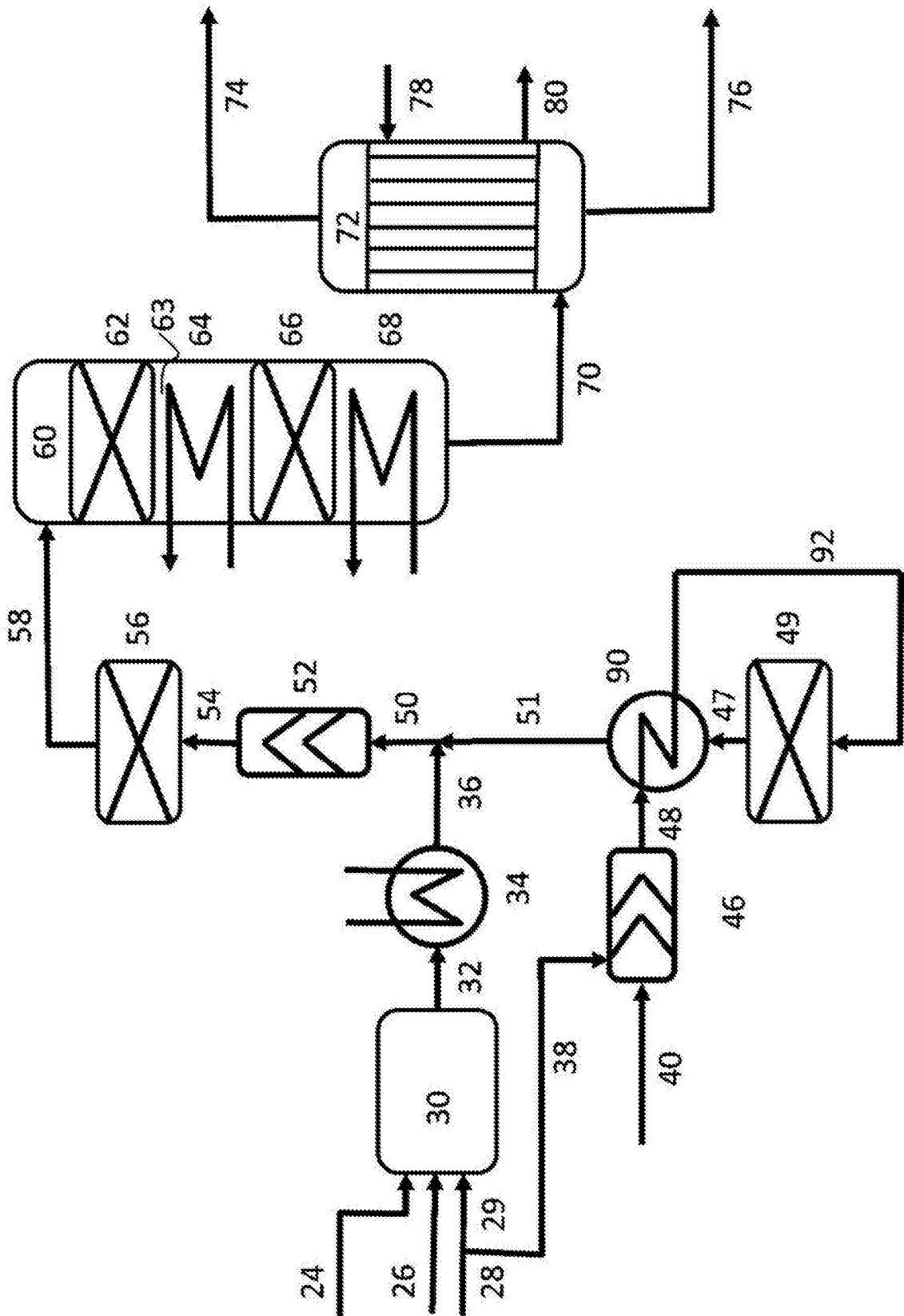


图7