

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202291054 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.08.03

(22) Дата подачи заявки
2020.08.28

(51) Int. Cl. C01B 17/50 (2006.01)
C01B 17/79 (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01)

(54) СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

(31) 10 2019 129 680.3

(32) 2019.11.04

(33) DE

(86) PCT/EP2020/074103

(87) WO 2021/089217 2021.05.14

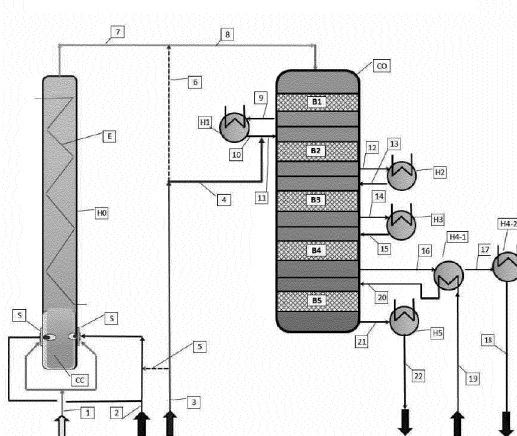
(71) Заявитель:
МЕТСО ОУТОТЕК (ФИНЛЭНД) ОЙ
(FI)

(72) Изобретатель:
Даум Карл-Хейнц (DE), Бройнер
Штефан (AU), Нойманн Ральф (DE)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)

(57) Способ получения серной кислоты, в котором подаваемый газ, содержащий диоксид серы и кислород, по меньшей мере частично реагирует в конвертере, имеющем по меньшей мере один слой катализатора, с образованием триоксида серы при заданной температуре, и в котором полученный газ, содержащий триоксид серы, вводят в абсорбер, в котором его далее превращают в серную кислоту, отличающийся тем, что подаваемый газ для первого слоя катализатора образуют путем сжигания элементарной серы с воздухом или обогащенным кислородом воздухом, и указанный подаваемый газ имеет содержание диоксида серы от 14,0 до 20,0 об.%, и указанный подаваемый газ имеет молярное отношение кислорода к диоксиду серы O_2/SO_2 , составляющее $0,05 < R < 1,0$, и к газу, выходящему из первого слоя катализатора, добавляют кислород или обогащенный кислородом воздух перед поступлением его на последующий каталитический слой в количестве, обеспечивающем общую требуемую конверсию SO_2 с учетом всех каталитических слоев установки.

Субстехиометрическая эксплуатация слоя №1 с размещением 4+1



202291054 A1

202291054

A1

Способ и установка для получения серной кислоты

Настоящее изобретение относится к способу и связанной с ним установке для производства серной кислоты, в котором газ, содержащий диоксид серы, по меньшей мере частично взаимодействует с кислородом, содержащимся в этом же газе, в конвертере, содержащем по меньшей мере два последовательных слоя катализатора, с образованием триоксида серы, и полученный газ, содержащий триоксид серы, вводят в абсорбер, где в дальнейшем его превращают в серную кислоту.

Производство серной кислоты хорошо известно в течение десятилетий. Так называемый процесс двойной абсорбции подробно описан в Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5-е издание, Vol. A25, стр. 635-700. Таким образом, элементарную серу сжигают с кислородом, содержащимся в окружающем воздухе, с образованием диоксида серы. Затем диоксид серы каталитически превращают в триоксид серы. В то время как необратимое повреждение катализатора происходит при температурах выше $\sim 640^{\circ}\text{C}$, он неактивен при температурах ниже $\sim 380^{\circ}\text{C}$. Чтобы избежать повреждения катализатора, обычно содержание диоксида серы ограничивают максимально до 13 об.%, поскольку в противном случае экзотермичность реакции окисления приводит к горячим точкам выше критической температуры, когда используют газы с более высокой концентрацией.

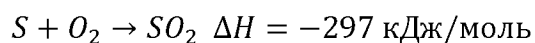
С другой стороны, при увеличении концентрации SO_2 путем сжигания серы с воздухом остаточная концентрация O_2 при сжигании соответственно уменьшается, и следовательно, уменьшенное таким образом отношение O_2/SO_2 приведет к уменьшению конверсии SO_2 и, таким образом, к увеличению выбросов SO_2 в дымовую трубу, возможно, за пределы установленных законом ограничений. Таким образом, на практике типичный предел концентрации SO_2 составляет примерно 11,5 об.%, при соответствующей остаточной концентрации $\text{O}_2 \sim 9,2$ об.% для газа, подаваемого на каталитическое окисление, т.е. молярное отношение O_2/SO_2 составляет 0,8.

В результате через конвертер и другое сопутствующее оборудование необходимо пропускать очень большие объемы газа. Это приводит к большим капитальным затратам (CAPEX) и эксплуатационным расходам (OPEX) на установку для производства серной кислоты.

Для преодоления этих недостатков уже были предложены способы получения серной кислоты на основе газообразного продукта сгорания серы, в которых на катализатор можно подавать исходные газы с содержанием диоксида серы более

13 об.%. Однако эти способы не соответствуют требуемым нормам выбросов из-за влияния пониженного парциального давления кислорода.

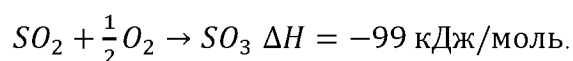
Как пояснено выше, традиционная технология характеризуется подаваемым в каталитический конвертер SO_2 газом, обычно содержащим максимально 11,5-12,0 об.% SO_2 . В качестве источника кислорода в печь для сжигания серы подают атмосферный осушенный воздух. Исходное содержание кислорода в этом воздухе составляет ~20,9 об.%. Горение серы приводит к потреблению кислорода по реакции



Остаточное содержание O_2 в газе, образующемся при горении на воздухе коррелирует с требуемой концентрацией SO_2 в указанном газе, как можно видеть на фиг.1.

Следовательно, получаемое отношение O_2/SO_2 показывает ход линии, представленный на фиг. 2.

Если такой газ подают непосредственно в конвертер каталитического окисления для переработки газообразного SO_2 в SO_3 , требуется больше кислорода, согласно



Следовательно, теоретическое стехиометрическое молярное отношение O_2/SO_2 в этом подаваемом газе должно составлять $\geq 0,5$, чтобы обеспечить полную конверсию. Очевидно, что термодинамическое равновесие технической реакции требует большего отношения, т.е. стехиометрического избытка кислорода, при условии общей требуемой степени превращения. Общая достигаемая максимальная степень превращения указанной каталитической реакции качественно показана на фиг. 3 для газообразного продукта сгорания серы с воздухом и получаемых концентраций SO_2 11-19 об.% (при содержании O_2 согласно фиг. 1).

Очевидно, что отношение O_2/SO_2 в газе, подаваемом в каталитический конвертер, ниже 0,5 не позволяет добиться полной количественной конверсии, и таким образом, современные установки проектируют с минимальным молярным отношением O_2/SO_2 от ~0,75 до 0,85, что по-прежнему обеспечивает достаточный избыток кислорода для достижения приемлемой общей степени превращения SO_2 , как правило, 99,8% при технологии двойной абсорбции. Чем ниже концентрация SO_2 в подаваемом газе (и следовательно, выше отношение O_2/SO_2), тем выше эффективность конверсии, вплоть до 99,9 %.

В производстве серной кислоты хорошо известно, что при переработке газа с высокой концентрацией SO_2 такие чрезмерно высокие концентрации SO_2 влияют на

температуру адиабатического окисления на выходе из первого слоя катализатора, т.е. могут привести к недопустимо высоким температурам, которые необратимо ухудшат/нарушат функцию катализатора. Как подробно описано в DE 102004022506, более высокая концентрация SO_2 , подаваемого в первый слой катализатора, приведет к чрезмерной температуре газа, что обусловлено адиабатическим режимом работы. Для газа металлургического происхождения это представлено на фиг. 5, исходя из отношения $\text{O}_2/\text{SO}_2 = \sim 0,8$.

Типовая технологическая схема традиционной сернокислотной установки, основанной на сжигании серы с воздухом, представлена на фиг. 11.

Было предложено добавлять различное количество или использовать различные отношения технического (объемного тоннажа) кислорода или воздуха, обогащенного кислородом, как для сжигания серы, так и/или в качестве дополнительного сырья для каталитического конвертера, с целью повышения общей эффективности установки, снижения стоимости оборудования или сведения к минимуму газообразных выбросов таких установок. В WO 2005/105666 A2 описан способ применения газа с содержанием $\text{SO}_2 > 20$ об.% и отношением $\text{SO}_2/\text{O}_2 > 2,67$ и приведены примеры концентраций SO_2 до 95 об.%, с различной рециркуляцией технологического газа и без нее.

Аналогично, в DE 2223131 представлен способ с добавлением технического кислорода в процесс сжигания серы и частичной рециркуляцией технологического газа с целью управления температурами и выбросами и, конечно, снижения стоимости оборудования.

Использование или добавление кислорода или обогащенного кислородом воздуха по сравнению с традиционным процессом, использующим только воздух в качестве источника кислорода, действительно приводит к переработке меньших объемов газа и, следовательно, к снижению капитальных затрат на установку, что и является целью двух вышеуказанных патентов.

Подводя итог, можно сказать, что работа кислотной установки, основанная на сжигании серы с воздухом или обогащенным кислородом воздухом, что приводит к незначительно более высоким концентрациям SO_2 в газе, подаваемом на каталитическую конверсию в SO_3 , дает огромные преимущества, поскольку общие капитальные и эксплуатационные затраты будут снижены.

Таким образом, целью настоящего изобретения является создание альтернативного способа получения SO_3 из содержащего SO_2 газа, полученного при сжигании элементарной серы с воздухом, и отдельного добавления кислорода или воздуха, обогащенного кислородом, для повышения конверсии SO_2 в каталитический

конвертер, с повышением экономической эффективности и общей рентабельности сернокислотного производства.

Кислород технического качества может быть добавлен к этому газообразному продукту горения до или после первого слоя катализатора, чтобы обеспечить подходящее молярное отношение O_2/SO_2 , достаточное для достижения разумно низкого и соответствующего действующим законодательным требованиям уровня выбросов SO_2 из дымовой трубы.

Указанная задача дополнительно решается также с помощью способа по пункту 1 формулы изобретения.

Основная идея данного изобретения заключается в том, что по линии количество A добавляемого кислорода добавляют в один слой катализатора, при этом количество A рассчитывают таким образом, что достигают равновесия при данной температуре в соответствующем слое катализатора в зависимости от содержания диоксида серы.

Это показано на фиг. 12. Согласно указанному фиг. 12, типичный газообразный продукт сгорания серы с 18 об.% SO_2 с использованием только воздуха в качестве исходного материала подают в первый слой катализатора обычно при $\sim 470^\circ C$, после чего он частично окисляется катализатором до SO_3 до степени, определяемой концентрацией O_2 в нем; адиабатически достигая температуры примерно $580^\circ C$, можно достичь общей конверсии поступающего количества SO_2 примерно до 28%. Соответствующая диаграмма температура-конверсия представлена на фиг. 9. Добавление соответствующего количества технического кислорода к указанному выходящему потоку из первого слоя позволит достичь фактического общего состава газа, например, 18 об.% SO_2 и 14,7 об.% O_2 . Подача указанного газа при обычной температуре во второй слой катализатора и далее в последующие слои катализатора с соответствующим промежуточным охлаждением между слоями в этом примере приведет к общей степени превращения приблизительно 96% до промежуточной абсорбции SO_3 . При таком расположении 4+1 может быть достигнута общая требуемая конверсия $>99,8\%$.

