

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039970**(13) **B9**

**(12) ИСПРАВЛЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К
ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(15) Информация об исправлении
Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в формуле: п.2

(51) Int. Cl. **C01B 17/04** (2006.01)
C01B 17/50 (2006.01)
C01B 17/76 (2006.01)

(48) Дата публикации исправления
2022.08.05, Бюллетень №8'2022

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.04.04

(21) Номер заявки
202091345

(22) Дата подачи заявки
2018.11.28

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

(31) PCT/EP2017/080721; PA 2018 00244

(32) 2017.11.28; 2018.05.30

(33) EP; DK

(43) 2020.09.30

(86) PCT/EP2018/082753

(87) WO 2019/105956 2019.06.06

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Ликке Мадс (DK)

(74) Представитель:
Квашнин В.П. (RU)

(56) WO-A1-2012152919
US-A-4919912
WO-A1-2018096178
WO-A1-2017001463
WO-A1-2013044937

(57) Изобретение относится к технологической установке, включающей реакционную печь Клауса, устройство для охлаждения газа установки Клауса, секцию конверсии Клауса, устройство для окисления отходящего газа установки Клауса и секцию получения серной кислоты, причем реакционная печь Клауса имеет впускное отверстие и выпускное отверстие, и одну или более распылительных форсунок, предназначенных для добавления рециркулируемого потока концентрированной серной кислоты в реакционную печь Клауса в виде капель, устройство для охлаждения газа установки Клауса имеет впускное отверстие для газа, выпускное отверстие для газа и выпускное отверстие для элементарной серы, секция конверсии Клауса имеет впускное отверстие для газа, выпускное отверстие для газа и выпускное отверстие для элементарной серы, устройство для окисления отходящего газа установки Клауса имеет впускное отверстие для отходящего газа установки Клауса, впускное отверстие для окислителя отходящего газа установки Клауса, а секция получения серной кислоты имеет впускное отверстие для газа, выпускное отверстие для газа и выпускное отверстие для серной кислоты, и причем впускное отверстие реакционной печи Клауса выполнено так, что принимает исходный газ, серную кислоту и окислитель для реакционной печи Клауса, а выпускное отверстие реакционной печи Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с впускным отверстием устройства для охлаждения газа установки Клауса, причем выпускное отверстие устройства для охлаждения газа установки Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с впускным отверстием секции конверсии Клауса, и причем впускное отверстие для отходящего газа установки Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с выпускным отверстием указанной секции конверсии Клауса, выпускное отверстие для технологического газа устройства для окисления отходящего газа установки Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с впускным отверстием секции получения серной кислоты, и выпускное отверстие для серной кислоты секции получения серной кислоты сообщается по потоку с впускным отверстием указанной реакционной печи Клауса, а также к связанному с ней способу. Указанный способ обладает соответствующим преимуществом, состоящим в том, что такой способ предотвращает нежелательное производство серной кислоты, а также уменьшает объем газа в процессе Клауса.

B9**039970****039970****B9**

Настоящее изобретение относится к способу превращения H_2S в элементарную серу и серную кислоту, при необходимости с регулируемым соотношением между элементарной серой и серной кислотой.

H_2S является распространенным побочным продуктом во многих процессах, включая гидродесульфуризацию потоков нефтепереработки и производство вискозы. Желательно перед выбросом в атмосферу подвергать H_2S конверсии, так как H_2S является высокотоксичным, пахучим и представляет собой проблему для окружающей среды.

Процессы нефтепереработки помимо образования хорошо известного газа с высокой концентрацией H_2S часто могут также производить так называемый газ из стриппинг-колонны кислой воды, который содержит H_2S , H_2O и NH_3 в почти одинаковых количествах.

В частности, на нефтеперерабатывающих заводах выбранный процесс для снижения выбросов H_2S представляет собой процесс Клауса, который известен и оптимизирован в течение уже более 8 десятилетий. Процесс Клауса протекает в результате субстехиометрического сжигания H_2S с образованием SO_2 в реакционной печи Клауса с получением исходного газа для конвертера Клауса. Последующий процесс Клауса будет превращать H_2S и SO_2 с образованием элементарной серы, которая может конденсироваться и выводиться.

Как правило, эффективность удаления для процесса Клауса составляет от 95 до 98%, что недостаточно для соблюдения экологических норм. Поэтому общепринятой практикой является обеспечить обработку отходящих газов после процесса Клауса, чтобы получить снижение выбросов серы больше чем на 99%. Обработка отходящего газа часто представляет собой установку получения серной кислоты, что вводит требование в отношении работы с серной кислотой.

В настоящее время установлено, что серная кислота может подвергаться рециркуляции в реакционную печь Клауса, где она может способствовать образованию серы и, кроме того, предоставлять возможности для оптимизации размеров процесса Клауса и производственных затрат.

В международной заявке WO 2012/152919 A1 представлен способ получения серной кислоты для обработки отходящего газа установки Клауса, в котором описывается превращение H_2S в H_2SO_4 в отходящем газе установки Клауса.

Стадиями процесса являются:

- 1) Субстехиометрическое окисление;
- 2) Конверсия Клауса;
- 3) Окисление восстановленных соединений серы (H_2S) в отходящем газе установки Клауса в атмосфере с высоким содержанием кислорода при 400-700°C;
- 4) Каталитическое окисление SO_2 до SO_3 ;
- 5) Конденсация H_2SO_4 .

Признано, что продукт H_2SO_4 не всегда является желаемым, и предлагается рециркулировать серную кислоту в находящуюся выше по потоку реакционную печь Клауса или на стадию окисления H_2S , как описано выше. Тем не менее, рециркуляция серной кислоты задумывается всего лишь как снижение выбросов серной кислоты, и последствия рециркуляции H_2SO_4 в процессе WSA[®] или процессе Клауса не были оценены, то есть не учтено, что рециркуляция H_2SO_4 требует уменьшения количества O_2 , направленного в реакционную печь Клауса, а также не реализовано благотворное влияние на процесс Клауса и процесс получения серной кислоты. Это особенно верно в том случае, когда подвергают рециркуляции высококонцентрированную серную кислоту из установки по получению серной кислоты.

В международной заявке WO 2012/152919 A1 также признается, что для получения желаемой рабочей температуры может потребоваться вспомогательное топливо как в реакционной печи Клауса, так и на стадии окисления H_2S , без понимания полезных эффектов использования исходных газов в качестве вспомогательного топлива для окисления H_2S в процессе получения серной кислоты.

Следовательно, предложение по рециркуляции H_2SO_4 в реакционную печь Клауса само по себе не обеспечит рабочий процесс, но потребует дополнительных модификаций процесса.

Согласно настоящему изобретению представляют способ превращения H_2S в элементарную серу с повышенной эффективностью, в котором процесс Клауса объединяют с процессом получения серной кислоты. Кроме того, реализуется взаимное усиление оптимального сочетания этих двух процессов. Согласно этому способу серную кислоту, произведенную в процессе получения серной кислоты, при обработке отходящего газа установки Клауса, подвергают рециркуляции в реакционную печь Клауса для разложения и получения элементарной серы.

Для целей настоящей заявки стехиометрическое количество кислорода должно определяться с предположением, что продукты, полученные из N, H, C, S и O в исходном газе, представляют собой N_2 , H_2O , CO_2 и SO_2 . Если присутствует количество кислорода меньше стехиометрического (также называемое субстехиометрическим), это означает, что не все компоненты исходного сырья полностью окислены. Для подаваемого газа установки Клауса это означает, что технологический газ после субстехиометрического сгорания/реакции будет содержать непрореагировавшие H_2S , NH_3 и углеводороды из потока(ов) исходного сырья и H_2 , CO, COS, SO_2 и CS_2 , образованные в среде с дефицитом O_2 .

Для целей настоящей заявки топливо следует определять как композицию, которая при окислении с

помощью O_2 будет образовывать N_2 , H_2O , CO_2 и SO_2 в качестве продуктов реакции и выделять при этих реакциях значительное количество энергии. Смесь углеводородов (например, природного газа с CH_4 и C_2H_6), а также H_2S является типичным топливным газом, но топливный газ также может содержать CO , NH_3 и H_2 .

Для целей настоящей заявки кислород (O_2) понимают как поток, содержащий O_2 , такой как воздух, обогащенный воздух и чистый кислород, но который также может представлять собой технологический газ, содержащий O_2 .

Для целей настоящей заявки стехиометрические количества H_2S и O_2 процесса Клауса, скорректированные для окисления до соединений, отличных от H_2S и SO_2 , должны быть рассчитаны на основе теоретической потребности в O , исходя из стехиометрии процесса Клауса и неосуществленного потребления O_2 из-за частично окисленных продуктов (отличающихся от H_2S и SO_2).

Для целей настоящей заявки единица измерения мас.%, должна обозначать % мас./мас., а единица измерения об.% должна обозначать % об./об.

Для целей настоящей заявки там, где указаны концентрации в газовой фазе, они, если не указано иное, даны как концентрация объем/объем.

Предполагают, что соединения серы на входе окисляются в соответствии с суммарными реакциями Клауса, при среднем потреблении одного атома O на один атом S . Предполагают, что атомы азота не предусматривают потребления O . Предполагают, что соединения углеводородов предусматривают потребление 2 атомов O на каждый атом C и % атома O на каждый атом H :

$$n_{O, \text{Клауса}} = 2n_C + \frac{1}{2}n_H + n_S$$

Потребление кислорода должно быть скорректировано из-за неполного окисления в соответствии с требуемым потреблением кислорода для полностью окисляющихся продуктов до теоретических конечных продуктов, например $COS + 3/2 O_2$ до CO_2 и SO_2 . Продукты неполного окисления, представленные здесь, являются просто примерами и не должны рассматриваться как полный список.

$$n_{O, \text{неполное}} = 3n_{COS} + 6n_{CS_2} + n_{CO}$$

$$n_{O_2, \text{скорректированное}} = \frac{1}{2} (n_{O, \text{стехиометрическое}} - n_{O, \text{неполное}})$$

$$C_{O_2, \text{скорректированное}} = \frac{1}{2} (n_{O, \text{стехиометрическое}} - n_{O, \text{неполное}}) / n_{\text{суммарное}}$$

Скорректированное потребление кислорода в процессе Клауса на практике может быть оценено на основе анализа объемов и составов потоков, поступающих в секцию Клауса технологической установки и выходящих из нее, возможно, в сочетании с объемами и составами других потоков.

В широком аспекте настоящее изобретение относится к способу получения серы из исходного газа, содержащего от 30, 40 или 50 до 99 об.% или 100 об. % H_2S , и рециркулируемого потока серной кислоты, включающему стадии:

а) подача в реакционную печь Клауса, работающую при повышенной температуре, такой как выше 900°C , потока исходного сырья для реакционной печи Клауса, содержащего указанный исходный газ, некоторое количество рециркулируемой серной кислоты и некоторое количество кислорода и при необходимости некоторое количество топлива, с получением исходного газа для конвертера Клауса, причем количество кислорода является субстехиометрическим,

б) охлаждение указанного исходного газа для конвертера Клауса для получения охлажденного исходного газа для конвертера Клауса и при необходимости некоторого количества элементарной серы,

с) направление указанного охлажденного исходного газа для конвертера Клауса для контактирования с каталитически активным в реакции Клауса материалом,

д) выведение отходящего газа установки Клауса и элементарной серы, при необходимости посредством охлаждения вытекающего потока из указанного каталитически активного в реакции Клауса материала,

е) направление потока, содержащего указанный отходящий газ установки Клауса, кислород и топливо, в качестве исходного газа в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса, работающее при температуре выше 900°C , и/или каталитическое устройство для окисления с получением исходного газа для конвертера с высоким содержанием SO_2 ,

ф) направление указанного исходного газа для конвертера SO_2 для контактирования с материалом, каталитически активным в окислении SO_2 до SO_3 , с получением газа с высоким содержанием SO_3 , и

г) превращение указанного газа с высоким содержанием SO_3 в концентрированную серную кислоту и газ, обедненный по содержанию SO_3 , либо путем абсорбции SO_3 в серной кислоте, либо посредством гидратации SO_3 , охлаждения и конденсации серной кислоты,

причем указанный рециркулируемый поток серной кислоты содержит некоторое количество указанной концентрированной серной кислоты и причем указанная концентрированная серная кислота содержит от 90 до 98 мас.% или 98,5 мас.% H_2SO_4 , причем соответствующее преимущество такого способа состоит в том, что он имеет высокую конверсию и термическую эффективность и предотвращает нежелательное образование серной кислоты. Применение реакционной печи Клауса и устройства для окисления отходящего газа установки Клауса, работающего при температуре выше 900°C , обладает эффектом обеспечения полной конверсии присутствующих компонентов, и это может при необходимости требовать присутствия топлива в дополнение к исходному газу. Кроме того, в реакционной печи Клауса будут происходить гомогенные реакции Клауса, так что сера может выводиться, когда охлаждается исходный газ для конвертера Клауса. Поток, подаваемый в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса, обычно может включать H_2S в качестве топлива из отходящего газа установки Клауса и/или отдельный поток, содержащий H_2S , углеводород или другое топливо. В дополнение к упомянутым стадиям процесса этот способ может включать в себя другие стадии, такие как теплообмен для изменения температуры (или установление параметров технологических потоков другими способами) до соответствующего диапазона для происходящих процессов.

