

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491440 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.07.22(51) Int. Cl. C01B 17/74 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
C01B 17/69 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2022.11.08

(54) СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЛИ СЖИЖЕННОГО ДИОКСИДА СЕРЫ

(31) 63/285,944

(72) Изобретатель:

(32) 2021.12.03

Дейкстра Рене, Кайдон Доминика
(CA)

(33) US

(86) PCT/CA2022/051649

(74) Представитель:

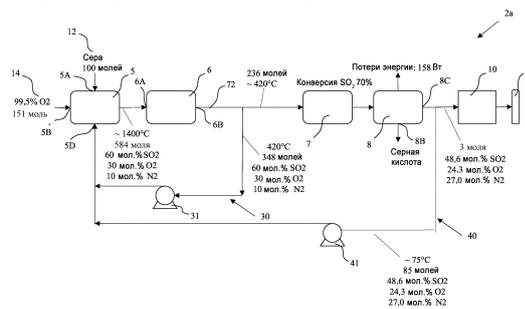
(87) WO 2023/097389 2023.06.08

Медведев В.Н. (RU)

(71) Заявитель:

КЕМЕТИКС ИНК. (CA)

(57) Раскрыты усовершенствованные системы и способы получения серной кислоты или получения сжиженного диоксида серы. Системы включают реактор для сжигания серы до диоксида серы, теплообменник реакторных газов и комбинацию контактной установки и поглотительной установки или комбинацию поглотительной подсистемы и установки ожигения для получения либо серной кислоты, либо жидкого диоксида серы, соответственно. Путем включения надлежащим образом двух контуров рециркуляции - первый после теплообменника реакторных газов и второй после поглотительной установки или установки ожигения - можно получить несколько преимуществ. К ним относятся уменьшение размеров оборудования, упрощение конструкции, снижение потерь энергии и энергопотребления и подавление образования NOx.



A1

202491440

202491440

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-581259EA/061

СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЛИ СЖИЖЕННОГО ДИОКСИДА СЕРЫ

Область техники

Настоящее изобретение относится к усовершенствованным системам и способам получения SO_2 , SO_3 и H_2SO_4 . Изобретение также относится к таким же образом усовершенствованным системам и способам получения сжиженного SO_2 .

Предпосылки создания изобретения

Диоксид серы - это широко используемый химикат, производимый в промышленных масштабах для применения в качестве реагента в различных других химических процессах. Его производят на продажу как SO_2 в газообразном, так и SO_2 в сжиженном виде, и в виде газовой смеси для применения в последующих процессах. Основным промышленным применением диоксида серы является производство серной кислоты, которая является одним из наиболее многотоннажных химических реагентов общего назначения, производимых в мире, и широко применяется в химической промышленности и коммерческих продуктах.

В настоящее время контактный процесс является основным способом производства серной кислоты в коммерческих целях (разработан в 1831 г. П. Филлипсом). Как правило, это включает в себя получение товарного диоксида серы путем сжигания сырьевой серы окружающим воздухом, а затем окисления диоксида серы кислородом в присутствии катализатора (обычно оксида ванадия) для ускорения реакции с целью получения триоксида серы. Реакция диоксида серы до триоксида серы является обратимой и экзотермической, при этом важно соответствующим образом контролировать температуру газов над катализатором, чтобы достичь желаемого преобразования без повреждения катализатора и/или контактной установки, в котором находится катализатор.

Полученный триоксид серы затем превращают в серную кислоту путем его поглощая концентрированным раствором серной кислоты с последующим добавлением воды к теперь более концентрированной кислоте, чтобы поддерживать концентрацию кислоты постоянной. Такая непрямая реакция триоксида серы с водой позволяет избежать сложностей, связанных с растворением триоксида серы непосредственно в воде, поскольку это - сильно экзотермическая реакция. Поглощение триоксида серы обычно происходит в одной или нескольких поглотительных башнях.

В поглотительных башнях используются распределители для распределения концентрированного раствора серной кислоты по верхней части слоя насадки внутри башни. Газообразный триоксид серы течет через башню в основном противотоком к раствору, но он также может течь в одном с ним направлении. Концентрированный раствор серной кислоты используют для поглощения триоксида серы из его потока. В CA2802885 раскрыта усовершенствованная энергетически эффективная система для производства серной кислоты, в которой используется промежуточная поглотительная

подсистема, включающая распылительную колонну, подсистему рекуперации энергии и промежуточную поглотительную башню, содержащую слой насадки. Эта и аналогичные системы поступают в продажу под торговой маркой ALPHA™.

В WO2008/052649 раскрыт процесс непрерывного каталитического полного или частичного окисления исходного газа, содержащего от 0,1 до 66% по объему диоксида серы плюс кислород, в котором катализатор поддерживается активным с помощью псевдоизотермических условий процесса с подведением или отведением энергии. Соответствующая установка предназначена для непрерывного каталитического полного или частичного окисления исходного газа, содержащего диоксид серы и кислород, и характеризуется по меньшей мере одной трубчатой контактной установкой, которая представляет собой вертикальный теплообменник, состоящий из по меньшей мере одной двойной концентрической трубы, где ее внутренняя труба заполнена катализатором и образует реакционную трубу, причем одновременно происходит передача тепла вокруг реакционной трубы, а абсорбер, где происходит отделение SO₃, установлен после трубчатой контактной установки. Активность катализатора устанавливают предварительно, смешивая его с инертным материалом. Этот процесс и установка поступают в продажу под торговыми марками CORE™ и CORE-S™.