Подробнее, в таком способе получения серной кислоты подаваемый газ, содержащий диоксид серы и кислород, по меньшей мере частично реагирует в конвертере, имеющем по меньшей мере один слой катализатора, с образованием триоксида серы при заданной температуре, и полученный газ, содержащий триоксид серы, вводят в абсорбер, в котором его далее превращают в серную кислоту. Газ, подаваемый в первый слой катализатора, образуется путем сжигания элементарной серы с воздухом или обогащенным кислородом воздухом. Таким образом, указанный

подаваемый газ имеет содержание диоксида серы от 14,0 до 20,0 об.%, и указанный подаваемый газ имеет молярное отношение O_2/SO_2 кислорода к диоксиду серы $0,05 < R < 1,0$. Кислород или обогащенный кислородом воздух добавляют к газу, выходящему из первого слоя катализатора, до поступления в последующий слой катализатора в количестве, обеспечивающем общую требуемую конверсию SO_2 с учетом всех слоев катализатора установки. Добавление кислорода или обогащенного кислородом воздуха не требуется, когда установка работает ниже 65% от паспортной производительности и/или ниже значения 11,5 для отношения содержания непрореагировавшего SO_2 к содержанию SO_2 в подаче, при этом необходимое количество кислорода постепенно снижается от номинального значения при паспортной производительности до нуля при указанной загрузке 65% и/или указанном отношении.

В этом контексте предпочтительно газ, выходящий из первого слоя катализатора, охлаждают и смешивают с техническим кислородом или обогащенным кислородом воздухом перед поступлением в следующий слой в количестве, достаточном для достижения общего отношения O_2/SO_2 $0,4 < R < 1,1$ по отношению к исходной концентрации SO_2 в подаваемом газе для первого слоя катализатора.

В дополнение или в качестве альтернативы газ, выходящий из второго или последующих слоев катализатора, охлаждают и смешивают с техническим кислородом или воздухом, обогащенным кислородом, для достижения общего отношения O_2/SO_2 $0,7 < R < 1,2$ по отношению к исходной концентрации SO_2 в газе, подаваемом в первый слой катализатора.

Следует отметить, что указанный выше коэффициент загрузки установки, обычно ~65%, характерен для подачи SO_2 18 об.% к «номинальной» концентрации 11,5 об.% SO_2 ($=11,5/18 \approx 0,65$) действительно для указанного конкретного условия. В более общем виде это отношение должно рассматриваться как (11,5% SO_2/SO_2 в подаче), таким образом, обобщенное для всех концентраций в подаче от 14 до 20 об.% SO_2 .

Указанную задачу дополнительно решают также с помощью способа по пункту 10 формулы изобретения.

Способ включает следующие стадии:

(i) сжигание элементарной серы с осушенным окружающим воздухом (только) и, таким образом, получение газа с концентрацией SO_2 выше обычного уровня, обычно составляющего 11,5 об.%, предпочтительно ~18-20 об.% с соответствующим остаточным содержанием кислорода;

(ii) подача этого содержащего SO_2 газа в первый слой катализатора и взаимодействие по меньшей мере части указанного диоксида серы с по меньшей мере частью содержащегося в нем кислорода с образованием триоксида серы,

(iii) эксплуатацию указанного первого слоя катализатора при стехиометрическом недостатке кислорода, т.е. ниже молярного отношения $\text{O}_2/\text{SO}_2 = 0,5$.

Было обнаружено, что для достижения устойчивой работы и активности катализатора при содержании диоксида серы от 14,0 до 19,0 об.% диапазон температуры T_{in} газа на входе в первый слой катализатора должен составлять от $T_{\text{in-min}}$ до $T_{\text{in-max}}$, которые рассчитывают следующим образом:

$$T_{\text{in-min}} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 585,$$

$$\text{предпочтительно } T_{\text{in-min}} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 590$$

$$\text{и } T_{\text{in-max}} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 615,$$

$$\text{предпочтительно } T_{\text{in-max}} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 610,$$

при этом c [об.%] определяют как концентрацию SO_2 в подаваемом газе.

При содержании диоксида серы выше 19,0 об.% и ниже 20,0 об.% диапазон температуры T_{in} газа на входе устанавливается равным $490^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$, предпочтительно $\pm 10^\circ\text{C}$. Эта температура приводит к устойчивой работе и активности катализатора, благодаря чему можно достичь адиабатической температуры на выходе слоя катализатора и, в соответствии с термодинамическим равновесием, максимального оборота.

Следующие схемы являются предпочтительными схемами двух независимых пунктов 1 и 10 формулы изобретения.

Способ дает особенно хорошие результаты, если газ, подаваемый на первый слой катализатора, имеет содержание диоксида серы от 17 до 19 об.% и/или молярное отношение O_2/SO_2 , составляющее $0,15 < R < 0,22$.

Подводя итог, можно сказать, что газообразный продукт сгорания серы с воздухом, обычно содержащий ~18 об.% SO_2 , имеет остаточное содержание кислорода $\text{O}_2 \sim 2,6$ об.%, и таким образом не подходит для прямой подачи в слой катализатора для получения максимального превращения SO_2 в SO_3 (см. фиг. 6).

Исходя из сжигания серы воздухом, на фиг. 7 показаны линии термодинамического равновесия по сравнению с рабочими линиями при различных концентрациях SO_2 в подаче в первый слой катализатора. Здесь можно увидеть достигаемые температуры на выходе из слоя и соответствующие степени превращения в результате ограничений, установленных термодинамическим равновесием. Рабочая линия достигает линии равновесия, например, для 18 об.% газа обычно при $\sim 580^\circ\text{C}$

(начиная с 475°C) и соответствующей степени превращения ~28%. Очевидно, что термодинамическое равновесие предотвращает любое повышение температуры и степени превращения, несмотря на высокую концентрацию исходного SO₂. Аналогично, содержащий 11% об. SO₂ газ пересекает линию равновесия при ~620°C (начиная с 420°C), при степени превращения, близкой к 70 об.%.

В то время как обычная установка предоставляет типичное снижения отношения 40%, этот процесс с повышенным содержанием кислорода обеспечивает снижения отношения до 25%. В результате температура на выходе указанного слоя катализатора не превышает максимально допустимую температуру, например, 640°C. В этом контексте особенно предпочтительно кислород добавляют только на контактной ступени ниже по потоку от первой контактной ступени, таким образом, содержание кислорода увеличивается при уже сниженном содержании диоксида серы и в присутствии триоксида серы. Типичной является конфигурация 4+1, т.е. 4 слоя катализатора до и 1 слой катализатора после промежуточной абсорбции SO₃, но также можно применять любую другую конфигурацию, например 2+1, 2+2, 3+1, 3+2 и т.п.

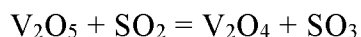
В качестве альтернативы сжиганию серы только с воздухом для сжигания серы также можно использовать обогащение кислородом. Адиабатическое горение серы с воздухом или обогащенным кислородом воздухом представлено на фиг. 4. Здесь показаны получаемые температуры горения.

Если в качестве источника кислорода используют только воздух, можно достичь максимальной концентрации SO₂ примерно 21 об.%. Добавление технического кислорода в воздух для горения позволяет получить значительно более высокие концентрации SO₂, например, до ~25 об.%, тогда как этот предел задан получаемой высокой адиабатической температурой горения, которая не должна превышать ~2000°C, учитывая механическую конструкцию последующего оборудования, т.е. котел-утилизатор. Чтобы преодолеть это ограничение, ранее были разработаны способы рециркуляции, например, показанные в WO 2005/105666, которые на практике позволяют производить газ, фактически содержащий 100 об.% SO₂, с использованием чистого кислорода.

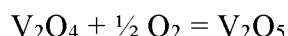
Добавление O₂ не требуется в тех случаях, когда установка обычно работает с производительностью ниже 65% паспортной. В этом случае также предпочтительно снизить концентрацию SO₂ в газе, подаваемом на первый слой катализатора, до 11,5 об.% SO₂. Желательно производить снижение постепенно, чтобы не было резких изменений.

Более того, использование катализатора, включающего пентаоксид ванадия, является предпочтительным воплощением настоящего изобретения, поскольку этот катализатор хорошо зарекомендовал себя на рынке.

Упрощенно механизм окисления диоксида серы кислородом с образованием триоксида серы с использованием обычного катализатора на основе ванадия характеризуется



и далее



тогда как повторное окисление V_2O_4 с помощью O_2 считается ограничивающим фактором гетерогенной каталитической реакции с катализатором на основе ванадия.

Возвращаясь к основной идее, лежащей в основе изобретения, из уравнений также видно, что состав содержащего SO_2 газа, характеризующийся недостатком кислорода значительно ниже стехиометрического отношения 0,5, по меньшей мере заметно снижает скорость реакции окисления. Как описано в WO 2005/105666 A2, этот эффект снижения может быть компенсирован повышением температуры реакции, таким образом компенсируя указанную пониженную скорость путем применения закона Аррениуса.

В связи с этим было обнаружено, что подача субстехиометрического контактного газа (в отношении O_2) на первую контактную ступень с температурой по меньшей мере 450°C и особенно предпочтительно по меньшей мере 470°C и/или с давлением от 0,1 до 3 МПа (от 1 до 30 бар) и особенно предпочтительно от 0,15 до 1 МПа (от 1,5 до 10 бар) приводит к особенно хорошим степеням превращения в пределах, определяемых термодинамическим равновесием.

Зависимость представлена на фиг. 8. Из-за состава газа на входе и температуры T_{in} адиабатически достигаемая температура на выходе слоя катализатора в соответствии с термодинамическим равновесием ограничена значениями, показанными на этом фиг. 8.

Предпочтительно подаваемый в каталитический конвертер газ содержит от 1 до 5 об.% остаточного кислорода. Это содержание кислорода, обычно встречающееся в отходящих газах от сжигания серы, означает, что такие отходящие газы можно непосредственно использовать в конверсии в соответствии с настоящим изобретением. Однако такой газ, например, содержащий ~18 об.% SO_2 не приведет к какой-либо заметной общей конверсии SO_2 (см. фиг. 6).

Как уже отмечено выше, особенно предпочтительно подаваемый на катализатор окисления газообразный SO_2 происходит от сжигания элементарной серы только с воздухом.

Как также объяснено, конвертер SO_2 имеет по меньшей мере две контактные ступени или два слоя катализатора, при этом кислород добавляют по меньшей мере на одну контактную ступень, так что достигается равновесие при данной температуре на ступени, в зависимости от содержания диоксида серы. Такая конструкция дает возможность охлаждения между ступенями.

Основная идея данного изобретения заключается в том, что по линии количество A добавляемого кислорода добавляют в один слой катализатора, при этом количество A рассчитывают таким образом, что достигается равновесие при данной температуре в соответствующем слое катализатора в зависимости от содержания диоксида серы.

Кроме того, изобретение охватывает также установку с признаками пункта 20 формулы изобретения для производства серной кислоты способом, описанным в пп.1-10 формулы изобретения. В качестве существенного признака установка имеет блок управления для содержания диоксида серы от 14,0 до 19,0 об.%, диапазон температуры T_{in} газа на входе в первый слой катализатора контролируют или регулируют в диапазоне от T_{in-min} до T_{in-max} , которые рассчитывают следующим образом:

$$T_{in-min} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 585$$

$$\text{и } T_{in-max} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 615,$$

где c [об.%) определяют как концентрацию SO_2 в подаваемом газе.