В другом варианте осуществления исходный поток для реакционной печи Клауса содержит менее 0,1 мас.% элементарного азота, такого как NH_3 , причем соответствующее преимущество состоит в предотвращении образования, например солей аммиака, которые могут закупоривать конденсатор(ы) в процессе Клауса.

В другом варианте осуществления исходный поток для реакционной печи Клауса содержит менее 50, 20, 10 или 1 об.% N_2 , причем соответствующее преимущество состоит в обеспечении процесса с высокой температурой в реакционной печи Клауса и в уменьшенном объеме технологического газа из-за уменьшенного присутствия N_2 . Это может быть достигнуто путем использования в качестве источника кислорода чистого O_2 или обогащенного кислородом воздуха.

В альтернативном способе стадии c) и d) выполняются последовательно 2-5 раз, причем соответствующее преимущество состоит в обеспечении возможности более высокой конверсии в процессе, когда выполняются несколько стадий процесса Клауса, в результате смещения равновесия в сторону образования продукта, если сера выводится.

В альтернативном способе стадия f) выполняется последовательно 2-5 раз при температуре между 380 и 450°C , с промежуточным охлаждением и, как правило, также охлаждением между стадиями f) и g), причем соответствующее преимущество состоит в сдвиге равновесия экзотермического процесса в направлении образования продуктов, таким образом, обеспечивая возможность более высокой конверсии в процессе, когда несколько слоев окисления SO_2 работают при оптимальной температуре.

В другом варианте осуществления соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ в указанном отходящем газе установки Клауса составляет больше 2, предпочтительно от 2,5 или 5 до 10 или 20, причем соответствующее преимущество состоит в том, что такой исходный газ обеспечивает содержащий H_2S отходящий газ установки Клауса для устройства окисления отходящего газа установки Клауса.

Такой исходный газ, содержащий повышенное количество H_2S , сводит к минимуму необходимость добавления топливного газа, поскольку окисление H_2S выделяет значительное количество энергии, тогда как SO_2 не выделяет энергию в устройстве для окисления отходящего газа установки Клауса. Такой состав отходящего газа может быть получен, если соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ в исходном газе для конвертера Клауса слегка выше 2:1.

В другом варианте осуществления соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ в указанном отходящем газе установки Клауса составляет менее 2, предпочтительно от 0,05 или 0,1 до 1 или 1,8, причем соответствующее преимущество состоит в наличии по существу не содержащего H_2S отходящего газа установки Клауса. В находящейся ниже по потоку установке получения серной кислоты такой отходящий газ установки Клауса, по существу не содержащий H_2S , может быть преимуществом, поскольку SO_2 не будет окисляться без катализатора конверсии SO_2 , и, таким образом, будет возможно предварительно нагревать отходящий газ установки Клауса с помощью комбинации каталитического окисления H_2S (контролируемое пропускание исходного газа, содержащего H_2S , по байпасной линии), и рециркуляции технологического газа в зоне каталитического окисления H_2S , так что повышение температуры в пределах катализатора окисления H_2S может тщательно контролироваться. При неизвестной и/или варьирующейся концентрации H_2S в отходящем газе установки Клауса риск перегрева катализатора окисления H_2S является высоким. Такой состав отходящего газа может быть получен, если соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ в исходном газе для конвертера Клауса слегка ниже 2:1.

В другом варианте осуществления способ дополнительно включает стадию направления некоторого количества дополнительного исходного газа в указанное устройство для окисления отходящего газа установки Клауса, причем соответствующее преимущество состоит в обеспечении дополнительной серы и топлива для процесса получения серной кислоты. Этот дополнительный исходный газ может содержать примеси, которые могут быть сожжены перед обработкой в процессе получения серной кислоты, и/или сероводород и другие топлива, которые могут способствовать производству серной кислоты и сжиганию

в устройстве для окисления отходящего газа установки Клауса. Если дополнительный исходный газ содержит большое количество инертных газов или топлива, не содержащего серу, то способ также имеет преимущество, заключающееся в предотвращении увеличения размера конвертера Клауса благодаря потоку, не вносящему свой вклад. Дополнительный исходный газ может происходить из того же источника, что и исходный газ, или он может происходить из другого источника.

В другом варианте осуществления указанный дополнительный исходный газ содержит более 5 об.% неэлементарного азота, такого как NH_3 , причем соответствующее преимущество состоит в том, что он позволяет осуществлять процесс, в котором неэлементарные азотные составляющие, которые могут быть трудно окисляемыми в субстехиометрической атмосфере реакционной печи Клауса, могут быть направлены в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса. Такой процесс может быть особенно полезен, если дополнительный исходный газ представляет собой газ из стриппинг-колонны кислой воды (SWS), содержащий H_2S , NH_3 и H_2O , из которых только H_2S является желательным в процессе Клауса, а NH_3 является проблематичным для процесса Клауса из-за потенциального засорения солью аммиака. Вместо этого такой газ SWS может быть направлен в установку получения серной кислоты, где, как хорошо известно, работают с NH_3 .

В другом варианте осуществления количество серы в дополнительном исходном газе составляет по меньшей мере 1, 2, или 5 мас.% от общего количества элементарной серы, отводимой из процесса, причем соответствующее преимущество такого исходного газа в том, что он способен обеспечить термическую энергию, и при этом также способствует снижению выбросов серы.

В другом варианте осуществления материал, каталитически активный в реакции Клауса, содержит активированный оксид алюминия (III) или оксид титана (IV), причем соответствующее преимущество такого материала в том, что он обеспечивает эффективный процесс получения элементарной серы.

В другом варианте осуществления стадию (c) проводят при давлении от 200 до 700 мбар изб., температуре от 200 до 350°C и объемной скорости от 800 до 3000 $\text{нм}^3/\text{ч}/\text{м}^3$, причем соответствующее преимущество таких условий в том, что они являются эффективными для получения элементарной серы.

В другом варианте осуществления стадию (c) проводят при температуре от 100 до 150°C, а стадия (d) включает стадию периодического нагрева указанного материала, каталитически активного в реакции Клауса, чтобы позволить выведение конденсированной элементарной серы в жидкой или газовой фазе, причем соответствующее преимущество низкой температуры в том, что она выгодна для достижения очень высокой конверсии SO_2 и H_2S в элементарную серу, как из-за низкой температуры, так и поскольку продукт реакции удаляется, обеспечивая еще лучшие условия для высокой конверсии.

В другом варианте осуществления указанный материал, каталитически активный в превращении SO_2 в SO_3 , содержит ванадий, причем соответствующее преимущество такого материала в том, что он обеспечивает эффективный процесс получения серной кислоты.

В другом варианте осуществления указанную стадию (g) проводят при давлении от 50 до 200 мбар изб., температуре от 380 до 520°C и объемной скорости от 800 до 1500 $\text{нм}^3/\text{ч}/\text{м}^3$, в пересчете на слой катализатора, причем соответствующее преимущество таких условий состоит в том, что они являются эффективными для окисления SO_2 с образованием SO_3 .

В другом варианте осуществления количество серы в рециркулируемом потоке серной кислоты составляет более 1, 3, или 5 мас.% и менее 17, 21 или 25 мас.% от общего количества элементарной серы, выводимой из процесса. Рециркуляция свыше нижних границ имеет то преимущество, что обеспечивает эффект уменьшения объема технологического газа, в то время как рециркуляция, которая меньше верхних границ, позволяет избежать ситуации, когда необходимо добавлять дополнительное топливо в реакционную печь Клауса, что приводит к избыточному объему процесса и производственным затратам. В частности, когда источником кислорода в реакционной печи Клауса является воздух, обогащенный кислородом, выгодным является высокое соотношение между рециркулируемой серной кислотой и выводимой элементарной серой, как например, выше 10%.

В другом варианте осуществления серная кислота в рециркулируемом потоке серной кислоты распыляется в указанной реакционной печи Клауса либо с использованием двухпоточных форсунок, приводимых в действие сжатым воздухом, N_2 или паром, либо с использованием гидравлических форсунок, и причем время пребывания в реакционной печи Клауса составляет от 1,5 до 4 с, причем соответствующее преимущество таких форсунок состоит в обеспечении распыления мелких капель, а такого времени пребывания в том, что оно достаточно для полного испарения капель серной кислоты.

В другом варианте осуществления молярное соотношение $\text{H}_2\text{S}:\text{O}_2$ в объединенных потоках, направляемых в реакционную печь Клауса, составляет по меньшей мере 2,5, причем соответствующее преимущество такого исходного сырья с низким содержанием кислорода состоит в обеспечении возможности субстехиометрического частичного превращения H_2S в SO_2 , а из вклада от термической диссоциации H_2SO_4 предоставления оставшегося кислорода для получения желаемого соотношения $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$, составляющего 2,0 в подаваемом газе в конвертере Клауса.

В другом варианте осуществления молярное соотношение $\text{H}_2\text{S}:\text{O}_2$ в объединенных потоках, направляемых в реакционную печь Клауса, с поправкой на другие соединения, потребляющие кислород, в ис-

ходном сырье и с поправкой на продукты неполного окисления в отходящем газе установки Клауса, составляет больше 2,1, 2,2 или 2,5, причем соответствующее преимущество состоит в том, что оставшиеся необходимые атомы кислорода получаются из серной кислоты, так что количество молекулярного кислорода, направляемого в процесс, уменьшается, и, таким образом, по сравнению с полной подачей кислорода из атмосферного воздуха обеспечивается меньшее количество инертного азота с соответствующим уменьшением в расходе технологического газа.

В другом варианте осуществления некоторое количество газа в процессе при необходимости охлаждают и направляют в положение выше по потоку для регулирования температуры процесса, причем соответствующее преимущество состоит в обеспечении возможности активного контроля температуры высоко экзотермических процессов. Охлаждение может не потребоваться, если газ уже имеет более низкую температуру, чем температура в положении выше по потоку.

В другом варианте осуществления один или несколько потоков, направленных в указанную реакционную печь Клауса, предварительно нагревают путем теплообмена с горячим технологическим потоком, причем соответствующее преимущество состоит в минимизации или в избегании необходимости во вспомогательном топливе для достижения желаемой температуры для испарения серной кислоты и конверсии исходного сырья.

В другом варианте осуществления один или несколько потоков, направленных в упомянутое устройство для окисления отходящего газа установки Клауса, предварительно нагревают путем теплообмена с горячим технологическим потоком, причем соответствующее преимущество состоит в минимизации или в избегании необходимости во вспомогательном топливе для достижения желаемой температуры для сгорания и последующего окисления SO_2 .

В другом варианте осуществления указанный материал, каталитически активный в окислении SO_2 до SO_3 , содержит ванадий, причем соответствующее преимущество состоит в том, что такой материал обладает высокой активностью для окисления SO_2 .

В другом варианте осуществления конденсацию серной кислоты в соответствии со стадией (g) проводят в конденсаторе, где охлаждающая среда и газ с высоким содержанием SO_3 разделены с помощью стекла, причем соответствующее преимущество состоит в том, что конденсация серной кислоты проводится в оборудовании, которое устойчиво к воздействию коррозии. Стекло, в частности, может быть боросиликатным стеклом. Стекло может или быть в форме горизонтальных стеклянных трубок, заключающих охлаждающую среду, или вертикальных стеклянных трубок, заключающих газ с высоким содержанием SO_3 и конденсированную серную кислоту. Охлаждающая среда предпочтительно может представлять собой технологический газ, предназначенный для процесса, работающего при повышенной температуре, и, таким образом, извлекающий выгоду из получения предварительно нагретого технологического газа, такой как отходящий газ установки Клауса, направляемый в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса, или окислитель, направляемый в одну или обе печи Клауса или в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса.

В другом варианте осуществления по меньшей мере один из указанных каталитически активных материалов для окисления SO_2 до SO_3 или H_2S до элементарной серы и/или по меньшей мере один продукт, отводимый из одного из указанных каталитически активных материалов, охлаждают путем теплообмена, такого как межслойный теплообмен или каталитический реактор с внутренним охлаждением, причем соответствующее преимущество состоит в обеспечении возможности активного контроля температуры сильно экзотермических процессов посредством межслойного теплообмена или каталитического реактора с внутренним охлаждением, такого как кипящий водяной реактор, имеющий трубчатый или термопластинчатый контур охлаждения.

В другом варианте осуществления количество рециркулируемой серной кислоты выбирают так, чтобы температура в реакционной печи Клауса составляла от 800, 900 или 1000 до 1300°C, 1400 или 1500°C без добавления в реакционную печь Клауса вспомогательного топлива, причем соответствующее преимущество состоит в том, что этот температурный диапазон является достаточным для окисления примесей в исходном сырье при субстехиометрических условиях, в то же время будучи достаточно низким, чтобы избежать чрезмерных затрат на материалы. Количество рециркулируемой серной кислоты можно контролировать либо в регулирующем контуре в зависимости от измеренной температуры, либо по технологической схеме в соответствии с рассчитанным материальным и тепловым балансом.

Другой аспект настоящего изобретения относится к технологической установке, включающей реакционную печь Клауса, устройство для охлаждения газа установки Клауса, секцию конверсии Клауса, устройство для окисления отходящего газа установки Клауса и секцию получения серной кислоты, причем реакционная печь Клауса имеет впускное отверстие и выпускное отверстие, и одну или более распылительных форсунок, предназначенных для добавления рециркулируемого потока концентрированной серной кислоты в реакционную печь Клауса в виде капель, устройство для охлаждения газа установки Клауса имеет впускное отверстие для газа, выпускное отверстие для газа и выпускное отверстие для элементарной серы, секция конверсии Клауса имеет впускное отверстие для газа, выпускное отверстие для газа и выпускное отверстие для элементарной серы, устройство для окисления отходящего газа установ-

ки Клауса имеет впускное отверстие для отходящего газа, впускное отверстие для окислителя для отходящего газа установки Клауса и при необходимости впускное отверстие для дополнительного исходного сырья и выпускное отверстие для технологического газа, а секция получения серной кислоты имеет впускное отверстие для газа, выпускное отверстие для газа и выпускное отверстие для серной кислоты, и причем впускное отверстие реакционной печи Клауса выполнено для приема исходного газа, серной кислоты, топлива и окислителя для реакционной печи Клауса, а выпускное отверстие реакционной печи Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с впускным отверстием устройства для охлаждения газа установки Клауса, причем выпускное отверстие устройства для охлаждения газа установки Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с впускным отверстием секции конверсии Клауса, и причем впускное отверстие для отходящего газа установки Клауса устройства для окисления отходящего газа установки Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с выпускным отверстием указанной секции конверсии Клауса, выпускное отверстие для технологического газа устройства для окисления отходящего газа установки Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с впускным отверстием секции получения серной кислоты, и выпускное отверстие для серной кислоты секции получения серной кислоты сообщается по потоку с впускным отверстием упомянутой реакционной печи Клауса, причем соответствующее преимущество такого способа состоит в избегании нежелательного производства серной кислоты, а также в уменьшении объема технологического газа.

В предпочтительной форме осуществления технологической установки устройство для окисления отходящего газа установки Клауса дополнительно имеет впускное отверстие для топлива.

В предпочтительной форме осуществления технологической установки устройство для окисления отходящего газа установки Клауса дополнительно имеет впускное отверстие и выпускное отверстие для дополнительного исходного сырья.

В другом варианте осуществления упомянутая секция получения серной кислоты включает реактор окисления диоксида серы, имеющий впускное отверстие и выпускное отверстие, и конденсатор серной кислоты, имеющий технологическую сторону, имеющую впускное отверстие для технологического газа, выпускное отверстие для технологического газа и выпускное отверстие для серной кислоты, и сторону охлаждающей среды, имеющую впускное отверстие для охлаждающей среды и выпускное отверстие для охлаждающей среды, и причем конденсатор серной кислоты при необходимости выполнен так, чтобы предварительного нагревать по меньшей мере одно из двух веществ - окислитель для реакционной печи Клауса и окислитель для отходящего газа установки Клауса в результате направления во впускное отверстие со стороны охлаждающей среды конденсатора серной кислоты и в результате выведения из выпускного отверстия со стороны охлаждающей среды этого конденсатора серной кислоты, причем соответствующее преимущество такой технологической установки состоит в том, что она имеет высокую энергоэффективность и высокую эффективность при удалении серы из технологического газа.

В другом варианте осуществления технологическая установка дополнительно содержит по меньшей мере один теплообменник, имеющий горячую сторону теплообменника и холодную сторону теплообменника, выполненный так, что на холодной стороне теплообменника предварительно нагревается одно из указанных веществ - исходный газ, серная кислота и окислитель, перед тем, как направиться в упомянутое устройство для окисления отходящего газа установки Клауса, и так, что горячая сторона теплообменника выполнена для охлаждения горячего технологического потока, причем соответствующее преимущество состоит в повышении энергетической эффективности технологической установки. Теплообменник может быть либо теплообменником типа газ/газ, либо использовать контур циркуляции пара или другую теплообменную среду.

В другом варианте осуществления горячий технологический поток берут из группы, состоящей из потока из выпускного отверстия устройства для окисления отходящего газа установки Клауса, потока из выпускного отверстия реакционной печи Клауса и потока из выпускного отверстия реактора окисления диоксида серы, причем соответствующее преимущество состоит в обеспечении энергоэффективности.

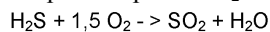
В другом варианте осуществления указанные одна или несколько распылительные форсунки, представляют собой двухпоточные распылительные форсунки или гидравлические распылительные форсунки, причем соответствующее преимущество состоит в том, что капли серной кислоты являются маленькими, и таким образом испаряются быстро и полностью.

В другом варианте осуществления технологическая установка дополнительно включает устройство для восстановления SO_3 , имеющее впускное отверстие и выпускное отверстие, выполненные так, что впускное отверстие устройства для восстановления SO_3 сообщается по потоку с выпускным отверстием реакционной печи Клауса, и что выпускное отверстие устройства для восстановления SO_3 сообщается по потоку с впускным отверстием секции конверсии Клауса, причем соответствующее преимущество состоит в том, что такое устройство эффективно предотвращает направление серной кислоты, SO_3 или O_2 на контактирование с каталитически активным материалом в секции конверсии Клауса. Устройство для восстановления SO_3 предпочтительно может представлять собой каталитически активный материал, содержащий, например, одно или несколько соединений из ванадия (V), марганца (Mn), железа (Fe), кобальта (Co), меди (Cu), цинка (Zn), никеля (Ni), молибдена (Mo), вольфрама (W), сурьмы (Sb), титана (Ti) и висмута (Bi), нанесенных на одно или несколько соединений из алюминия (Al), титана (Ti), кремния

(Si), диатомитовой земли, циркония (Zr), магния (Mg) и кордиерита. Устройство для восстановления SO_3 может быть расположено в отдельном реакторе, отдельном слое реактора или в виде слоя каталитически активного материала поверх материала, каталитически активного в реакции Клауса.

Настоящее изобретение описывает комбинацию процесса Клауса и получения серной кислоты, которая эффективно может производить количество серной кислоты, требуемое технологической установкой, или даже избежать производства серной кислоты и превращать избыток серной кислоты в элементарную серу, которая может транспортироваться на другие объекты.

Для максимальной конверсии до элементарной серы $1/3 \text{ H}_2\text{S}$ необходимо превратить в SO_2 .

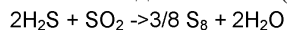


Стехиометрическое соотношение между H_2S и SO_2 контролируется путем регулирования количества кислорода в реакционной печи Клауса. Кислород обычно поставляется атмосферным воздухом, но также может представлять собой воздух, обогащенный O_2 , или даже чистый O_2 .

Добавление кислорода в реакционную печь Клауса также должно учитывать количество NH_3 , CO , H_2 и углеводородов в потоках исходного сырья.

Если температура горения в реакционной печи Клауса составляет менее 1100°C , то, например, конверсия NH_3 может быть неполной. Следствием этого будет исходный газ для конвертера Клауса, имеющий потенциал для образования солей аммиака, таких как $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, которые могут закупоривать конденсатор установки Клауса.

Частично окисленный исходный газ для конвертера Клауса затем превращается в элементарную серу с помощью следующих реакций при температуре обычно выше 200°C , в присутствии каталитически активного материала, такого как активированный оксид алюминия (III) или оксид титана (IV).



Часто 3-4 конвертера Клауса работают последовательно, чтобы увеличить конверсию до максимума, что будет увеличивать стоимость установки Клауса.

Контроль температуры в процессе Клауса важен для обеспечения того, чтобы элементарная сера, образующаяся в каталитическом конвертере, оставалась газообразной, так чтобы она конденсировалась только в требуемом месте процесса. Поскольку реакция Клауса является экзотермической, другое ограничение связано с тем фактом, что поскольку процесс Клауса является экзотермическим, то выгодно работать при низких температурах.

Альтернативой вышеупомянутому процессу является так называемый процесс Клауса ниже точки росы, при котором материал каталитически активно работает при температурах, когда элементарная сера не находится в газовой фазе. Такой процесс Клауса ниже точки росы будет требовать соответствующей схемы для выведения конденсированной серы, например с помощью колебания температуры и продувки от элементарной серы инертным газом.

Даже с 3-4 конвертерами/конденсаторами/подогревателями Клауса, работающими последовательно, невозможно достичь извлечения серы более чем на $\sim 98\%$, что недостаточно для соответствия большинству законодательств по охране окружающей среды. Поэтому установка Клауса обычно оснащается так называемым технологическим решением для отходящего газа установки Клауса, где вышеупомянутый процесс ниже точки росы является примером. Существуют многочисленные способы для работы с отходящим газом, имеющие различные особенности. Для достижения очень высокой эффективности удаления эти агрегаты для отходящего газа установки Клауса усложняются и приближаются к такой же стоимости, что и сама установка Клауса.

Полученная элементарная сера, как правило, не имеет непосредственного использования на предприятиях, производящих поток отходов, содержащих H_2S , но элементарную серу легко транспортировать в другие места и хранить в течение длительных периодов времени.

Общепринятой альтернативой процессу Клауса является превращение H_2S в серную кислоту, например, с помощью так называемого процесса получения серной кислоты "мокрым катализом" (процесса WSA[®]). Полученная серная кислота может быть использована в других химических процессах на предприятии. Процесс WSA[®] также может представлять собой очистку отходящих газов установки процесса Клауса. Аналогичный сухой способ получения серной кислоты также может найти применение в этой связи.

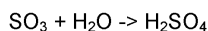
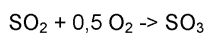
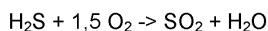
Процессы получения серной кислоты окисляют H_2S до SO_2 , а SO_2 до SO_3 , а затем присоединяют воду к SO_3 с получением серной кислоты, либо путем реакции с водой в газовой фазе в так называемом процессе получения серной кислоты "мокрым катализом" (процессе WSA[®]), либо путем абсорбции в концентрированной серной кислоте в так называемом контактном способе или сухом способе. Температура реакции во время окисления SO_2 до SO_3 будет находиться в диапазоне $400-500^\circ\text{C}$, в присутствии каталитически активного материала, обычно содержащего ванадий. Как правило, процессы получения серной кислоты "мокрым катализом" дают серную кислоту, имеющую концентрацию в диапазоне 92-98%, тогда как сухие способы получения серной кислоты также могут давать серную кислоту, имеющую концентрацию, превышающую 98%.