При содержании диоксида серы выше 19,0 об.% и ниже 20,0 об.% диапазон температуры T_{in} газа на входе контролируют или регулируют до $490^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$.

В частности, установка для получения серной кислоты имеет блок управления, в котором температуру T_{in} на входе в первый слой катализатора контролируют или регулируют в зависимости от содержания SO_2 в подаваемом газе в пределах от 11 до 19 об.% согласно

$$T_{in} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 600$$

c с допуском $\pm 10^\circ\text{C}$,

тогда как

c = концентрация SO_2 в газе, подаваемом в первый слой катализатора [об.%),

или когда содержание c диоксида серы больше 19 об.%, тогда T_{in} фиксируют на $490^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$.

Дополнительные признаки, преимущества и возможные применения изобретения можно найти в последующем описании примерных воплощений и чертежах. Все

признаки, описанные и/или проиллюстрированные графически, составляют предмет изобретения либо по отдельности, либо в любой желаемой комбинации, независимо от того, как они объединены в формуле изобретения или в их отсылках на предшествующие пункты формулы изобретения.

На чертежах схематически показано следующее.

Фиг. 1: Сжигание серы с воздухом - остаточный O_2

Фиг. 2: Отношение O_2/SO_2 газа, исходя из сжигания S с воздухом

Фиг. 3: Максимальная достигаемая степень превращения из SO_2 в SO_3 газа сжигания S

Фиг. 4: Температура горения серы

Фиг. 5: Температура газа на выходе в зависимости от концентрации SO_2 на входе

Фиг. 6: Окисление газообразного SO_2 (18% SO_2) с помощью O_2 (2,6% об.)

Фиг. 7: Степень превращения концентрированного газа сжигания S в зависимости от концентрации SO_2 в слое №1

Фиг. 8: Температура газа на входе и выходе из слоя № 1 в зависимости от подаваемого газа сжигания S

Фиг. 9: Контактная секция конструкции кислотной установки с использованием субстехиометрического исходного газа для слоя № 1

Фиг. 10: Кислотная установка производительностью 7800 мт/сутки с частичной загрузкой

Фиг. 11: Традиционная кислотная установка с компоновкой 3+2

Фиг. 12: Субстехиометрическая эксплуатация слоя №1

Фиг. 1-11 уже обсуждались в отношении понимания изобретения.

Согласно фиг. 12, жидкую серу подают по линии 1 на установку вместе с воздухом для горения по линии 2 и кислородом по линии 3.

В камере СС сгорания предусмотрена по меньшей мере одна горелка S. Указанная камера СС сгорания предпочтительно расположена в том же корпусе НО, в котором также расположен по меньшей мере один теплообменник Е.

При необходимости, в камеру СС сгорания можно добавлять кислород через линию 5.

По линии 7 отводят полученный газ, содержащий SO_2 , и при необходимости добавляют кислород, подаваемый по линии 6. Эту газовую смесь по линии 8 подают в конвертер СО.

Конвертер СО имеет пять каталитических ступеней, также называемых слоями В1-В5 катализатора, при этом их количество может быть выбрано произвольно,

предпочтительно от 2 до 12. После первой ступени соответствующий газообразный продукт проходит по линии 9 в теплообменник Н1 и возвращается в конвертер СО по линиям 10 и 11, так что затем он также содержит добавленный кислород из линии 4.

Затем это продолжается до второго слоя В2 катализатора, и газ покидает этот указанный слой в направлении теплообменника Н2 по линии 12 и возвращается в слой В3 конвертера по линии 13. Аналогично и обычно это продолжается соответственно до слоя В4.

Например, в слое 4, но также возможно и в любом другом слое выше по потоку, покидая В4, газ охлаждается в теплообменниках Н4-1 и Н4-2, а затем его подают в промежуточный абсорбер для удаления SO_3 по линиям 16, 17 и 18. Возвращаясь из промежуточного абсорбера, газ нагревается до заданной температуры газа на входе в последний слой В5 в теплообменнике Н4-1 по линиям 19 и 20.

В итоге газ, выходящий из В5, поступает на окончательную абсорбцию и охлаждается в теплообменнике Н5 по линиям 21 и 22.

Согласно указанному фиг. 12, типичный газообразный продукт сгорания серы с 18 об.% SO_2 с использованием только воздуха в качестве исходного материала подают в первый слой катализатора при типичной температуре $\sim 470^\circ\text{C}$, после чего он частично окисляется катализатором до SO_3 до степени, определяемой концентрацией O_2 в нем, адиабатически достигая температуры примерно 580°C , можно достичь общей степени превращения поступающего количества SO_2 примерно до 28%. Соответствующий график температуры - степени превращения представлен на фиг. 9. Добавление соответствующего количества технического кислорода на указанный выход из первого слоя позволит достичь фактического общего состава газа, например, 18 об.% SO_2 и 14,7 об.% O_2 . Подача указанного газа при обычной температуре во второй слой катализатора и далее в последующие слои катализатора с соответствующим промежуточным охлаждением между слоями в этом примере приведет к общей степени превращения приблизительно 96% до промежуточной абсорбции SO_3 . При таком расположении 4+1 может быть достигнута общая требуемая степень превращения $>99,8\%$.

Пример согласно способу, показанному на фиг. 12

В качестве примера, современная установка по производству серной кислоты производительностью 5000 мт/сутки (метрических тонн в сутки) питается подаваемым газом, содержащим 11,5 об.% SO_2 , образующимся при сжигании серы с воздухом. В то время как расход газа при 100% загрузке (паспортной производительности) составляет ~ 400000 нормальных $\text{м}^3/\text{ч}$, такая установка имеет типичное снижение загрузки

установки 40%. Следует отметить, что размеры всей установки практически рассчитаны на основе общего расхода газа и лишь в меньшей степени на основе фактического производства кислоты.

Таким образом, кислотная установка, спроектированная в соответствии с изобретением для той же производительности по газу ~ 400000 нормальных $\text{м}^3/\text{ч}$, но работающая, например, при 18 об.% SO_2 вместо традиционных 11,5 об.% SO_2 , даст производительность по кислоте 7800 $\text{мт}/\text{сутки}$, вместо первоначальных 5000 $\text{мт}/\text{сутки}$. Соответственно, кислотная установка по настоящему изобретению обеспечивает $\sim 25\%$ снижение загрузки установки. В результате очевидна экономия затрат на тонну установленной производительности установки для получения кислоты, а эксплуатационная гибкость значительно повышается. График зависимости расхода газа от загрузки установки (%) представлен на фиг. 10.

В то время как такой конкретный размер установки для получения кислоты составляет всего 18,0/11,5, $\sim 64\%$ от обычного размера, получаемые капитальные затраты на установленную тонну производства кислоты составляют только $\sim 75\%$ по сравнению с обычной установкой. Таким образом, потенциальная 25-процентная экономия затрат по сравнению с традиционной технологией делает такую установку в соответствии с настоящим изобретением очень привлекательной.

Значительная экономия средств, полученная в результате этого изобретения, частично компенсируется затратами на получение большого количества технического O_2 , тогда как его использование может быть сведено к минимуму с помощью этого изобретения. Как правило, всякий раз, когда загрузка установки ниже, например, $\sim 65\%$ от номинальной производительности, кислород не требуется, и установка будет работать с обычными параметрами.

Список ссылочных обозначений

1-4, 7-22	линия
5, 6	возможная линия
S	горелка
CC	камера сгорания
H0	корпус
E	теплообменник
CO	конвертер
H1,H2,H3,H5	теплообменник
H4-1, H4-2	теплообменник
B1 - B5	слой катализатора

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения серной кислоты, в котором подаваемый газ, содержащий диоксид серы и кислород, по меньшей мере частично реагирует в конвертере, имеющем по меньшей мере один слой катализатора, с образованием триоксида серы при заданной температуре, и в котором полученный газ, содержащий триоксид серы, вводят в абсорбер, в котором его далее превращают в серную кислоту, отличающийся тем, что

- подаваемый газ для первого слоя катализатора образуют путем сжигания элементарной серы с воздухом или обогащенным кислородом воздухом, и

- указанный подаваемый газ имеет содержание диоксида серы от 14,0 до 20,0 об.%,
и

- указанный подаваемый газ имеет молярное отношение кислорода к диоксиду серы O_2/SO_2 , составляющее $0,05 < R < 1,0$, и

- к газу, выходящему из первого слоя катализатора, добавляют кислород или обогащенный кислородом воздух перед поступлением его на последующий каталитический слой в количестве, обеспечивающем общую требуемую конверсию SO_2 с учетом всех каталитических слоев установки, и

- не требуется добавления кислорода или обогащенного кислородом воздуха, когда установка работает при менее 65% от паспортной производительности установки и/или при значении менее 11,5 для отношения содержания непрореагировавшего SO_2 к содержанию SO_2 в подаче, при этом необходимое количество кислорода постепенно снижается от номинального значения при паспортной производительности до нуля при указанной 65 % загрузке и/или указанном отношении.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что газ, подаваемый в первый слой катализатора, имеет содержание диоксида серы от 17 до 19 об.% и молярное отношение O_2/SO_2 , составляющее $0,15 < R < 0,22$.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что газ, выходящий из первого слоя катализатора, охлаждают и смешивают с техническим кислородом или обогащенным кислородом воздухом перед поступлением в последующий слой в количестве, достаточном для достижения общего отношения O_2/SO_2 , составляющего $0,4 < R < 1,1$ относительно исходной концентрации SO_2 в подаваемом газе для первого слоя катализатора.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что газ, выходящий из второго или других последующих слоев катализатора, охлаждают и смешивают с техническим кислородом или обогащенным кислородом воздухом для достижения общего отношения O_2/SO_2 , составляющего $0,7 < R < 1,2$ относительно исходной концентрации SO_2 в подаваемом газе для первого слоя катализатора.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что концентрацию SO_2 в подаваемом газе для первого слоя катализатора постепенно снижают до обычных условий при работе установки с производительностью ниже паспортной до отношения загрузки ($11,5\% SO_2 / \% SO_2$ в подаче) (например, от 18 об.% при паспортной производительности до 11,5 об.% SO_2 при коэффициенте загрузки 0,64, что эквивалентно загрузке ~65 %), одновременно и постепенно уменьшая подачу кислорода или обогащенного воздуха после первого слоя катализатора до нуля при указанной загрузке.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что предусмотрено по меньшей мере два слоя катализатора, которые соединены последовательно.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что все слои катализатора включают катализатор, содержащий пентаоксид ванадия.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что газ подают в первый слой катализатора при давлении от 0,1 до 3 МПа абс. (от 1 до 30 бар), и особенно предпочтительно от 0,15 до 1 МПа абс. (от 1,5 до 10 бар).

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что поток газа охлаждают между двумя последовательными каталитическими ступенями.

10. Способ получения серной кислоты на установке, в котором подаваемый газ, содержащий диоксид серы и кислород, по меньшей мере частично реагирует в конвертере, имеющем по меньшей мере один слой катализатора, с образованием триоксида серы при заданной температуре, и полученный содержащий триоксид серы газ вводят в абсорбер, где его далее превращают в серную кислоту, при этом подаваемый газ для первого слоя катализатора образуют путем сжигания элементарной серы с воздухом или обогащенным кислородом воздухом, указанный подаваемый газ имеет содержание диоксида серы от

14,0 до 20,0 об.%, и молярное отношение кислорода к диоксиду серы O_2/SO_2 , составляющее $0,05 < R < 1,0$, отличающийся тем, что при содержании диоксида серы от 14,0 до 19,0 об.% диапазон температуры газа на входе T_{in} в первый слой катализатора составляет от T_{in-min} до T_{in-max} , которые рассчитывают следующим образом:

$$T_{in-min} = - 0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 585,$$

$$\text{и } T_{in-max} = - 0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 615,$$

при этом c [об.%] определяют как концентрацию SO_2 в подаваемом газе,

или для содержания диоксида серы выше 19,0 об.% и ниже 20,0 об.% диапазон температуры T_{in} газа на входе устанавливают равным $490^\circ C \pm 15^\circ C$.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что по меньшей мере два слоя катализатора соединены последовательно для образования триоксида серы при заданной температуре, и кислород или обогащенный кислородом воздух добавляют к газу, выходящему из первого слоя катализатора и перед входом во второй слой катализатора, в количестве, обеспечивающем общую требуемую конверсию SO_2 с учетом всех слоев катализатора установки.

12. Способ по п.12, отличающийся тем, что газ, выходящий из первого слоя катализатора, охлаждают и смешивают с техническим кислородом или обогащенным кислородом воздухом перед поступлением в последующий слой в количестве, достаточном для достижения общего отношения O_2/SO_2 , составляющего $0,4 < R < 1,1$ относительно исходной концентрации SO_2 в подаваемом газе для первого слоя катализатора.

13. Способ по п.11 или п.12, отличающийся тем, что газ, выходящий из второго или других последующих слоев катализатора, охлаждают и смешивают с техническим кислородом или обогащенным кислородом воздухом для достижения общего отношения O_2/SO_2 , составляющего $0,7 < R < 1,2$ относительно исходной концентрации SO_2 в подаваемом газе для первого слоя катализатора.

14. Способ по любому из предшествующих пп.10-13, отличающийся тем, что газ, подаваемый в первый слой катализатора имеет содержание диоксида серы от 17 до 19 об.% и молярное отношение O_2/SO_2 , составляющее $0,15 < R < 0,22$.

15. Способ по п.10, отличающийся тем, что установку эксплуатируют ниже 65% паспортной производительности установки, и не добавляют кислорода ни в один из слоев, следующих за первым слоем катализатора.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что концентрацию SO_2 в газе, подаваемом в первый слой катализатора постепенно снижают до 11,5 об.% SO_2 .

17. Способ по любому из пп.10-16, отличающийся тем, что все слои катализатора включают катализатор, содержащий пентаоксид ванадия.

18. Способ по любому из пп.10-17, отличающийся тем, что газ подают в первый слой катализатора при давлении от 0,1 до 3 МПа абс. (от 1 до 30 бар), особенно предпочтительно от 0,15 до 1 МПа абс. (от 1,5 до 10 бар).

19. Способ по любому из пп.10-18, отличающийся тем, что поток газа охлаждают между двумя последовательными каталитическими ступенями.

20. Установка для получения серной кислоты по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что при содержании диоксида серы от 14,0 до 19,0 об.% диапазон температуры T_{in} газа на входе в первый слой катализатора контролируют или регулируют с помощью блока управления в диапазоне от T_{in-min} до T_{in-max} , которые рассчитывают следующим образом:

$$21. T_{in-min} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 585,$$

$$22. \text{ и } T_{in-max} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 615,$$

при этом c [об.-%] определяют как концентрацию SO_2 в подаваемом газе,

или при содержании диоксида серы выше 19,0 об.% и ниже 20,0 об.% диапазон температуры T_{in} газа на входе устанавливают равным $490^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$.

ИЗМЕНЕННАЯ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения серной кислоты, в котором подаваемый газ, содержащий диоксид серы и кислород, по меньшей мере частично реагирует в конвертере, имеющем по меньшей мере один слой катализатора, с образованием триоксида серы при заданной температуре, и в котором полученный газ, содержащий триоксид серы, вводят в абсорбер, в котором его далее превращают в серную кислоту, отличающийся тем, что

- подаваемый газ для первого слоя катализатора образуют путем сжигания элементарной серы с воздухом или обогащенным кислородом воздухом, и

- указанный подаваемый газ имеет содержание диоксида серы от 14,0 до 20,0 об.%,
и

- указанный подаваемый газ имеет молярное отношение кислорода к диоксиду серы O_2/SO_2 , составляющее $0,05 < R < 1,0$, и

- газ, выходящий из первого слоя катализатора, охлаждают и смешивают с техническим кислородом или обогащенным кислородом воздухом перед поступлением в последующий слой в количестве, достаточном для достижения общего отношения O_2/SO_2 , составляющего $0,4 < R < 1,1$ относительно исходной концентрации SO_2 в подаваемом газе для первого слоя катализатора,

и

- не требуется добавления кислорода или обогащенного кислородом воздуха при загрузке менее отношения номинальной концентрации 11,5 об.% SO_2 к содержанию SO_2 в подаче, при этом необходимое количество кислорода постепенно снижается от номинального значения при паспортной производительности до нуля при указанном отношении.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что газ, подаваемый в первый слой катализатора, имеет содержание диоксида серы от 17 до 19 об.% и молярное отношение O_2/SO_2 , составляющее $0,15 < R < 0,22$.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что газ, выходящий из второго или других последующих слоев катализатора, охлаждают и смешивают с техническим кислородом или обогащенным кислородом воздухом для достижения общего отношения O_2/SO_2 , составляющего $0,7 < R < 1,2$ относительно исходной концентрации SO_2 в подаваемом газе для первого слоя катализатора.

Заменяющий лист

Формула изобретения измененная по ст. 34

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что концентрацию SO_2 в подаваемом газе для первого слоя катализатора постепенно снижают до обычных условий при работе установки с производительностью ниже паспортной до отношения загрузки ($11,5\% \text{ SO}_2 / \% \text{ SO}_2$ в подаче) (например, от 18 об.% при паспортной производительности до 11,5 об.% SO_2 при коэффициенте загрузки 0,64, что эквивалентно загрузке $\sim 65\%$), одновременно и постепенно уменьшая подачу кислорода или обогащенного воздуха после первого слоя катализатора до нуля при указанной загрузке.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что предусмотрено по меньшей мере два слоя катализатора, которые соединены последовательно.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что все слои катализатора включают катализатор, содержащий пентаоксид ванадия.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что газ подают в первый слой катализатора при давлении от 0,1 до 3 МПа абс. (от 1 до 30 бар), и особенно предпочтительно от 0,15 до 1 МПа абс. (от 1,5 до 10 бар).

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что поток газа охлаждают между двумя последовательными каталитическими ступенями.

9. Способ получения серной кислоты на установке, в котором подаваемый газ, содержащий диоксид серы и кислород, по меньшей мере частично реагирует в конвертере, имеющем по меньшей мере один слой катализатора, с образованием триоксида серы при заданной температуре, и полученный содержащий триоксид серы газ вводят в абсорбер, где его далее превращают в серную кислоту, при этом подаваемый газ для первого слоя катализатора образуют путем сжигания элементарной серы с воздухом или обогащенным кислородом воздухом, указанный подаваемый газ имеет содержание диоксида серы от 14,0 до 20,0 об.%, и молярное отношение кислорода к диоксиду серы, составляющее $0,05 < R < 1,0$, отличающийся тем, что при содержании диоксида серы от 14,0 до 19,0 об.% диапазон температуры газа на входе T_{in} в первый слой катализатора составляет от T_{in-min} до T_{in-max} , которые рассчитывают следующим образом:

$$T_{in-min} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 585,$$

$$\text{и } T_{in-max} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 615,$$

при этом c [об.-%] определяют как концентрацию SO_2 в подаваемом газе,

или для содержания диоксида серы выше 19,0 об.-% и ниже 20,0 об.-% диапазон температуры T_{in} газа на входе устанавливают равным $490^\circ C \pm 15^\circ C$.

10. Способ по п.8, отличающийся тем, что по меньшей мере два слоя катализатора соединены последовательно для образования триоксида серы при заданной температуре, и кислород или обогащенный кислородом воздух добавляют к газу, выходящему из первого слоя катализатора и перед входом во второй слой катализатора, в количестве, обеспечивающем общую требуемую конверсию SO_2 с учетом всех слоев катализатора установки.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что газ, выходящий из первого слоя катализатора, охлаждают и смешивают с техническим кислородом или обогащенным кислородом воздухом перед поступлением в последующий слой в количестве, достаточном для достижения общего отношения O_2/SO_2 , составляющего $0,4 < R < 1,1$ относительно исходной концентрации SO_2 в подаваемом газе для первого слоя катализатора.

12. Способ по п.10 или п.11, отличающийся тем, что газ, выходящий из второго или других последующих слоев катализатора, охлаждают и смешивают с техническим кислородом или обогащенным кислородом воздухом для достижения общего отношения O_2/SO_2 , составляющего $0,7 < R < 1,2$ относительно исходной концентрации SO_2 в подаваемом газе для первого слоя катализатора.

13. Способ по любому из предшествующих пп.9-12, отличающийся тем, что газ, подаваемый в первый слой катализатора имеет содержание диоксида серы от 17 до 19 об.-% и молярное отношение O_2/SO_2 , составляющее $0,15 < R < 0,22$.

14. Способ по п.9, отличающийся тем, что установку эксплуатируют ниже 65% паспортной производительности установки, и не добавляют кислорода ни в один из слоев, следующих за первым слоем катализатора.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что концентрацию SO_2 в газе, подаваемом в первый слой катализатора постепенно снижают до 11,5 об.% SO_2 .

16. Способ по любому из пп.9-15, отличающийся тем, что все слои катализатора включают катализатор, содержащий пентаоксид ванадия.

17. Способ по любому из пп.9-16, отличающийся тем, что газ подают в первый слой катализатора при давлении от 0,1 до 3 МПа абс. (от 1 до 30 бар), особенно предпочтительно от 0,15 до 1 МПа абс. (от 1,5 до 10 бар).

18. Способ по любому из пп.9-17, отличающийся тем, что поток газа охлаждают между двумя последовательными каталитическими ступенями.