Кроме того, также может быть привлекательным собирать пар высокого давления в диапазоне от 30

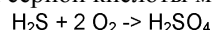
до 80 бар изб. из сильно экзотермических процессов получения серной кислоты, тогда как процесс Клауса будет давать только пар с более низким давлением и в значительно меньших количествах.

Производство больших количеств серной кислоты, однако, может быть менее привлекательным, даже если серная кислота продается в коммерческих целях, поскольку транспортировка серной кислоты является сложной и регламентированной.

Реакции, происходящие в процессе получения серной кислоты (сухим способом и мокрым катализом), представляют собой

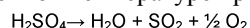


Суммарная реакция процесса получения серной кислоты может быть описана в соответствии с



Процесс WSA[®] в виде обычного технического решения для отходящих газов установки Клауса обеспечивает решение, которое соответствует экологическим нормам, при более низких как капитальных, так и эксплуатационных затратах, чем альтернативы. До сих пор единственным недостатком процесса WSA[®] был продукт в виде серной кислоты, что не всегда желательно. С помощью нового изобретения интегрированный процесс Клауса + WSA[®] устранил этот недостаток и в то же время уменьшит размер установки как процесса Клауса, так и процесса WSA[®].

Теперь стало понятно, что объединение процесса Клауса и процесса получения серной кислоты также может быть осуществлено путем рециркуляции всей или по существу всей произведенной серной кислоты в реакционную печь Клауса. Сжигание серной кислоты известно из регенерации отработанной серной кислоты на установке получения серной кислоты "мокрым катализом", но не практиковалось в реакционной печи Клауса, то есть в камере сгорания процесса Клауса. В результате сжигания/разложения серной кислоты при повышенной температуре происходит следующая реакция:



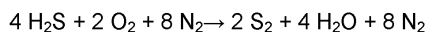
Серная кислота не будет разлагаться до того, как испарится и нагреется до > 600°C. Чтобы обеспечить достаточное время для испарения капель, рекомендуется проектировать камеру сгорания с временем пребывания по меньшей мере 2 с, тогда как обычные реакционные печи Клауса с реакциями только в газовой фазе обычно спроектированы для времени пребывания 1 с.

Распыляющей средой предпочтительно является сжатый воздух, так как кислород также будет подаваться в технологический газ. Альтернативой являются форсунки, работающие под давлением, или гидравлические форсунки.

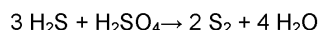
Если вся серная кислота, произведенная в процессе получения серной кислоты ниже по потоку относительно процесса Клауса, направляется в реакционную печь Клауса, то возможно проводить процесс Клауса, в котором снижение выбросов H₂S использует очень высокую эффективность удаления, а также термическую эффективность установки получения серной кислоты, но в котором продуктом является сера, которая проста в обращении и транспортировке.

Кроме того, при рециркуляции серной кислоты в результате разложения H₂SO₄ выделяется O₂, так что количество добавляемого окислителя для сгорания будет уменьшаться, что, если окислитель представляет собой атмосферный воздух, обладает преимуществом в виде значительного уменьшения объема процесса, поскольку атмосферный воздух содержит почти 80% инертного N₂, то есть 4 объема N₂ на один объем O₂.

Суммарная реакция Клауса, основанная на воздухе в качестве носителя O₂ для реакционной печи Клауса, представляет собой



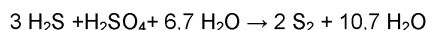
Аналогично суммарная реакция Клауса, основанная на H₂SO₄ в качестве носителя кислорода для реакционной печи Клауса, представляет собой



Если сравнить эти две реакции, очевидно, что H₂SO₄ является превосходным носителем O₂ и обладает (теоретическим) потенциалом снижения объемного расхода отходящего газа установки Клауса на 67% по сравнению с атмосферным воздухом.

Приведенная выше реакция основана на 100 мас.% H₂SO₄, которую по практическим соображениям невозможно получить при производстве серной кислоты из отходящего газа установки Клауса, который характеризуется очень высокой концентрацией H₂O (20-35 об.%). H₂SO₄ является гигроскопичной и будет поглощать воду из газовой фазы. Как следствие, на установке получения серной кислоты для отходящего газа установки Клауса может быть получена слабая, например 45 мас.%, H₂SO₄, 45 мас.% H₂SO₄

соответствует молярному соотношению $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$, составляющему 1:6,7, так как оставшиеся 55 мас.% составляет H_2O , и, таким образом, реакция с H_2SO_4 в качестве носителя кислорода превращается в следующую:



Можно определить α , соотношение инертного технологического газа и элементарной серы, как:

$$\alpha = \frac{\text{число моль инертного технологического газа}}{\text{число моль } \text{S}_2}$$

Для суммарной реакции Клауса, с использованием атмосферного воздуха в качестве носителя кислорода, α составляет 6, а с использованием 100 мас.% H_2SO_4 в качестве носителя кислорода значение α составляет 2, то есть значительно меньше инертного технологического газа (в первую очередь, N_2 и H_2O) образуется при использовании H_2SO_4 в качестве носителя кислорода.

При использовании 45 мас.% H_2SO_4 , добавленной на термической стадии установки Клауса, значение α становится равным 5,35 - значению, близкому к использованию атмосферного воздуха.

В процессе WSA[®] концентрации серной кислоты > 90 мас.% H_2SO_4 легко можно получить без специально выделенной колонны для концентрирования серной кислоты, даже при высоких концентрациях H_2O , которые обнаружены в отходящем газе установки Клауса. При 95 мас.% H_2SO_4 значение α становится равным 2,15, то есть, близким к теоретическому минимуму и намного лучше, чем для 45 мас.% H_2SO_4 .

Другим важным аспектом добавления серной кислоты на термическую стадию установки Клауса является энергетический баланс, так как на термической стадии требуется минимальная температура примерно 900-1000°C, чтобы обеспечить разрушение примесей, таких как CH_4 , в подаваемом газе. Суммарная реакция Клауса с использованием атмосферного воздуха в качестве источника кислорода является экзотермической и, таким образом, способствует достижению высокой рабочей температуры. Серная кислота, однако, требует энергии для испарения H_2SO_4 и H_2O , и сама реакция Клауса является эндотермической, то есть, эффективно охлаждающей термическую стадию. Помимо разбавления технологического газа установки Клауса, дополнительная вода в серной кислоте также дополнительно охлаждает термическую стадию и таким образом ограничивает количество серной кислоты, которое может быть добавлено. В качестве альтернативы, для подачи термической энергии в систему должен быть добавлен топливный газ, увеличивающий расход технологического газа в установке Клауса и стоимость эксплуатации.

Предпочтительный рециркулирующий поток H_2SO_4 определяется количеством серы, подаваемой в расположенную ниже по потоку установку окисления отходящего газа установки Клауса, то есть, суммой серы в отходящем газе и других потоках исходного сырья для WSA, и извлечением серы в установке WSA. Поскольку извлечение серы в установке WSA обычно будет составлять выше 90%, большая часть серы в исходном сырье будет возвращаться в цикл в печь Клауса.

Увеличенный поток H_2SO_4 в реакционную печь Клауса будет уменьшать потребность в воздухе для сжигания и, следовательно, выход потока технологического газа из реакционной печи Клауса до момента, когда необходимо дополнительное топливо для поддержания требуемой температуры в реакционной печи.

Следовательно, оптимальное извлечение серы на установке Клауса, суммарное количество серы в отходящем газе и газе в байпасной линии в WSA, имеет место, когда температура в реакционной печи Клауса может поддерживаться в предпочтительном диапазоне между 800 и 1400°C без необходимости подводить тепло с помощью топливного газа или принимать меры для охлаждения реакционной печи.

Также может быть выгодным некоторое количество исходного газа пропускать по байпасной линии в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса, поскольку исходный газ имеет высокую теплотворную способность, которая может использоваться в устройстве для окисления отходящего газа установки Клауса, и, таким образом, уменьшать потребность в добавлении вспомогательного топлива. Это может быть еще более выгодным, если существуют два источника исходного газа, как например, один исходный газ, не содержащий NH_3 , и другой исходный газ, содержащий NH_3 , так как субстехиометрические условия в реакционной печи Клауса препятствуют полному окислению NH_3 . Так называемые газы из отпарной колонны кислой воды (SWS) являются примером такого исходного газа, содержащего NH_3 .

В процессах Клауса для обработки газа SWS решающее значение имеет полное разложение NH_3 в реакционной печи Клауса, в противном случае будут образовываться соли аммиака, такие как $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, и закупоривать конечный конденсатор серы. Специальные (двухступенчатые) горелки высокой интенсивности способны достигать высоких температур, необходимых для термического разрушения NH_3 , но требуют точного контроля кислорода в двух отдельных потоках.

Тем не менее, хорошо известно, что на установке получения серной кислоты газ SWS обрабатывают, так как полное окисление NH_3 до N_2 и NO достигается с избытком кислорода. Следовательно, может быть желательным сконфигурировать интегрированный процесс Клауса + получения серной кислоты с двумя камерами сгорания для направления первого исходного сырья, содержащего H_2S и небольшое ко-

личество NH_3 или вообще без него, в реакционную печь Клауса, в то же время направляя газ, содержащий NH_3 , такой как газ SWS, в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса. В такой конфигурации может быть желательно спроектировать установку для получения серной кислоты так, чтобы включить секцию для селективного каталитического восстановления (SCR) NO_x .

Интегрированный процесс в соответствии с настоящим раскрытием может также выиграть от использования в реакционной печи Клауса воздуха, обогащенного кислородом, или, по существу, чистого кислорода. Использование воздуха, обогащенного кислородом, обладает преимуществом уменьшения количества инертного азота в технологическом газе и, таким образом, уменьшения объема технологического газа и, следовательно, уменьшения размера установки. Отсутствие разбавления азотом также приводит к увеличению температуры сгорания, что может быть выгодно, если присутствуют примеси, которые нуждаются в полной конверсии, особенно потому, что количество кислорода в реакционной печи Клауса является субстехиометрическим. Поскольку катализатор Клауса является чувствительным к присутствию примесей, таких как легкие углеводороды, часто может быть выгодно эксплуатировать реакционную печь Клауса с воздухом, обогащенным кислородом, для достижения повышенной температуры для полного окисления примесей. Это также имеет дополнительное преимущество, заключающееся в создании возможности начальной гомогенной некаталитической конверсии Клауса, которая может иметь место при температурах выше 900°C .

Однако с точки зрения термической эффективности высокая температура сгорания может быть ограничена выбором конструкционных материалов в реакционной печи Клауса и находящемся ниже по потоку котле-утилизаторе. Для исходных газов с высокой концентрацией H_2S обогащение кислородом может повысить температуру технологического газа выше проектных температур для материалов. Однако комбинация с рециркуляцией H_2SO_4 (которая охлаждает технологический газ за счет испарения и разложения кислоты) сделает возможным использование обогащенного O_2 в такой технологической схеме.

Устройство для окисления отходящих газов Клауса, как правило, будет работать с атмосферным воздухом, и, кроме того, также может быть полезно направлять газы с низкой концентрацией соединений серы в это устройство для окисления отходящего газа установки Клауса, так как полное сгорание соединений серы выделяет значительно больше энергии, чем частичное окисление, происходящее в реакционной печи Клауса.

Как следствие, может быть выгодным направлять исходные газы, содержащие высокие концентрации H_2S , в установку Клауса, в то же время пропуская по байпасной линии менее концентрированные исходные газы, а также исходные газы, содержащие NH_3 , в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса.

Если устройство для окисления отходящего газа установки Клауса получает только отходящий газ установки Клауса, содержащий лишь ограниченное количество H_2S , то теплотворная способность является слишком низкой для поддержания стабильного сгорания. В этой ситуации требуется добавление вспомогательного топлива. Этим вспомогательным топливом может быть либо H_2S , газ SWS, либо углеводородное исходное сырье, но предпочтительно используется некоторое количество существующего исходного газа для интегрированной установки Клауса и получения серной кислоты.

Интеграция между процессом Клауса и процессом получения серной кислоты обеспечивает преимущества объединения. Они включают возможность уменьшить объемный поток в процессе Клауса, обеспечивая окислитель в форме серной кислоты, которая может заменить атмосферный воздух. Кроме того, использование исходного газа может быть оптимизировано так, чтобы исходные газы, содержащие топливо, вносящие значительный вклад в производство серы, могут быть направлены в процесс Клауса, в то время как исходные газы, вносящие вклад в виде термической энергии и не вступающих в реакцию продуктов, таких как CO_2 , могут быть направлены на процесс получения серной кислоты. Если процесс предназначен для рециркуляции слишком большого количества серной кислоты, может потребоваться дополнительное топливо для обеспечения тепла, необходимого для испарения и диссоциации серной кислоты. Размер установки может даже выиграть от увеличенного количества рециркулируемой кислоты, поскольку размер установки WSA[®] не увеличивается значительно вместе с количеством произведенной кислоты, в то время как размер установки Клауса и установки WSA[®] уменьшается с уменьшением расхода инертного газа.

Интеграция этих двух процессов также обеспечивает способ, в котором эксплуатация процесса Клауса осуществляется с низкой конверсией, такой как 90 или 95%, поскольку по сравнению с добавлением дополнительной ступени конвертера Клауса может быть дешевле проводить дополнительную конверсию в процессе получения серной кислоты.

В дополнение к процессу WSA[®], серная кислота может также производиться в других процессах для снижения выбросов серы. Первым примером является процесс SNOX, в котором селективное каталитическое восстановление NO_x интегрировано с WSA[®], причем эта технологическая схема особенно благоприятна для отходящих газов с содержанием SO_2 менее 1 об. %.

Стандартная схема установки Клауса требует > 50 об. % H_2S в подаваемом газе (исключая газ окислителя), чтобы быть термически самодостаточной в реакционной печи Клауса. При более низких кон-

центрациях H_2S требуется предварительный нагрев подаваемого газа и так называемая конфигурация с разделенным потоком. Установки Клауса, обрабатывающие исходные газы, содержащие < 10-20 об.% H_2S , встречаются редко. Процессы получения серной кислоты, с другой стороны, очень эффективно обрабатывают эти так называемые бедные H_2S газы, давая концентрированную серную кислоту. Продукт в виде серной кислоты будет высококонцентрированным по содержанию серы и кислорода.

Комбинация установки получения серной кислоты для обработки газа с низким содержанием H_2S (и/или других соединений серы) в сочетании с установкой Клауса, обрабатывающей газ с высоким содержанием H_2S и принимающей кислоту из установки получения серной кислоты, будет полезной компоновкой, поскольку потоки исходного сырья, как в установку Клауса, так и в установку получения серной кислоты являются оптимальными с точки зрения эффективности конверсии, термической эффективности и размера/стоимости установки.

Взаимодействие между процессом Клауса и процессами получения серной кислоты также может быть использовано для оптимизации обработки исходного сырья. Процессы получения серной кислоты и, в частности, процесс WSA[®], имеют то преимущество, что они хорошо подходят для загрязненного исходного сырья, включая газы SWS, содержащие аммиак, как обсуждалось выше, "грязную серу", содержащую органические примеси и умеренные количества неорганических примесей, разбавленные потоки H_2S , SO_2 и других соединений серы, включая дымовые газы из горелок и газ из флюидокаталитического крекинга (FCC). Аналогичным образом, газы с высоким содержанием H_2S , включая отходящие газы из процессов CS_2 , которые необходимо разбавлять перед обработкой на установке WSA[®], вместо этого могут быть сразу направлены в процесс Клауса. Также другие технологические потоки с высоким содержанием серы, например, отходящие потоки из газификации угля или из очистки природного газа, могут быть направлены на одну или обе стадии интегрированного процесса Клауса/WSA[®].

Фигуры

Фиг. 1 показывает интегрированный процесс Клауса + получения серной кислоты с одной камерой сгорания.

Фиг. 2 показывает последовательный процесс Клауса + получения серной кислоты согласно предшествующему уровню техники.

Фиг. 3 показывает интегрированный процесс Клауса + получения серной кислоты со сжиганием серной кислоты в реакционной печи Клауса согласно настоящему раскрытию.

На фиг. 1 показан интегрированный процесс Клауса + получения серной кислоты с одной камерой сгорания. Исходный газ 2 с высоким содержанием H_2S объединяют с газом с высоким содержанием SO_2 36 и направляют в качестве подаваемого газа установки Клауса 4 в реактор 8, который, особенно если газ с высоким содержанием SO_2 36 содержит O_2 , может содержать имеющийся при необходимости материал, каталитически активный в окислении H_2S , для превращения O_2 и H_2S в SO_2 и H_2O (10) с образованием подаваемого газа установки Клауса, не содержащего O_2 . Не содержащий O_2 подаваемый газ установки Клауса направляют на контактирование с каталитически активным в процессе Клауса материалом 12 (то есть, катализатором Клауса) в том же самом или в другом реакторе с получением продукта процесса Клауса 14. Продукт процесса Клауса 14 направляют в установку конденсации серы 16 с получением конденсированной серы 18 и влажного отходящего газа установки Клауса 20. Влажный отходящий газ установки Клауса 20 при необходимости может дополнительно подвергаться реакции в присутствии дополнительного материала, каталитически активного в процессе Клауса, с последующей дополнительной конденсацией серы на от одной до четырех дополнительных стадиях процесса Клауса (здесь не показаны), чтобы получить конечный влажный отходящий газ установки Клауса. Водная фаза 24 при необходимости может быть отделена от влажного отходящего газа установки Клауса 20 в сепараторе 22 с получением высушенного отходящего газа установки Клауса 26. Количество высушенного отходящего газа установки Клауса, содержащего H_2S , 28, при необходимости вместе с некоторым количеством серной кислоты 60, направляют в камеру сгорания 32, получая технологический газ с высоким содержанием SO_2 34, который разделяют на рециркулируемый технологический газ, содержащий SO_2 , 36 и исходный газ для конвертера SO_2 38. Некоторое количество высушенного отходящего газа установки Клауса, содержащего H_2S , 26 может быть направлено в качестве рециркулируемого высушенного отходящего газа установки Клауса 30 для подавления повышения температуры в реакторах путем разбавления экзотермической реакционной смеси. Исходный газ для конвертера SO_2 38 направляют в конвертер SO_2 40, содержащий один или несколько пластов или слоев каталитически активного материала 42, 44, 46, при необходимости с межслойным охлаждением, из которого выводят газ 48 с высоким содержанием SO_3 . Поскольку этот газ с высоким содержанием SO_3 содержит воду, то SO_3 может присоединять воду с образованием H_2SO_4 . H_2SO_4 конденсируется в виде концентрированной серной кислоты 52 в конденсаторе серной кислоты 50. Если количество воды недостаточно для полной гидратации SO_3 , то может быть предпочтительным добавление пара в месте, находящемся выше по потоку. Из конденсатора серной кислоты 50 по существу чистый газ 62 может выводиться и направляться в ряд дымовых труб 64. Если образуется избыток серной кислоты, то некоторое количество 56 может быть направлено в камеру сгорания 32 для разложения на SO_2 , O_2 и H_2O и направлено по линии 36 на катализатор реакции Клауса 12 для образова-

ния элементарной серы, в то время как, если серная кислота требуется в соседнем процессе, то вся серная кислота может выводиться по линии 54. Система охлаждения кислоты (не показана) расположена между выпускным отверстием конденсатора серной кислоты и разделением на два потока кислоты 54 и 56.

В вариации способа конверсию и конденсацию серной кислоты можно проводить в две стадии, где оставшийся SO_2 окисляют, присоединяют воду и конденсируют, причем соответствующее преимущество состоит в обеспечении повышенного удаления серы.

В другой вариации подаваемый газ для конвертера SO_2 38 может быть высушен, так что газ с высоким содержанием SO_3 48 будет содержать мало воды или вообще не будет ее содержать. В этом случае конденсатор серной кислоты 50 может быть заменен поглотителем, в котором SO_3 может быть абсорбирован в серную кислоту для получения концентрированной серной кислоты с помощью сухого способа получения серной кислоты.

В другом варианте некоторое количество элементарной серы также может быть перемещено в камеру сгорания 32, что будет иметь эффект подачи SO_2 в процесс получения серной кислоты без введения воды, что может быть полезным, если желательно увеличить концентрацию SO_3 , что может быть полезным в сухом способе получения серной кислоты.

В другом варианте некоторое количество исходного газа 2 с высоким содержанием H_2S также можно разделить на количество, направленное в реактор процесса Клауса 8, и количество, направленное в камеру сгорания 32, для окисления.

В другом варианте некоторое количество топливного газа направляется в камеру сгорания 32, чтобы иметь возможность поддерживать стабильное пламя и достаточно высокую температуру для полного окисления восстановленных соединений, таких как H_2S , CO , H_2 , COS , присутствующих в конечном отходящем газе установки Клауса 26.

На фиг. 2 показан процесс получения серы и серной кислоты в соответствии с предшествующим уровнем техники. В данном случае исходный газ 2 с высоким содержанием H_2S направляют в процесс Клауса, из которого отходящий газ установки Клауса 26 направляют в процесс получения серной кислоты. Исходный газ 2 с высоким содержанием H_2S направляют в реакционную печь Клауса 66, превращая некоторое количество H_2S в SO_2 , чтобы сформировать подаваемый газ для конвертера Клауса 4, имеющий соотношение между H_2S и SO_2 , близкое к 2:1. Этот газ для конвертера Клауса 4 направляют в конвертер 8, содержащий материал, каталитически активный в реакции Клауса, 12 для получения продукта процесса Клауса 14. Продукт процесса Клауса 14 направляют в установку конденсации серы 16, получая конденсированную серу 18 и отходящий газ установки Клауса 20. Влажный отходящий газ установки Клауса 20, как правило, дополнительно подвергают взаимодействию в присутствии дополнительного материала, каталитически активного в реакции Клауса, с последующей дополнительной конденсацией серы на от одной до четырех дополнительных стадиях процесса Клауса (здесь не показаны), чтобы получить конечный влажный отходящий газ установки Клауса. Водная фаза 24 при необходимости может быть отделена от влажного отходящего газа установки Клауса 20 в сепараторе 22 с получением высушенного отходящего газа установки Клауса 26, который направляют в камеру сгорания 32, получая подаваемый газ для конвертера SO_2 34. Исходный газ для конвертера SO_2 34 направляют в конвертер SO_2 40, содержащий один или несколько слоев (пластов) каталитически активного материала 42, 44, 46, при необходимости с межслойным охлаждением, из которого отводят газ 48 с высоким содержанием SO_3 . Поскольку этот газ с высоким содержанием SO_3 содержит воду, то этот SO_3 может присоединять воду с образованием H_2SO_4 . H_2SO_4 конденсируют в виде концентрированной серной кислоты 52 в конденсаторе серной кислоты 50. Из конденсатора серной кислоты 50 по существу чистый газ 62 может отводиться и направляться в ряд дымовых труб 64.

Чтобы поддерживать стабильное пламя и достаточно высокую температуру для полного окисления H_2S , CO , CS_2 , COS и H_2 , в камеру сгорания 32 может быть направлен топливный газ. Кислород также подают, как правило, посредством воздуха, чтобы обеспечивать кислород как для реакций горения в камере сгорания 32, но также и как кислород, необходимый для окисления SO_2 в конвертере SO_2 . Чтобы уменьшить потребление топлива, кислород для окисления SO_2 может быть добавлен между выпускным отверстием камеры сгорания 32 и впускным отверстием конвертера SO_2 40.

На фиг. 3 показан интегрированный процесс Клауса + получения серной кислоты со сжиганием серной кислоты в реакционной печи Клауса 66 согласно настоящему раскрытию. Исходный газ 2 с высоким содержанием H_2S , серную кислоту 52, газ с высоким содержанием кислорода 72, при необходимости газ, содержащий топливо, 68 и при необходимости второй исходный газ 70 с высоким содержанием H_2S и NH_3 направляют в реакционную печь Клауса 66, а продукт сгорания в качестве не содержащего O_2 подаваемого газа для конвертера Клауса 4 направляют в конвертер 8. Между выпускным отверстием реакционной печи Клауса 66 и впускным отверстием конвертера Клауса 8 обычно устанавливают котел-утилизатор (не показан), чтобы снизить температуру до оптимальной рабочей температуры для катализатора Клауса, при необходимости также с удалением элементарной серы, образовавшейся в реакционной печи Клауса 66. Не содержащий O_2 подаваемый газ для конвертера Клауса 4 направляют на контактирование с каталитически активным в реакции Клауса материалом 12, получая продукт процесса Клауса 14. Продукт процесса Клауса 14 направляют на установку конденсации серы 16, получая конденсированную

серу 18 и отходящий газ установки Клауса 20.