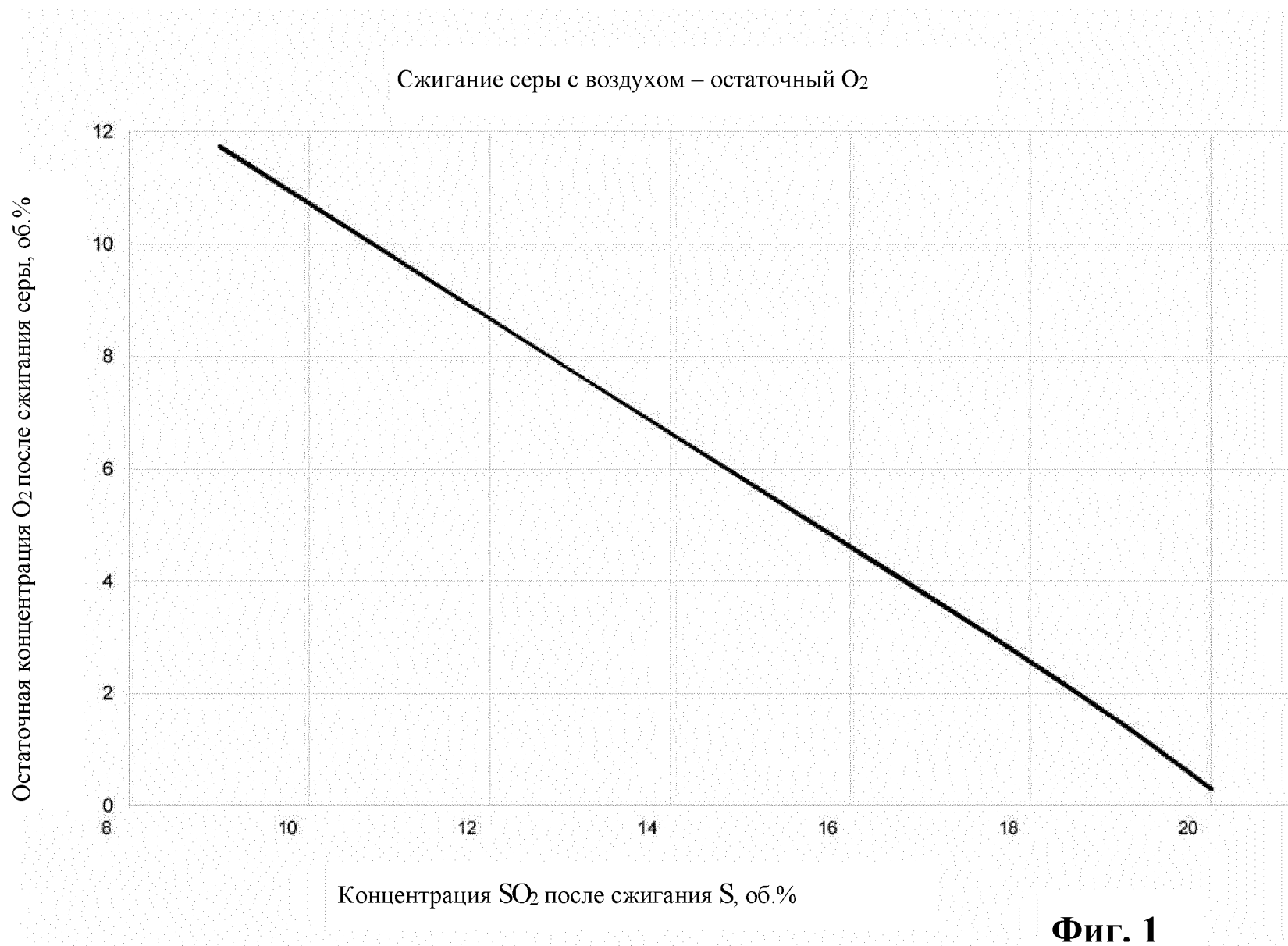
19. Установка для получения серной кислоты по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что при содержании диоксида серы от 14,0 до 19,0 об.% диапазон температуры T_{in} газа на входе в первый слой катализатора контролируют или регулируют с помощью блока управления в диапазоне от $T_{\text{in-min}}$ до $T_{\text{in-max}}$, которые рассчитывают следующим образом:

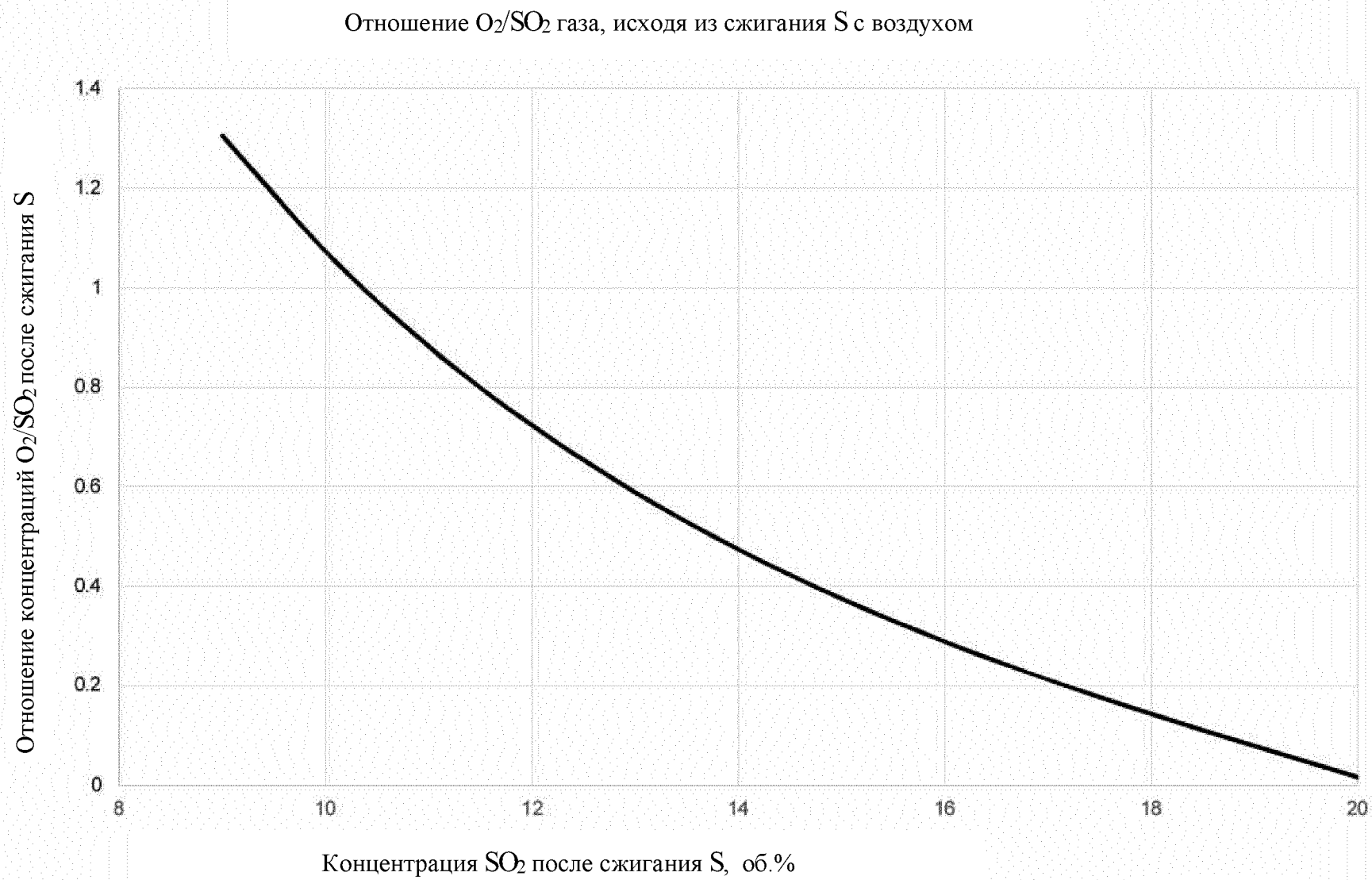
$$T_{\text{in-min}} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 585,$$

$$\text{и } T_{\text{in-max}} = -0,066 \times c^3 + 3,3 \times c^2 - 44,2 \times c + 615,$$

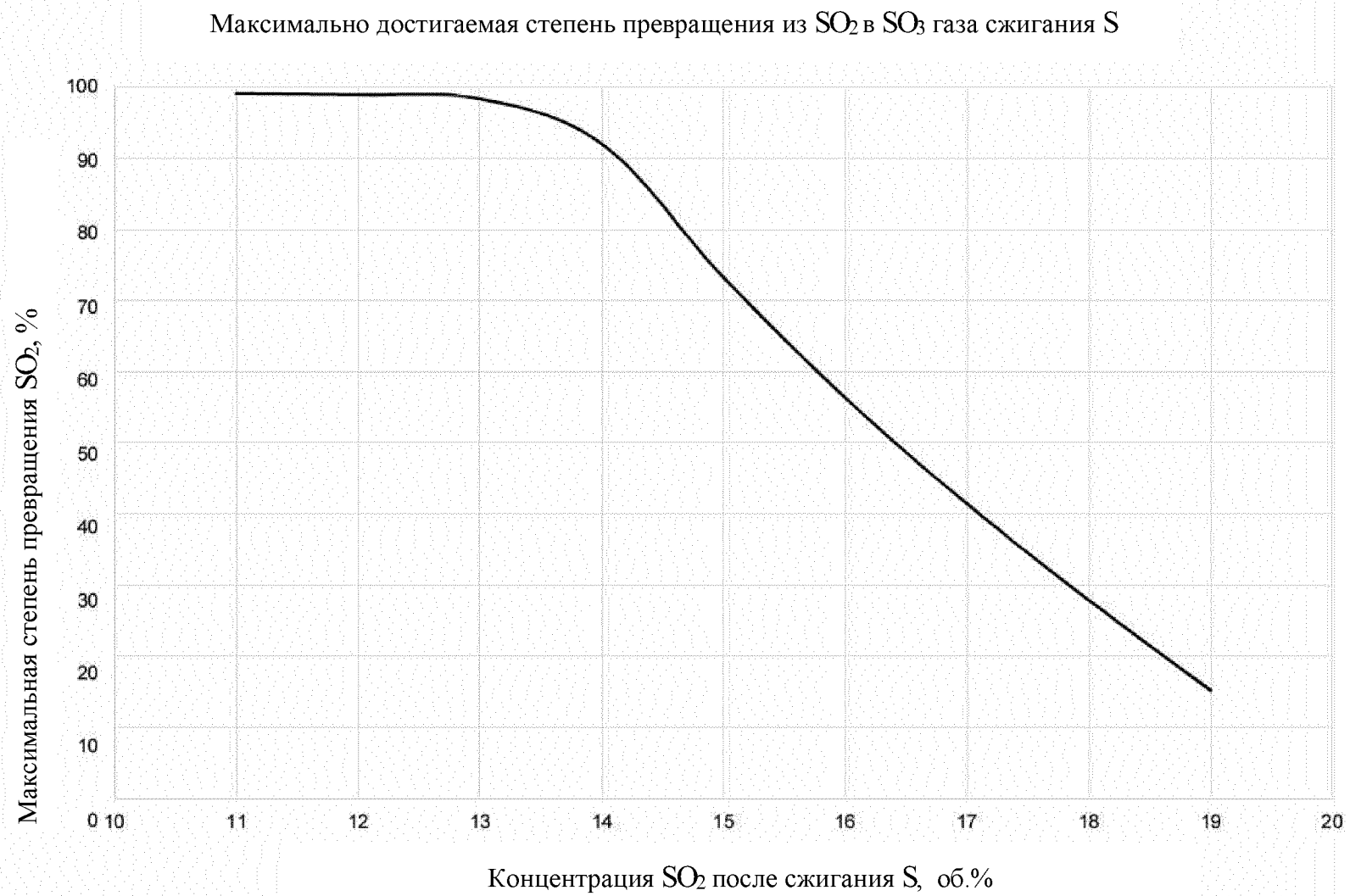
при этом c [об.-%] определяют как концентрацию SO_2 в подаваемом газе,

или при содержании диоксида серы выше 19,0 об.% и ниже 20,0 об.% диапазон температуры T_{in} газа на входе устанавливают равным $490^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$.

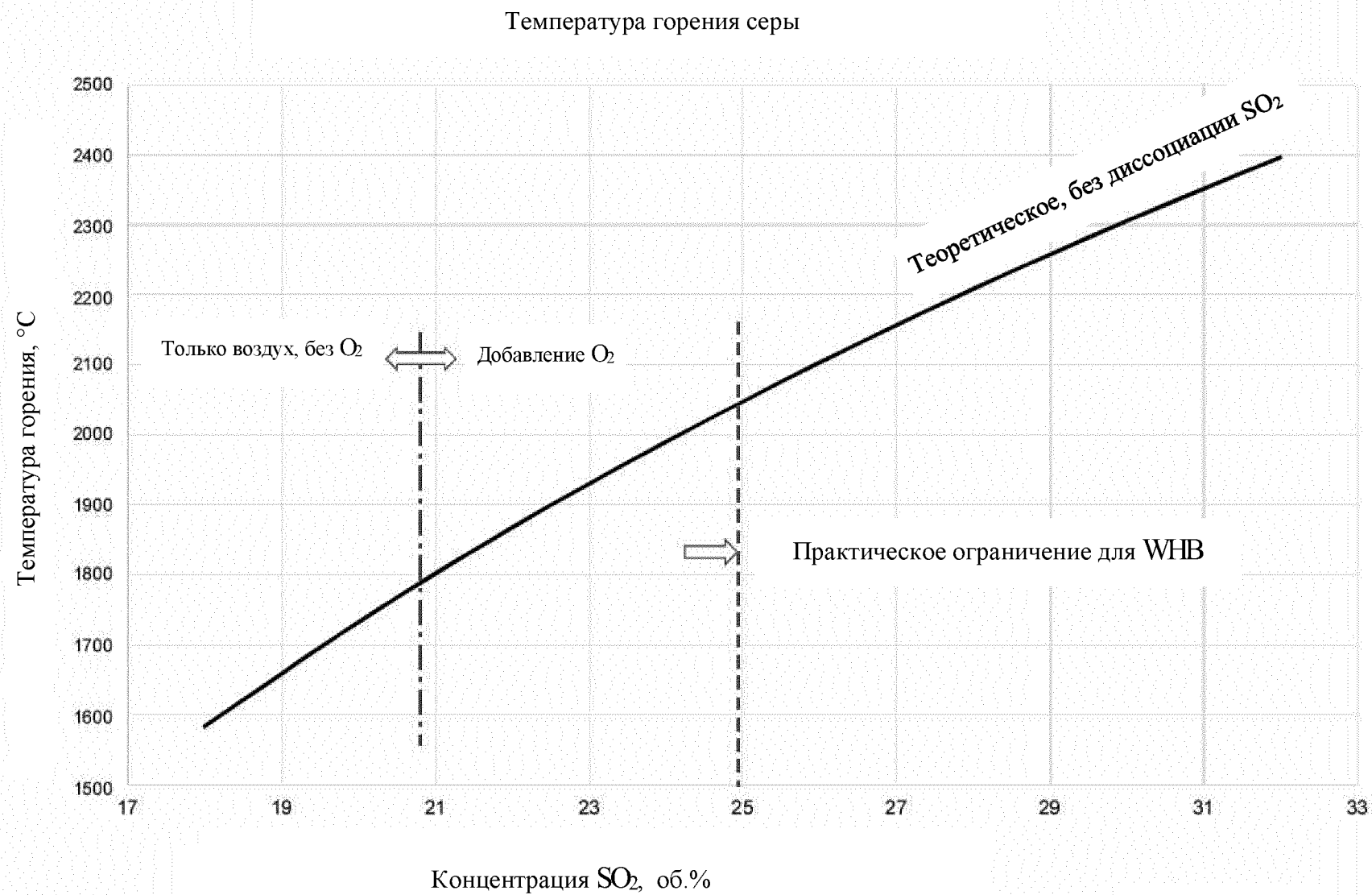




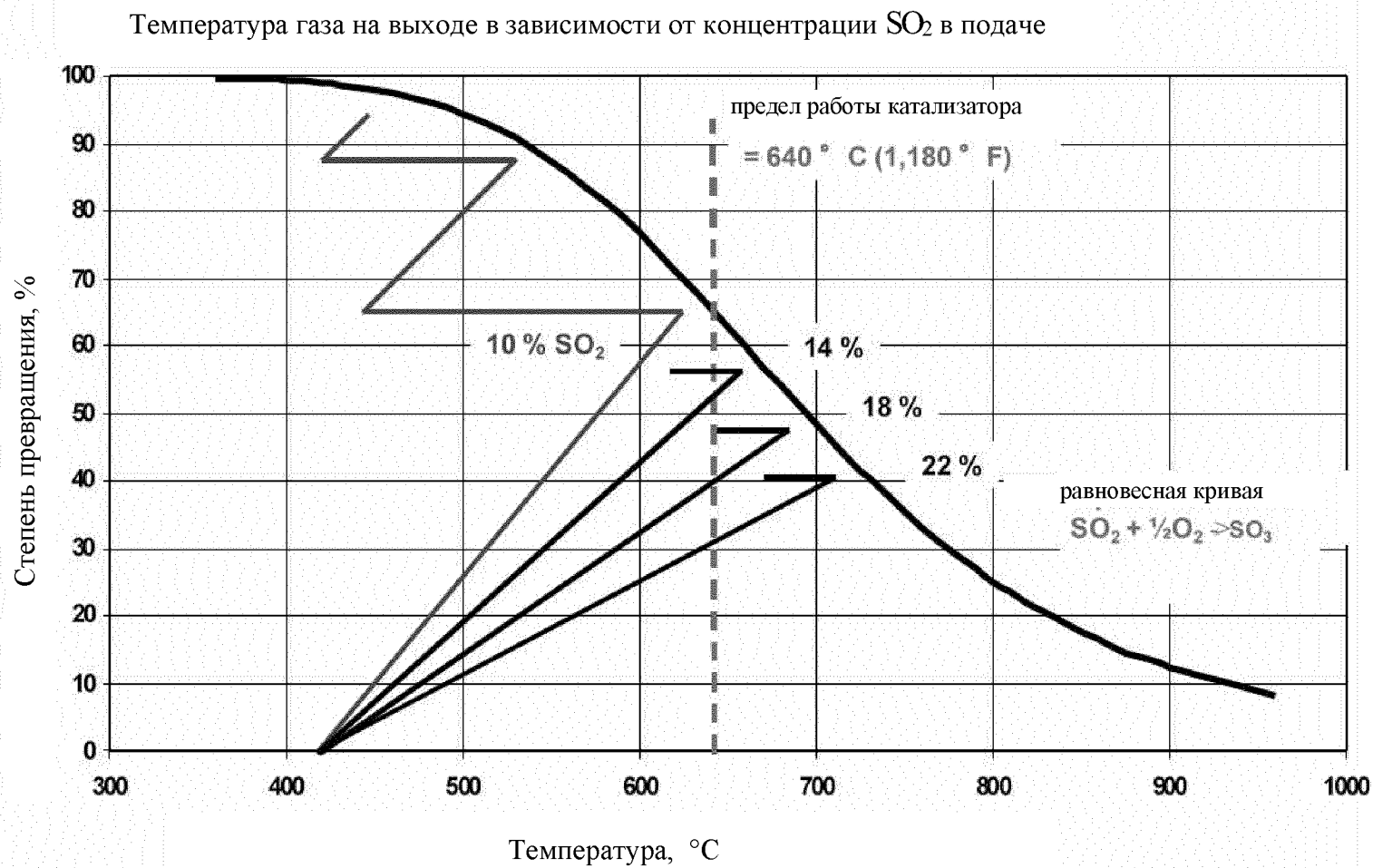
Фиг. 2



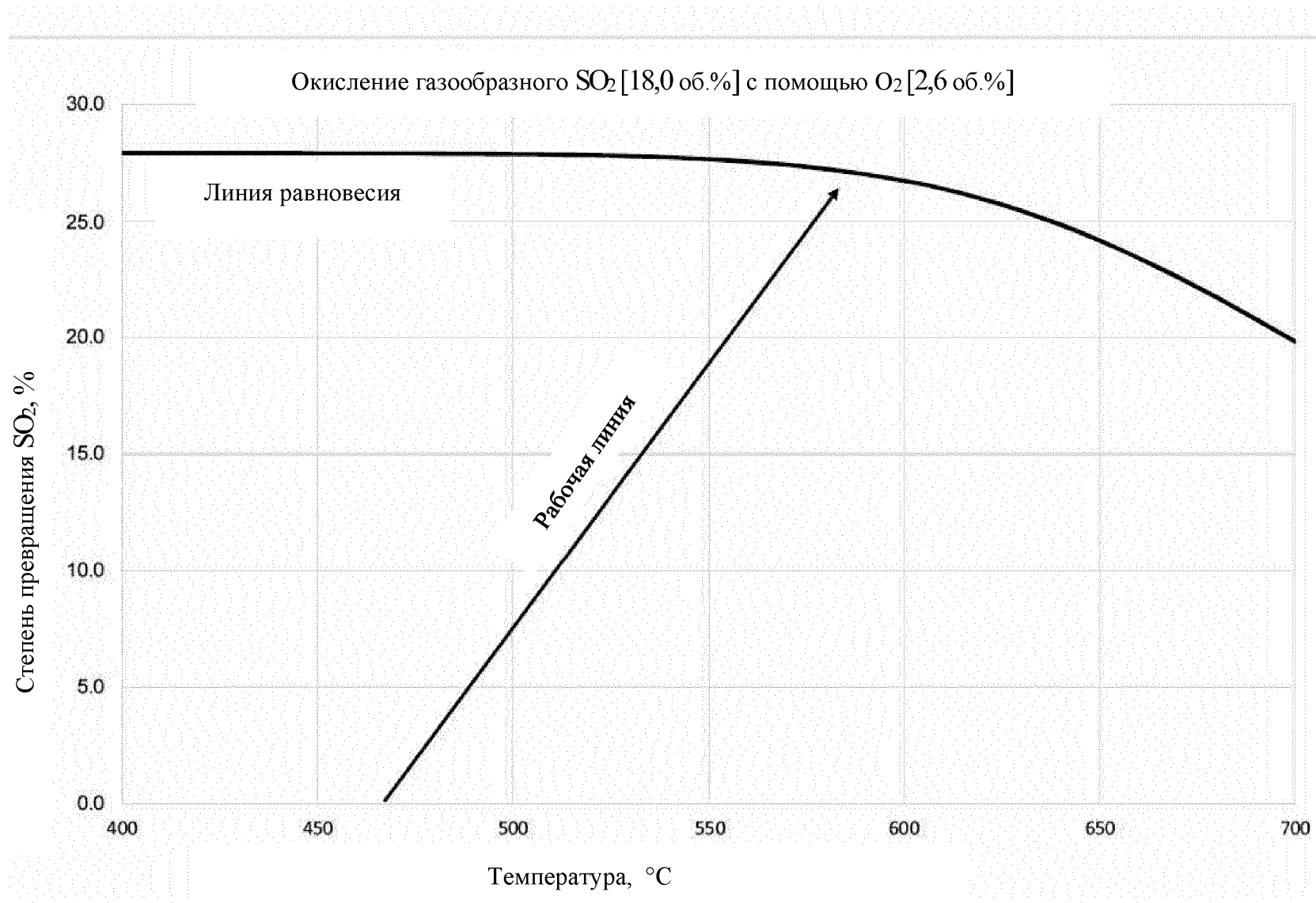
Фиг. 3



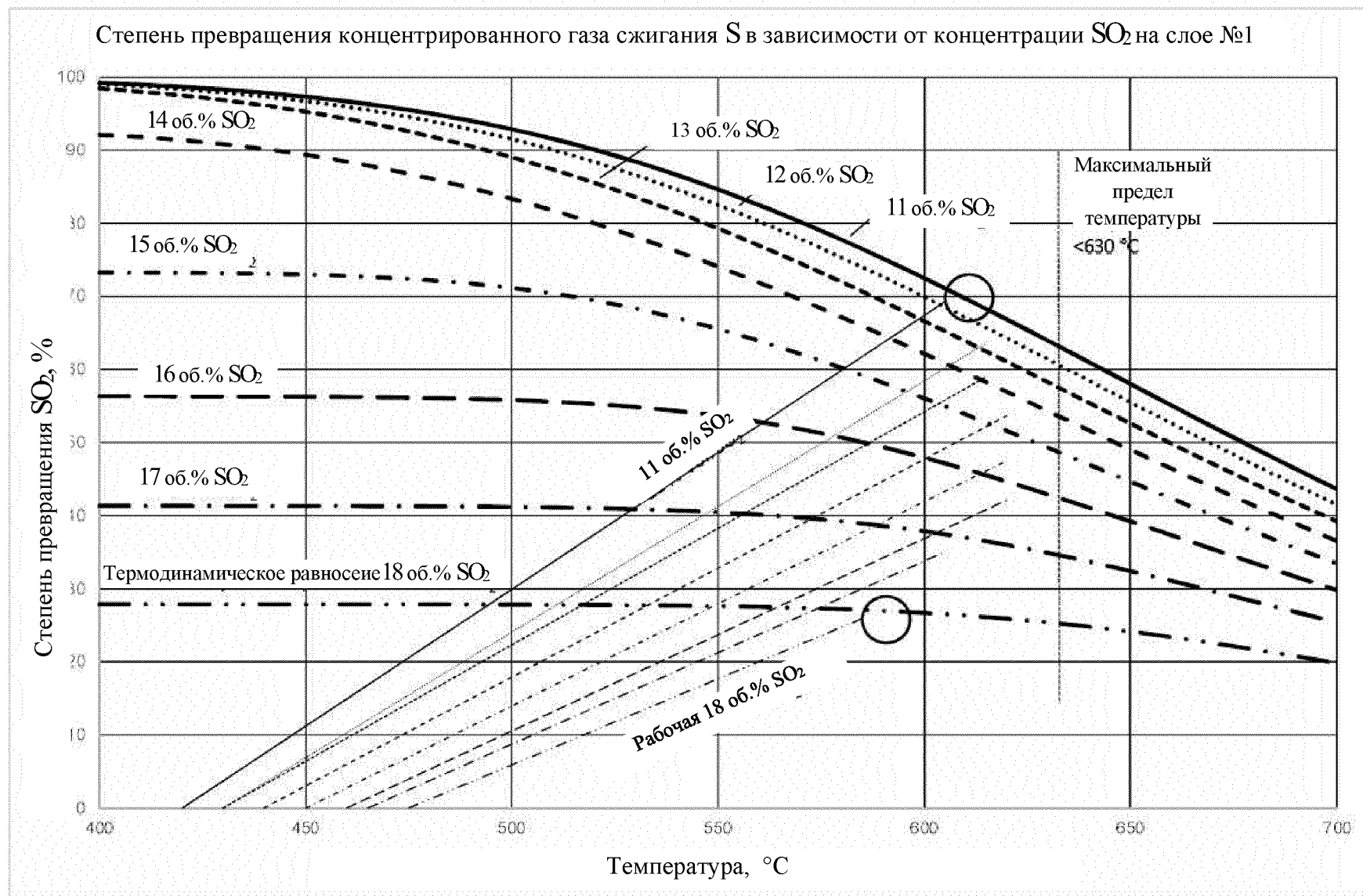
Фиг. 4



Фиг. 5