Отходящий газ установки Клауса 20 при необходимости может дополнительно подвергаться реакции в присутствии дополнительного материала, каталитически активного в процессе Клауса, с последующей дополнительной конденсацией серы на от одной до четырех дополнительных стадиях процесса Клауса (здесь не показаны) для получения конечного отходящего газа установки Клауса. Некоторое количество конечного отходящего газа установки Клауса, содержащего H_2S , 20 направляют в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса 32, получая подаваемый газ для конвертера SO_2 34. Чтобы обеспечить окисление соединений в отходящем газе установки Клауса, в камеру сгорания 32 направляют газ 72 с высоким содержанием O_2 .

Подаваемый газ для конвертера SO_2 обычно охлаждают в котле-утилизаторе (не показан), чтобы обеспечить оптимальную температуру для первого слоя катализатора 42 в конвертере SO_2 40. Подаваемый газ для конвертера SO_2 34 направляют в конвертер SO_2 40, содержащий один или несколько слоев/пластов каталитически активного материала 42, 44, 46, при необходимости с межслойным охлаждением, из которого отводят газ с высоким содержанием SO_3 48. Поскольку этот газ с высоким содержанием SO_3 содержит воду, то SO_3 может присоединять воду с образованием H_2SO_4 . H_2SO_4 конденсируется в виде концентрированной серной кислоты 52 в конденсаторе серной кислоты 50. Если количество воды недостаточно для полной гидратации SO_3 , то может быть предпочтительным добавление пара в месте, находящемся выше по потоку относительно конденсатора серной кислоты 50. Из конденсатора серной кислоты 50, по существу, чистый газ 62 может отводиться и направляться в ряд дымовых труб 64. Обычно всю серную кислоту 52 подвергают рециркуляции в реакционную печь Клауса 66, но при необходимости некоторое количество серной кислоты можно отводить для других технологических целей.

В другом варианте осуществления конверсия и конденсация серной кислоты могут быть выполнены в две стадии, где оставшийся SO_2 из первой стадии дополнительно окисляют, присоединяют воду и конденсируют, причем соответствующее преимущество состоит в обеспечении повышенного удаления серы.

В другом варианте осуществления дополнительная конверсия SO_2 может быть достигнута путем помещения установки очистки отходящего газа ниже по потоку относительно процесса получения серной кислоты. Существуют многочисленные технические решения для этих отходящих газов, где щелочные скрубберы, при необходимости в сочетании с фильтрами для очистки от взвесей, являются наиболее распространенным типом. Скрубберы, использующие H_2O_2 или NH_3 , являются предпочтительными, поскольку выходящие потоки из этих скрубберов представляют собой H_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ соответственно, оба из которых могут быть возвращены в цикл в реакционную печь Клауса для термической деструкции, то есть, устраняя поток отходов.

В другом варианте осуществления подаваемый газ для конвертера SO_2 34 может быть высушен так, что газ с высоким содержанием SO_3 48 будет содержать мало воды или вообще не будет ее содержать. В этом случае конденсатор серной кислоты 50 может быть заменен абсорбером, в котором SO_3 может быть абсорбирован в серную кислоту для получения концентрированной серной кислоты с помощью сухого процесса получения серной кислоты.

В другом варианте осуществления некоторое количество элементарной серы также может быть перемещено в камеру сгорания 32, что будет иметь эффект получения SO_2 для процесса получения серной кислоты без введения воды, что может быть полезно, если желательно увеличить концентрацию SO_3 , что может быть полезным в сухом способе получения серной кислоты.

В другом варианте осуществления некоторое количество топливного газа 68 направляют в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса 32, чтобы обеспечить достаточно высокую температуру для полного окисления всех восстановленных соединений в отходящем газе установки Клауса 20.

В другом варианте осуществления некоторое количество подаваемого газа 2 с высоким содержанием H_2S также можно разделить на количество, направленное в камеру сгорания процесса Клауса (то есть, реакционную печь Клауса) 66, и количество, направленное в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса 32. Это снизит потребность в добавлении топливного газа в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса 32.

В другом варианте осуществления всё количество второго исходного сырья, содержащего NH_3 и H_2S , 70 направляют в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса 32, устраняя риск образования соли NH_3 в установках конденсации серы (то есть, конденсаторах Клауса) 16. В этом варианте осуществления будет установлена система для восстановления NO^x 33, расположенная между выпускным отверстием устройства для окисления отходящего газа установки Клауса 32 и впускным отверстием конвертера SO_2 40. Как правило, будет использоваться так называемый каталитический реактор SCR (селективной каталитической реакции), требующий добавления NH_3 для протекания этой реакции SCR. Добавление NH_3 может происходить из внешнего источника или может представлять собой небольшой поток второго исходного сырья, содержащего NH_3 и H_2S , 70, который тогда пускают по байпасной линии в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса.

В другом варианте осуществления может быть установлен каталитический реактор 35 для окисления оставшихся примесей, таких как углеводороды, CO , COS , CS_2 , S и H_2S .

В другом варианте осуществления часть отходящего газа установки Клауса 20 пускают в обход

устройства для окисления отходящего газа установки Клауса 32 и объединяют с горячим отходящим газом 34 из устройства для окисления отходящего газа установки Клауса в точке смешивания газа сразу ниже по потоку относительно этого устройства для окисления отходящего газа установки Клауса. Это уменьшает количество топливного газа 68, необходимое для устройства для окисления отходящего газа установки Клауса, чтобы поддерживать достаточно высокую температуру. Объединенный отходящий газ устройства для окисления отходящего газа установки Клауса и пропущенный по байпасной линии отходящий газ установки Клауса должен иметь температуру смешанного газа, превышающую 400°C, чтобы обеспечить гомогенное (то есть, в газовой фазе) окисление H_2S . Для обеспечения полного окисления «сложных» соединений, таких как COS и CO, между местом смешивания газов и впускным отверстием в конвертер SO_2 40 может быть установлен имеющийся при необходимости катализатор окисления 35. Чтобы обеспечить оптимальный контроль температуры катализатора окисления, между местом смешивания газов и впускным отверстием в катализатор окисления может быть установлен котел-утилизатор или любой другой теплообменник. Катализатор окисления обычно содержит благородный металл, такой как платина (Pt) или палладий (Pd).

В другом варианте осуществления газ, содержащий кислород, 72 может представлять собой чистый кислород или атмосферный воздух, обогащенный кислородом, так что он содержит менее 50, 20, 10 или даже 1% $N_2 + Ar$.

Примеры 1 -3.

Были исследованы три примера путем моделирования процесса для типичного исходного сырья процесса Клауса, которое включает углеводороды, без непосредственного отношения к настоящему изобретению.

Исходный газ (2) представляет собой газ с высоким содержанием H_2S с нефтеперерабатывающего завода и имеет следующий состав:

Расход исходного газа	:	1593 nm^3/h
Концентрация H_2S	:	91,6 % объемн.
Концентрация H_2O	:	3,7 % объемн.
Концентрация H_2	:	1,9 % объемн.
Концентрация CO_2	:	2,8 % объемн.

Пример 1 относится к процессу, как показано на фиг. 1, в котором желательно конвертировать 70% H_2S в элементарную серу, а оставшиеся 30% в серную кислоту. Этот пример потребует только одну камеру сгорания, и объем газа, обработанного в секции Клауса, составит 67% от объема газа, обработанного в секции получения серной кислоты.

Пример 2 относится к процессу, как показано на фиг. 1, в котором желательно конвертировать 100% H_2S в элементарную серу путем рециркуляции всей произведенной серной кислоты. Этот пример также потребует только одну камеру сгорания. Поскольку должно образовываться больше серы, потоки вокруг секции катализатора и конденсатора Клауса были увеличены, тогда как поток в процесс получения серной кислоты немного уменьшился.

Пример 3 относится к способу согласно предшествующему уровню техники, как показано на фиг. 2, в котором желательно конвертировать 70% H_2S в элементарную серу, а оставшиеся 30% в серную кислоту. Такой процесс может быть выполнен с помощью одной стадии процесса Клауса, но потребуется реакционная печь Клауса, а также устройство для окисления отходящего газа установки Клауса. По сравнению с примером 1 поток технологического газа через однопроводный процесс ниже в секции Клауса и является аналогичным в секции получения серной кислоты. Стоимость более крупного реактора Клауса и конденсатора серы мала по сравнению со стоимостью реакционной печи Клауса и котла-утилизатора, как в предшествующем уровне техники.

Из приведенных выше примеров ясно, что интеграция процесса Клауса и процесса WSA[®] дает возможность значительно сэкономить на затратах на оборудование. Эта интеграция может избежать необходимости в камере сгорания, и, кроме того, число стадий процесса Клауса также может быть уменьшено.

Примеры 4-7.

Четыре других примера были проанализированы для способа, показанного на фиг. 3, в сравнении со способом из предшествующего уровня техники, как показано на фиг. 2.

Эти примеры основаны на следующих исходных газах:

Исходный газ с высоким содержанием H_2S (поток 2 на фиг. 2 и 3):

Общий расход газа	:	8190 nm^3/h
Концентрация H_2S	:	94 % объемн.
Концентрация H_2O	:	6 % объемн.

Газ с высоким содержанием H_2S типичен для нефтеперерабатывающих заводов и также будет со-

держат различные количества легких углеводородов.

Исходный газ с высоким содержанием H_2S и NH_3 (поток 70 на фиг. 2 и 3):

Общий расход газа	:	3669 $\text{нм}^3/\text{ч}$
Концентрация H_2S	:	28 % объемн.
Концентрация NH_3	:	45 % объемн.
Концентрация H_2O	:	27 % объемн.

Эти потоки, содержащие H_2S и NH_3 , обычно являются отходящими газами из так называемых стриппинг-колонн кислой воды и определяются как газы SWS. Они также могут содержать различные количества легких углеводородов.

Топливный газ представляет собой смесь легких углеводородов (в основном CH_4) с более низкой теплотворной способностью, составляющей 12 200 ккал/ нм^3 .

Подаваемые потоки, воздух для горения и отходящий газ установки Клауса предварительно подогревают, насколько это возможно, за счет использования тепла, выделяющегося в комбинированных процессах Клауса + получения серной кислоты.

В этих примерах процесс Клауса работает с извлечением серы из исходного сырья на 94-95%, то есть, это может быть хорошо работающая установка Клауса, имеющая только 2 каталитические стадии.

Пример 4. Последовательный процесс Клауса + получения серной кислоты согласно предшествующему уровню техники

В примере 4 все подаваемые потоки обрабатываются в процессе Клауса с получением потока 11,7 т/ч элементарной серы и отходящего газа установки Клауса, содержащего ~5% от S в подаваемых газах. В устройстве для окисления отходящего газа установки Клауса соединения серы, присутствующие в отходящем газе установки Клауса, окисляются, и обеспечивается топливный газ для поддержания температуры камеры сгорания, составляющей 1000°C, так что все восстановленные соединения, такие как CO, COS, H_2 , H_2S , S_x и CS_2 полностью окисляются до CO_2 , H_2O и SO_2 .

Получение концентрированной серной кислоты составляет 2,4 т/ч, в пересчете на 100 мас.% H_2SO_4 .

Общее извлечение серы и серной кислоты составляет > 99,9% от S в исходном сырье, в соответствии даже со строгим природоохранным законодательством.

Пример 5. Рециркуляция H_2SO_4 в реакционную печь Клауса

В этом примере H_2SO_4 нежелательна в качестве продукта, и всё производство кислоты из процесса получения серной кислоты подвергается рециркуляции в реакционную печь Клауса. Количество рециркулируемой H_2SO_4 соответствует ~6% от общего количества S в потоках исходного сырья.

Общий поток продукта элементарной серы теперь равен S в потоках исходного сырья, что соответствует 107% от базового варианта, такого как описан в примере 4.

Температура в реакционной печи Клауса снижается на ~200°C из-за испарения и разложения H_2SO_4 , но эта температура все еще значительно выше минимальной для полного выгорания углеводородов и NH_3 . В реакционной печи Клауса топливный газ не требуется.

Поскольку H_2SO_4 является превосходным носителем O_2 , потребности в воздухе для горения уменьшаются, и, таким образом, объем технологического газа уменьшается, поскольку уменьшается поток инертного N_2 . Суммарно поток технологического газа из реакционной печи Клауса уменьшается до 94% от базового потока, а поток технологического газа из устройства для окисления отходящего газа установки Клауса уменьшается до 93% благодаря этому уменьшению потока N_2 . Поскольку меньшее количество технологического газа необходимо нагревать до 1000°C в устройстве для окисления отходящего газа установки Клауса, потребление топливного газа составляет только 92% от базового варианта.

Преимущество от рециркуляции H_2SO_4 оказалось неожиданно высоким, поскольку не только увеличилась производительность образования серы на установке Клауса на 7%, но в то же самое время объем технологического газа уменьшился на 6-7%. Это соответствует увеличению производительности установки Клауса на ~ 15%, при условии, что расход технологического газа составляет 100% от базового варианта.

Пример 6. Рециркуляция H_2SO_4 в реакционную печь Клауса и пропускание газа SWS по байпасной линии в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса

В этом примере потребление топливного газа в устройстве для окисления отходящего газа установки Клауса было минимизировано путем пропускания части газа SWS по байпасной линии в это устройство для окисления отходящего газа установки Клауса. Газ SWS имеет высокую теплотворную способность и может легко выступать в качестве топливного газа. Исходный газ с высокой концентрацией H_2S также мог бы использоваться, но поскольку газ SWS может быть проблематичным в процессе Клауса и не создает проблем в процессе WSA[®], пропускание газа SWS по байпасной линии имеет большие преимущества, чем пропускание по байпасной линии газа H_2S . Что касается технологического газа, то здесь также будет иметь место уменьшение объема газа, поскольку NH_3 в газе SWS увеличит объем технологического газа в процессе Клауса из-за потребности в кислороде (воздухе) для сгорания NH_3 до N_2 и H_2O .

Количество рециркулируемого газа SWS регулируют таким образом, чтобы в устройстве для окисления отходящего газа установки Клауса достигалось 1000°C , обеспечивая полное выгорание восстановленных соединений из отходящего газа установки Клауса, таких как H_2S , COS, CO, H_2 , S_x и CS_2 .

Поскольку топливный газ в устройстве для окисления отходящего газа установки Клауса теперь содержит H_2S , производство H_2SO_4 будет увеличиваться, составляя теперь ~13% от S в потоках исходного сырья. Это большое количество рециркулирующей серной кислоты приводит к значительному снижению температуры реакционной печи Клауса.

При надлежащем предварительном нагреве подаваемого потока все еще возможно достичь достаточно высокой температуры в реакционной печи Клауса без необходимости во вспомогательном топливе.

Влияние на размер процесса Клауса является существенным: объем технологического газа снижается до 65% от базового варианта, причем все еще с получением 107% элементарной серы. Это сокращение объема технологического газа может быть использовано либо для повышения производительности существующей установки, либо для значительного снижения стоимости новой установки.

Также станет меньше установка получения серной кислоты, поскольку расход технологического газа составляет всего 90% от расхода базового варианта. Это удивительно, так как производство H_2SO_4 более чем удвоилось по сравнению с базовым вариантом, но это в основном из-за большого сокращения расхода отходящего газа установки Клауса.

Что наиболее примечательно, так это снижение потребления топливного газа, которое теперь составляет всего 16% от расхода в базовом варианте, что способствует значительно более низким эксплуатационным расходам интегрированных процесса Клауса + получения серной кислоты.

Пример 7. Рециркуляция H_2SO_4 и полное пропускание газа SWS по байпасной линии в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса

Этот пример основное внимание уделяет полному устранению газа SWS из установки Клауса, обеспечивая то, что образование соли аммиака в конденсаторах серы невозможно, и, таким образом, снижается риск выхода из строя установки Клауса.

Поток технологического газа из реакционной печи Клауса составляет 69% от базового варианта, но немного выше по сравнению с примером 6, где только часть газа SWS пропускают по байпасной линии. Увеличение потока технологического газа обусловлено необходимостью в добавлении топливного газа в реакционную печь Клауса для поддержания высокой рабочей температуры.

Производство H_2SO_4 на установке WSA[®] в данном случае увеличилось до 17% от S в подаваемых газах, а рециркуляция всей продукции в этом случае быстро снижает температуру реакционной печи Клауса до такой степени, что требуется топливный газ. Технологический газ из устройства для окисления отходящего газа установки Клауса увеличился до 107% от базового варианта из-за увеличенной подачи серы на установку получения серной кислоты.

Даже если в реакционной печи Клауса требуется топливный газ, общий расход топливного газа составляет всего 41% от базового варианта.

С точки зрения размера установки и эксплуатационных затрат этот пример кажется менее оптимальным, чем пример 6, то есть существует оптимальное соотношение рециркуляции H_2SO_4 , которое зависит от фактических расходов и составов подаваемого газа. Пропускание по байпасной линии еще большего количества исходного газа приведет к увеличению производства серной кислоты, что будет еще больше охлаждать реакционную печь Клауса, что снова потребует больше топливного газа, и, следовательно, поток отходящего газа установки Клауса увеличится.

Для составов и расходов подаваемого газа, описанных выше, оптимальное значение с точки зрения размеров установки и расхода топлива находится при рециркулирующем потоке H_2SO_4 между 13 и 17% от подаваемой S в потоках исходного сырья.

Как правило, оптимальное пропускание по байпасной линии для исходного газа близко к точке, в которой реакционная печь Клауса работает при минимально допустимой температуре, то есть исходный материал может пропускаться по байпасной линии для производства большего количества серной кислоты до тех пор, пока температура реакционной печи Клауса не достигнет предела для термического разрушения углеводородов и серной кислоты. Увеличение соотношения для пропускаемого по байпасной линии исходного сырья будет уменьшать потребность в топливном газе в устройстве для окисления отходящего газа установки Клауса, но будет увеличивать расход топливного газа в реакционной печи Клауса в гораздо большей степени, поскольку топливный газ в реакционной печи Клауса должен испарять и разлагать серную кислоту и нагревать технологический газ, тогда как в устройстве для окисления отходящего газа установки Клауса требуется только нагревание технологического газа.

Для исходного газа, содержащего, например, 50 об.% H_2S , оптимальный рециркулируемый поток H_2SO_4 составляет ~7% от подачи S в потоке исходного сырья. Пропускание по байпасной линии кислотного газа в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса составляет всего 2%, поскольку относительно низкая концентрация H_2S приводит к низкой температуре в реакционной печи Клауса, и, таким образом, серная кислота будет быстро снижать температуру и требовать добавления топливного

газа в реакционную печь Клауса. Использование в реакционной печи Клауса воздуха, обогащенного O_2 , создаст возможность для большего рециркулируемого потока H_2SO_4 .

Пример 8. Рециркуляция H_2SO_4 , пропускание газа SWS по байпасной линии в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса и использование воздуха, обогащенного O_2

Чтобы увеличить производительность установки Клауса, хорошо известной возможностью модернизации является установка специальных горелок, которые могут работать с обогащенным воздухом, содержащим > 21 об.% O_2 , общепринятое качество O_2 представляет собой 93-99 об.% O_2 .

В этом примере в процессе Клауса используют обогащенный воздух, содержащий 80 об.% O_2 , тогда как в процессе получения серной кислоты используют атмосферный воздух.

Эффект от обогащенного воздуха заключается в значительном уменьшении потока технологического газа из реакционной печи Клауса, главным образом, благодаря уменьшенному количеству N_2 , связанному с расходом O_2 . Также более низкий расход технологического газа обеспечивает работу реакционной печи Клауса без добавления топлива, так как необходимо нагревать меньше инертного газа.

Поскольку поток технологического газа из реакционной печи Клауса в этом случае сокращается до 38% от базового варианта, подача отходящего газа установки Клауса в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса также значительно уменьшается. Технологический газ, выходящий из устройства для окисления отходящего газа установки Клауса, составляет только 56% от базового варианта, это относительно выше, чем расход в установке Клауса, из-за большого количества газа SWS, пропускаемого по байпасной линии в установку WSA®.

С этой технологической схемой возможно работать без топливного газа как в процессе Клауса, так и в процессе получения серной кислоты, даже при таком высоком рециркулирующем потоке H_2SO_4 из процесса получения серной кислоты.

Пример 9. Влияние концентрации H_2SO_4 в рециркулируемой серной кислоте на работу установки Клауса

В этом примере влияние концентрации серной кислоты демонстрируется путем сравнения с концентрированной серной кислотой, содержащей 45% H_2SO_4 .

Условия в примере соответствуют условиям из примера 6, то есть, часть газа SWS пропускают по байпасной линии в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса для уменьшения потребления топливного газа. Однако, поскольку установка Клауса получает менее концентрированную серную кислоту, для испарения H_2SO_4 и H_2O в камере сгорания Клауса требуется больше энергии в форме газа SWS. Более высокий расход газа SWS приводит к более высокому расходу воздуха для горения и, следовательно, к более высокому расходу технологического газа. В дополнение к этому, вода в потоке серной кислоты также значительно увеличивает расход технологического газа; эта вода составляет об. 15% от общего расхода технологического газа (в примере 6 вода из потока кислоты составляет только ~2% от общего расхода технологического газа).

Более высокий расход технологического газа из установки Клауса требует дополнительного подведения энергии в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса, и поскольку поток газа SWS ограничен из-за потребления в реакционной печи Клауса, требуется значительный поток топливного газа, чтобы поддерживать высокую температуру.

Если сравнить данные в табл.2, видно, что совместный эффект газа установки Клауса и отходящего газа установки Клауса значительно снижен в примере 9 по сравнению с рециркуляцией высококонцентрированной серной кислоты в примере 6.

Количество добавляемой энергии, необходимое для реакционной печи Клауса, получающей менее концентрированную серную кислоту, может быть уменьшено, если количество рециркулируемой кислоты уменьшают, но этого потребовало бы повышенной эффективности процесса Клауса, что могло бы означать дополнительную стадию конверсии Клауса.

В заключение, примеры 4-9 демонстрируют, что интеграция процесса Клауса с процессом WSA® или другим процессом получения серной кислоты дает возможность оптимизации связанных с процессом расходов. Это может включать уменьшенный объем процесса Клауса и сниженное количество вспомогательного топлива. В частности, если концентрация рециркулируемой серной кислоты составляет выше 60, 80 или 90%, то интегрированный процесс является высокоэффективным.

Таблица 1

Расчеты процесса для технологической схемы процесс Клауса + WSA®, как показано на фиг. 1

	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Производство серы	70 %	100 %	70 %
Производство H_2SO_4	30 %	0 %	30 %
Рециркуляция H_2SO_4 в камеру сгорания	0 %		0 %
Технологический газ в реактор Клауса	6300 нм ³ /ч	4400 нм ³ /ч	9700 нм ³ /ч
Отходящий газ установки Клауса	11450 нм ³ /ч	6800 нм ³ /ч	9200 нм ³ /ч
Технологический газ в конвертер SO_2	4400 нм ³ /ч	3000 нм ³ /ч	9600 нм ³ /ч

Таблица 2

Расчеты процесса для технологической схемы процесс Клауса + WSA[®], как показано на фиг. 3

	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8	Пример 9
Содержание O ₂ в воздухе для горелки Клауса	21%	21%	21%	21%	75%	21%
Производство серы	100 %	107 %	107 %	107 %	107 %	107 %
Производство H ₂ SO ₄	6 %	нет	нет	нет	нет	нет
Рециркуляция H ₂ SO ₄	0 %	6 %	13 %	17 %	13 %	9 %
Концентрация H ₂ SO ₄	93 %	93 %	93 %	93 %	93 %	45 %
Подача газообразной кислоты в процесс Клауса	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Подача газа SWS в процесс Клауса	100 %	100 %	33 %	0 %	19 %	79 %
Выход технологического газа для реакционной печи Клауса	100 %	94 %	65 %	69 %	38 %	97 %
Выход технологического газа для устройства для окисления отходящего газа установки Клауса	100 %	93 %	90 %	107 %	56 %	97 %
Расход топливного газа	100 %	92 %	16 %	41 %	0 %	79 %

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения серы из исходного газа, содержащего от 30 до 100 об.% H₂S и рециркулируемого потока серной кислоты, включающий стадии:

а) подача в реакционную печь Клауса, работающую при повышенной температуре, потока исходного сырья для реакционной печи Клауса, содержащего указанный исходный газ, некоторое количество рециркулируемой серной кислоты и некоторое количество кислорода с получением исходного газа для конвертера Клауса, причем количество кислорода является субстехиометрическим,

б) охлаждение указанного исходного газа для конвертера Клауса для получения охлажденного исходного газа для конвертера Клауса,

с) направление указанного охлажденного исходного газа для конвертера Клауса для контактирования с каталитически активным в реакции Клауса материалом,

д) выведение отходящего газа установки Клауса и элементарной серы,

е) направление потока, содержащего указанный отходящий газ установки Клауса, кислород и топливо, в качестве исходного газа в устройство для окисления отходящего газа установки Клауса, работающее при температуре выше 900°C, и/или каталитическое устройство для окисления с получением исходного газа для конвертера SO₂,

ф) направление указанного исходного газа для конвертера SO₂ для контактирования с материалом, каталитически активным в окислении SO₂ до SO₃, с получением газа с высоким содержанием SO₃, и

г) превращение указанного газа с высоким содержанием SO₃ в концентрированную серную кислоту и газ, обедненный по содержанию SO₃, либо посредством абсорбции SO₃ в серной кислоте, либо посредством гидратации SO₃, охлаждения и конденсации серной кислоты,

причем указанный рециркулируемый поток серной кислоты содержит некоторое количество указанной концентрированной серной кислоты и причем указанная концентрированная серная кислота содержит от 90 до 98,5 мас.% H₂SO₄.