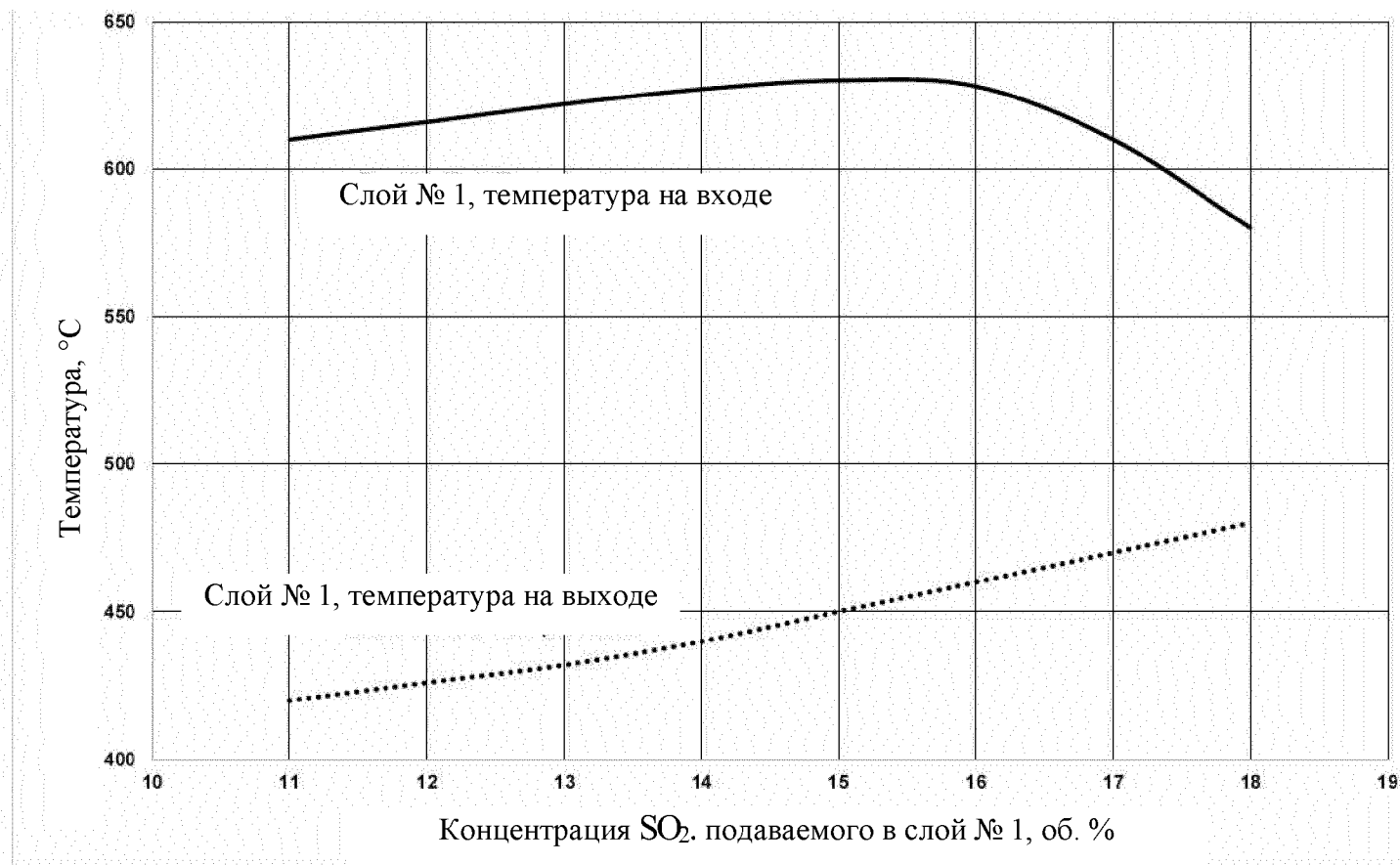


Фиг. 6



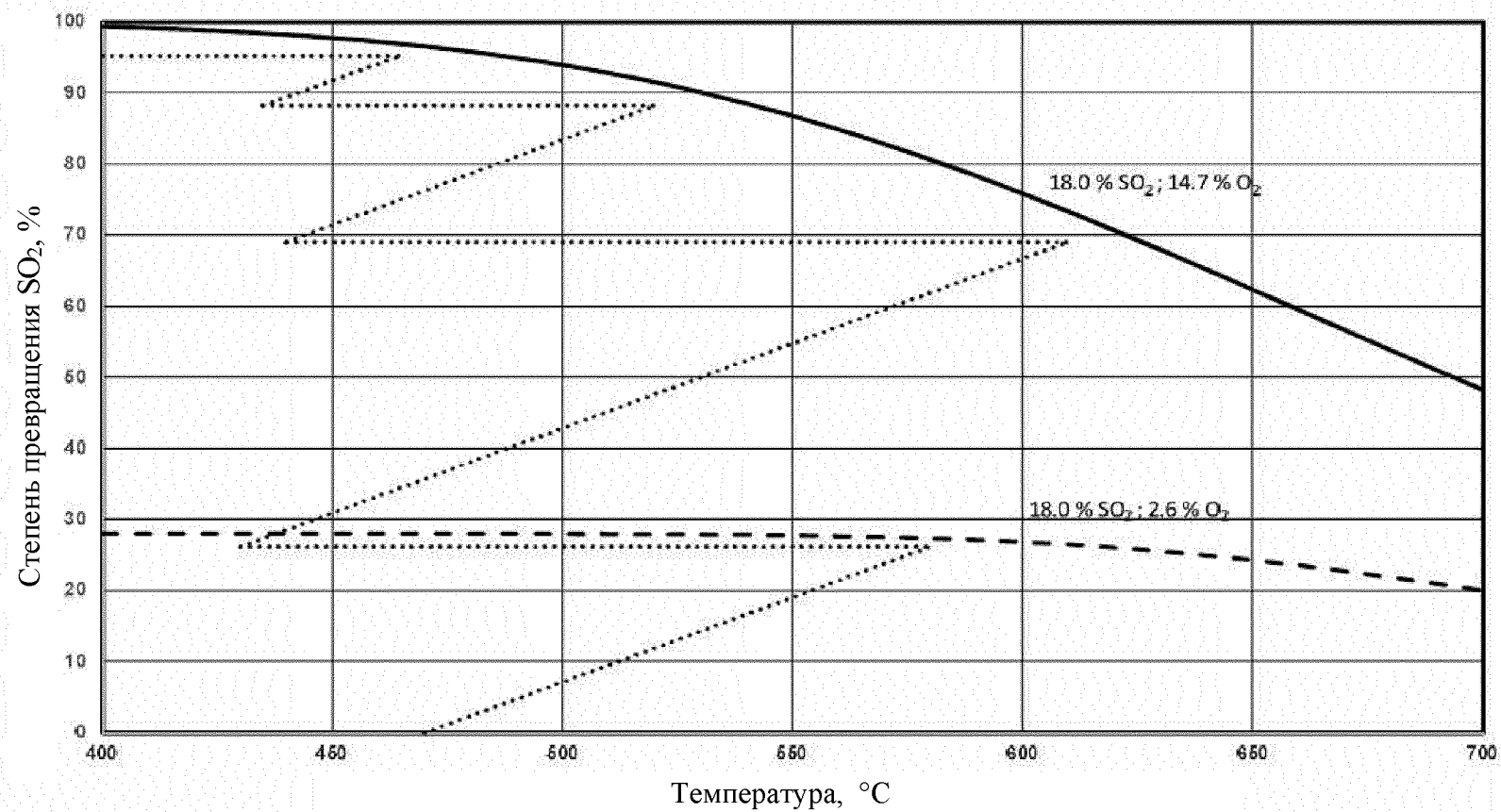
Фиг. 7

Температура газа на входе и на выходе слоя №1 в зависимости от подачи газа сжигания S (воздухом)