2. Способ по п.1, причем исходный газ содержит от 30 до 99 об.% или от 40 до 99 или от 50 до 99 об.% или от 40 до 100 об.% или от 50 до 100% H₂S.

3. Способ по п.1, причем указанная концентрированная серная кислота содержит от 90 до 98 мас.% H₂SO₄.

4. Способ по п.1, причем на стадии а) поток исходного сырья для реакционной печи Клауса направляют в реакционную печь Клауса, работающую при температуре от 800 до 1500°C.

5. Способ по п.1, причем на стадии а) указанный поток исходного сырья для реакционной печи Клауса дополнительно содержит некоторое количество топлива.

6. Способ по п.1, причем на стадии б) дополнительно охлаждают некоторое количество элементарной серы.

7. Способ по п.1, причем на стадии д) дополнительно охлаждают вытекающий поток из указанного каталитически активного в реакции Клауса материала.

8. Способ по одному из пп.1-7, причем поток исходного сырья для реакционной печи Клауса содержит менее 0,1 мас.% неэлементарного азота, такого как NH₃.

9. Способ по одному из пп.1-8, причем поток исходного сырья для реакционной печи Клауса дополнительно содержит менее 50, 20, 10 или 1 об.% N₂.

10. Способ по одному из пп.1-9, причем соотношение H₂S:SO₂ в указанном отходящем газе установки Клауса составляет меньше 2, предпочтительно от 0,05 или 0,1 до 1 или 1,8.

11. Способ по одному из пп.1-9, причем соотношение H₂S:SO₂ в указанном отходящем газе установки Клауса составляет больше 2, предпочтительно от 2,5 или 5 до 10 или 20.

12. Способ по одному из пп.1-11, дополнительно включающий стадию направления некоторого ко-

личества дополнительного исходного газа в указанное устройство для окисления отходящего газа установки Клауса.

13. Способ по одному из пп.1-12, причем указанный дополнительный исходный газ содержит более 5% неэлементарного азота, такого как NH_3 .

14. Способ по п.12 или 13, причем количество серы в дополнительном исходном газе составляет по меньшей мере 1, 2 или 5 мас.% от общего количества элементарной серы, отводимой из процесса.

15. Способ по одному из пп.1-14, причем каталитически активный в реакции Клауса материал содержит активированный оксид алюминия (III) или титана (IV).

16. Способ по одному из пп.1-15, причем количество серы в рециркулируемом потоке серной кислоты составляет больше чем 1, 3, или 5 мас.% и меньше чем 17, 21 или 25 мас.% от общего количества элементарной серы, отводимой из процесса.

17. Способ по одному из пп.1-16, причем рециркулируемый поток серной кислоты распыляют в указанной реакционной печи Клауса либо с использованием двухпоточных форсунок, приводимых в действие сжатым воздухом, N_2 или паром, либо с использованием гидравлических форсунок, и причем время пребывания в реакционной печи Клауса составляет от 1,5 до 4 с.

18. Способ по одному из пп.1-17, причем молярное соотношение $\text{H}_2\text{S}:\text{O}_2$ объединенных потоков, направленных в реакционную печь Клауса, составляет больше 2,5.

19. Способ по одному из пп.1-18, причем молярное соотношение $\text{H}_2\text{S}:\text{O}_2$ объединенных потоков, направленных в реакционную печь Клауса, скорректированное с учетом других соединений, расходующих кислород, в исходном сырье и скорректированное с учетом продуктов неполного окисления в отходящем газе установки Клауса, составляет больше 2,1, 2,2 или 2,5.

20. Способ по одному из пп.1-19, причем некоторое количество газа в процессе при необходимости охлаждают и направляют в положение выше по потоку для управления температурой процесса.

21. Способ по одному из пп.1-20, причем один или несколько потоков, направленных в указанную реакционную печь Клауса, предварительно нагревают посредством теплообмена с горячим технологическим потоком.

22. Способ по одному из пп.1-21, причем один или несколько потоков, направленных в указанное устройство для окисления отходящего газа установки Клауса, предварительно нагревают посредством теплообмена с горячим технологическим потоком.

23. Способ по одному из пп.1-22, причем указанный материал, каталитически активный в окислении SO_2 до SO_3 , содержит ванадий.

24. Способ по одному из пп.1-23, причем конденсацию серной кислоты согласно стадии (g) проводят в конденсаторе, причем охлаждающая среда и газ с высоким содержанием SO_3 разделены стеклом.

25. Способ по одному из пп.1-24, причем количество рециркулируемой серной кислоты выбирают так, чтобы температура в реакционной печи Клауса составляла от 800, 900 или 1000 до 1300°C, 1400 или 1500°C без добавления в реакционную печь Клауса вспомогательного топлива.

26. Технологическая установка, включающая реакционную печь Клауса, устройство для охлаждения газа установки Клауса, секцию конверсии Клауса, устройство для окисления отходящего газа установки Клауса и секцию получения серной кислоты, причем реакционная печь Клауса имеет впускное отверстие и выпускное отверстие, и одну или более распылительных форсунок, предназначенных для добавления рециркулируемого потока концентрированной серной кислоты в реакционную печь Клауса в виде капель, устройство для охлаждения газа установки Клауса имеет впускное отверстие для газа, выпускное отверстие для газа и выпускное отверстие для элементарной серы, секция конверсии Клауса имеет впускное отверстие для газа, выпускное отверстие для газа и выпускное отверстие для элементарной серы, устройство для окисления отходящего газа установки Клауса имеет впускное отверстие для отходящего газа установки Клауса, впускное отверстие для окислителя отходящего газа установки Клауса, а секция получения серной кислоты имеет впускное отверстие для газа, выпускное отверстие для газа и выпускное отверстие для серной кислоты, и причем впускное отверстие реакционной печи Клауса выполнено так, что принимает исходный газ, серную кислоту и окислитель для реакционной печи Клауса, а выпускное отверстие реакционной печи Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с впускным отверстием устройства для охлаждения газа установки Клауса, причем выпускное отверстие устройства для охлаждения газа установки Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с впускным отверстием секции конверсии Клауса и причем впускное отверстие для отходящего газа установки Клауса устройства для окисления отходящего газа установки Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с выпускным отверстием указанной секции конверсии Клауса, выпускное отверстие для технологического газа устройства для окисления отходящего газа установки Клауса выполнено так, что сообщается по потоку с впускным отверстием секции получения серной кислоты, и выпускное отверстие для серной кислоты секции получения серной кислоты сообщается по потоку с впускным отверстием указанной реакционной печи Клауса.

27. Технологическая установка по п.26, причем устройство для окисления отходящего газа установки Клауса дополнительно имеет впускное отверстие для топлива.

28. Технологическая установка по п.26, причем устройство для окисления отходящего газа установки Клауса дополнительно имеет впускное отверстие и выпускное отверстие для дополнительного исходного сырья.

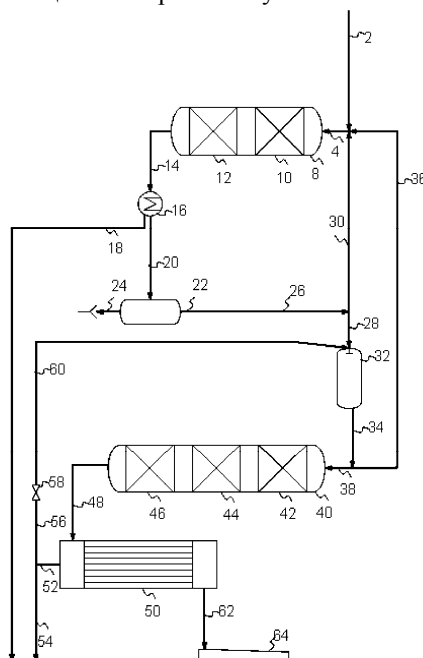
29. Технологическая установка по одному из пп.26-28, причем указанная секция получения серной кислоты включает реактор окисления диоксида серы, имеющий впускное отверстие и выпускное отверстие, и конденсатор серной кислоты, имеющий сторону процесса, имеющую впускное отверстие для технологического газа, выпускное отверстие для технологического газа и выпускное отверстие для серной кислоты и сторону охлаждающей среды, имеющую впускное отверстие для охлаждающей среды и выпускное отверстие для охлаждающей среды, и причем конденсатор серной кислоты выполнен с возможностью предварительного нагрева по меньшей мере одного из двух - окислителя для реакционной печи Клауса и окислителя для отходящего газа установки Клауса посредством направления во впускное отверстие стороны охлаждающей среды конденсатора серной кислоты и выведения из выпускного отверстия стороны охлаждающей среды конденсатора серной кислоты.

30. Технологическая установка по одному из пп.26-29, дополнительно включающая по меньшей мере один теплообменник, имеющий горячую сторону теплообменника и холодную сторону теплообменника, выполненный для предварительного нагрева на холодной стороне теплообменника одного из вышеуказанных - исходного газа, серной кислоты и окислителя перед направлением в указанную реакционную печь Клауса, и так, что горячая сторона теплообменника выполнена для охлаждения горячего технологического потока.

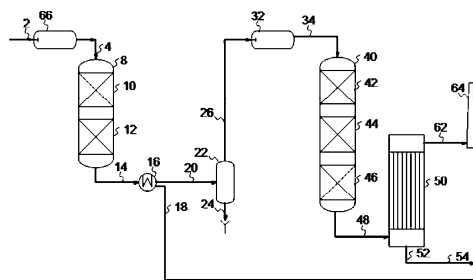
31. Технологическая установка по п.30, причем горячий технологический поток берут из группы, состоящей из потока из выпускного отверстия устройства для окисления отходящего газа установки Клауса, потока из выпускного отверстия реакционной печи Клауса и потока из выпускного отверстия реактора окисления диоксида серы.

32. Технологическая установка по одному из пп.26-31, причем указанные одна или несколько распылительных форсунок представляют собой двухпоточные распылительные форсунки или гидравлические распылительные форсунки.

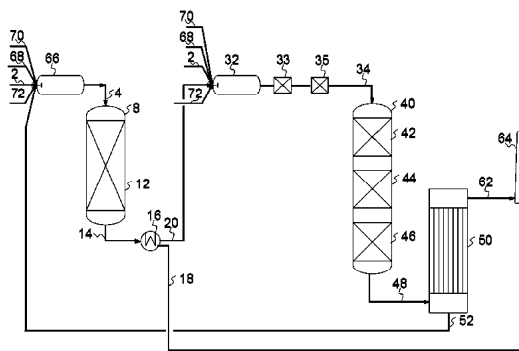
33. Технологическая установка по одному из пп.26-32, дополнительно включающая устройство для восстановления SO_3 , имеющее впускное отверстие и выпускное отверстие, выполненное так, что это впускное отверстие устройства для восстановления SO_3 сообщается по потоку с выпускным отверстием реакционной печи Клауса, и так, что выпускное отверстие устройства для восстановления SO_3 сообщается по потоку с впускным отверстием секции конверсии Клауса.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