Фиг. 8

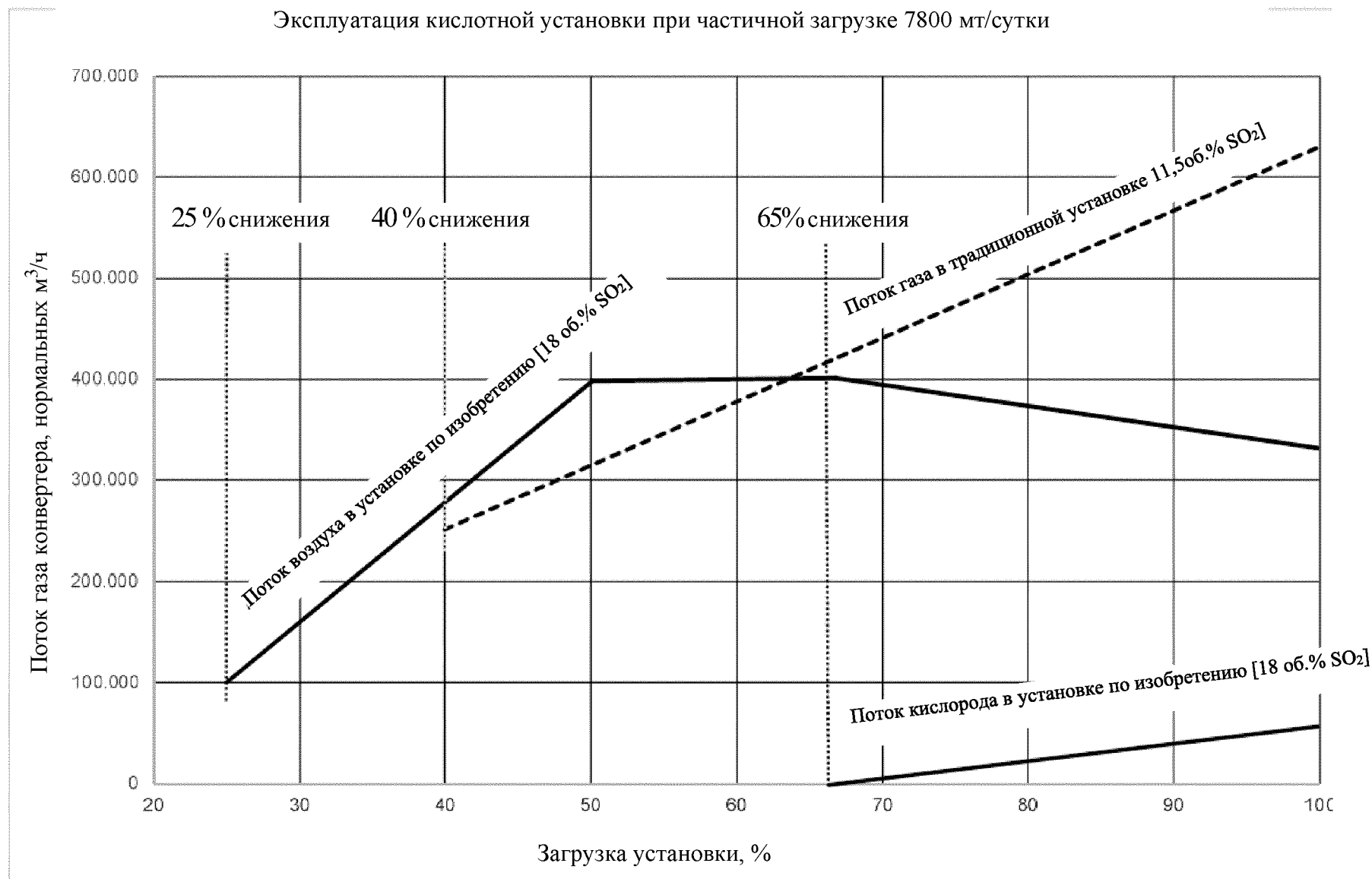
Контактная секция кислотной установки с использованием субстехиометрического газа, подаваемого в слой №1



Фиг. 9

Эксплуатация кислотной установки при частичной загрузке 7800 мт/сутки

Секретно

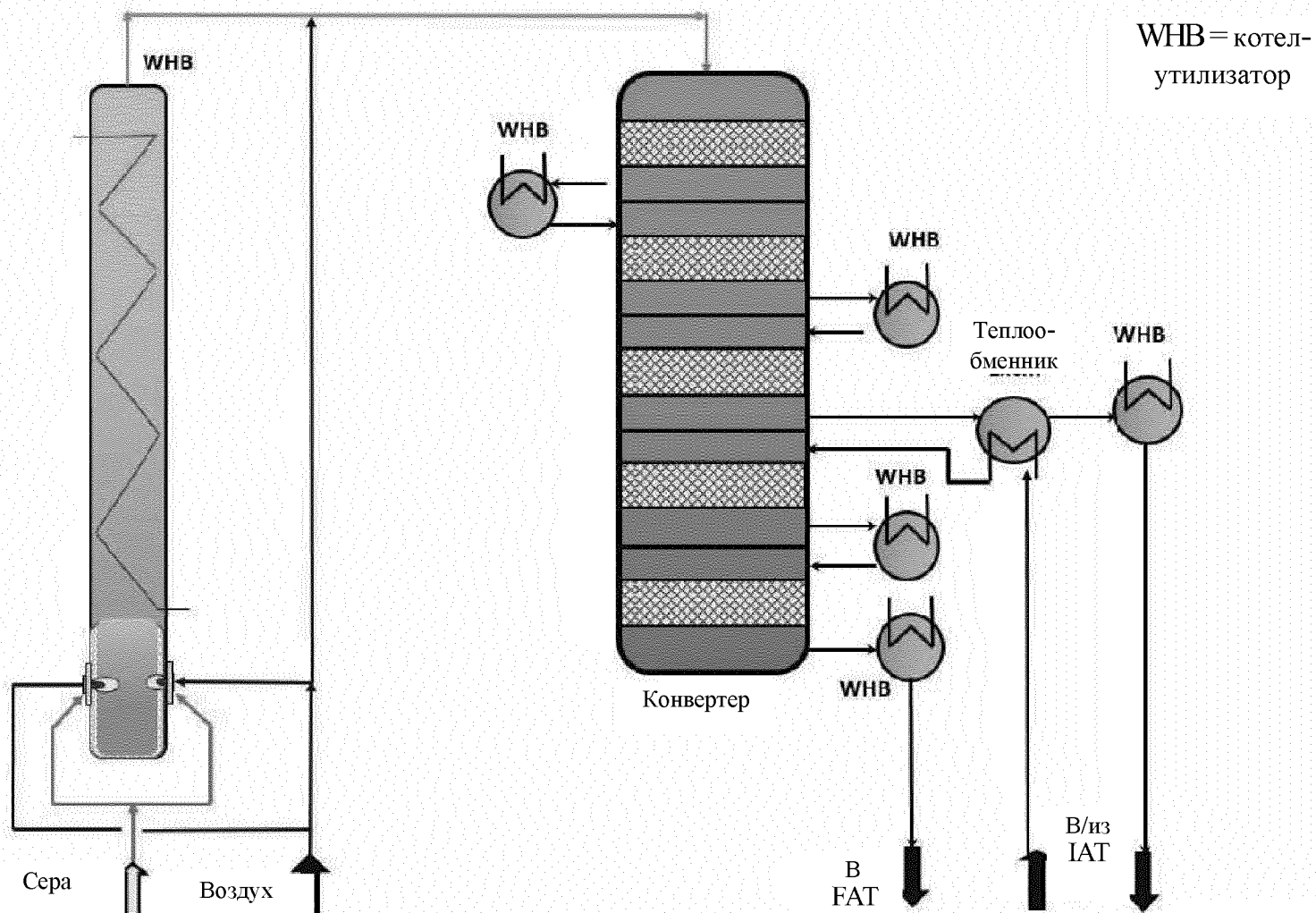


10/12

Способ и установка для получения серной кислоты

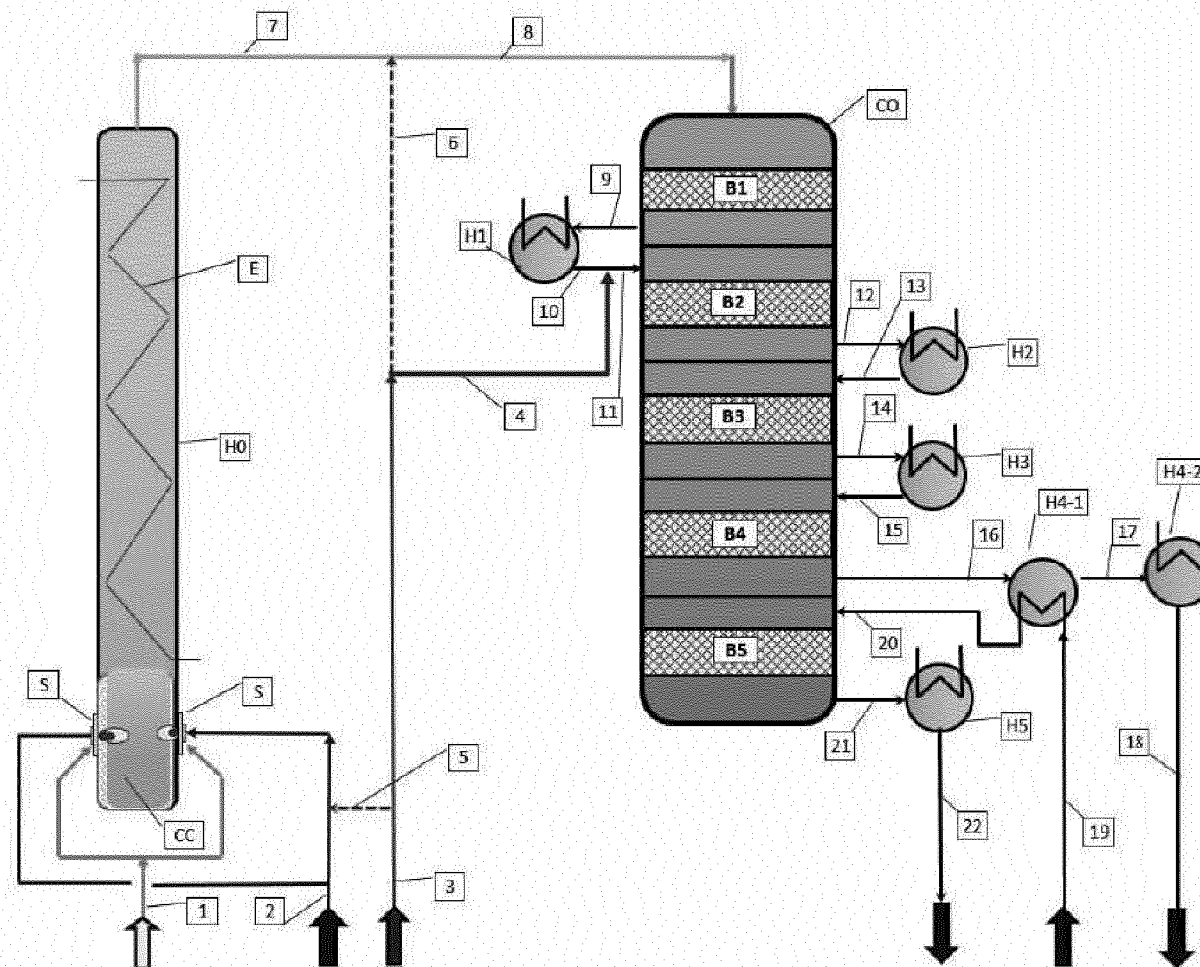
Фиг. 10

Традиционная кислотная установка с размещением 3+2



Фиг. 11

Субстехиометрическая эксплуатация слоя №1 с размещением 4+1



Фиг. 12