В US4578262 описан способ получения диоксида серы из источника концентрированной двуокиси серы с использованием системы ожижения, в которой хвостовой газ со стадии ожижения возвращают в печь для сжигания серы. Печь для сжигания серы работает с использованием атмосферного воздуха.

В US3803298 описан способ получения диоксида серы высокой чистоты с использованием кислорода, в котором сера реагирует с кислородом в ходе множества стадий горения с охлаждением между камерами сжигания при температурах 1700-2000°C. Полученный диоксид серы высокой чистоты ожижают путем охлаждения газа ниже точки кипения диоксида серы.

В US7052670 и US6875413 описаны способы получения диоксида серы высокой чистоты путем сжигания жидкой серы с кислородом в печи. Температуру в печи регулируют путем рециркуляции SO₂ газа после охлаждения и прохождения через абсорбер для удаления триоксида серы. Продуктовый SO₂ высокой чистоты получают путем ожижения части газа после удаления триоксида серы. Хвостовой газ из блока ожижения также возвращают в печь.

Исторически в промышленных заводах по получению серной кислоты, основанных на сжигании серы, в качестве источника кислорода, необходимого в процессе, используют атмосферный воздух. Использование атмосферного воздуха дешево, и обычный процесс, работающий примерно на 11-12 об.% SO₂ в контактной установке, идеально балансирует O₂: SO₂ соотношение, необходимое для высокой конверсии и максимально допустимой температуры в первом слое катализатора. Недостатком использования воздуха является то, что каждая необходимая молекула кислорода сопровождается примерно четырьмя молекулами инертного газа (в основном N₂ и аргона), которые также должны пройти через

установку, поэтому для обработки всего потока газа требуется оборудование очень большого размера. В целях повышения эффективности и сокращения выбросов конструкция промышленных установок серной кислоты с использованием атмосферного воздуха часто основана на двойном контакте, двойном поглощении (double contact, double absorption (DCDA)). В системе DCDA технологические газы подвергаются двум последовательным стадиям контакта и поглощения (т.е. первая стадия каталитического преобразования и последующая стадия поглощения, за которой следует вторая стадия каталитического преобразования и поглощения). Диоксид серы для данной системы может быть получен путем сжигания серы с атмосферным воздухом в одном реакторе, вслед за этим образующиеся реакторные газы охлаждаются в теплообменнике перед подачей в контактную установку. Подробная информация о доступных традиционных вариантах и предпочтениях для производства серной кислоты и контактного процесса хорошо известна и может быть найдена, например, в «Handbook of Sulfuric Acid Manufacturing», Douglas Louie, ISBN 0-9738992-0-4, 2005 г., опубликованном DKL Engineering, Inc., Онтарио, Канада.

В альтернативном подходе может использоваться постадийный процесс сжигания, при котором получают газы с высокой концентрацией диоксида серы, но при минимальном образовании оксидов азота (NO_x) в реакторе. Например, можно использовать двухступенчатый процесс сжигания с использованием атмосферного воздуха, в котором первую стадию сжигания выполняют при температуре ниже 1200°C , чтобы поддерживать образование NO_x на относительно низком уровне, за которой следует вторая стадия сжигания при более высокой температуре, чтобы получать газы с относительно высокой концентрацией диоксида серы. Более высокая температура газа позволяет уменьшить размер теплообменника. Постадийный процесс сжигания описан, например, в US8043597.

Использование кислорода вместо воздуха для сжигания серы в диоксид серы уже давно рассматривается, поскольку использование кислорода в принципе может позволить уменьшить размер большей части оборудования в системе. Однако процесс сжигания приводит к чрезвычайно высоким температурам пламени и реактора ($>3900^\circ\text{C}$) в одной реакторной системе. Такие температуры слишком высоки для обычных материалов, используемых для конструкции реактора, и в таком случае потребуются очень дорогие конструкционные материалы. Кроме того, при таких температурах происходит значительное образование NO_x даже из небольшого количества азота, который, как правило, присутствует в «почти чистом» кислороде (обычно $>0,2$ об.% минимум). Образующийся NO_x осложняет процесс ниже по технологической цепочке, если продукт сжигания используется для производства либо серной кислоты, либо жидкого диоксида серы.

Использование кислорода на сегодняшний день также затруднено из-за затрат на обеспечение такого кислорода, и заводы должны будут учитывать стоимость кислорода в сравнении с экономией, полученной в таком процессе. В настоящее время становятся

доступными новые и развивающиеся технологии, в которых кислород или высокочистый кислород является побочным продуктом процесса (например, гидролиз воды для производства зеленого водорода), и это может обеспечить более дешевые источники кислорода, и где есть потенциал для экономической интеграции различных процессов. Один из таких примеров описан в опубликованной заявке PCT WO2021/118599 (номер заявки PCT/US2019/066262).

В таком случае, практическим подходом к сжиганию серы в чистом или почти чистом кислороде стало использование постадийного процесса сжигания, в котором для снижения температуры в серных реакторах осуществляли отвод тепла между стадиями. Такой подход описан в EP2330075, EP2507164 и/или EP2507167. Однако в этом случае требуются несколько зон сжигания (реакторов) и несколько теплообменников, и такая система дороже в строительстве и сложнее в эксплуатации. Кроме того, хотя температура пламени и реактора поддерживается ниже 2000 °C, все еще вероятно образование NO_x, несмотря на более низкую температуру и низкую концентрацию азота.

В другом подходе к сжиганию серы в кислороде температура реактора может быть снижена путем рециркуляции части газов после конверсии в контактной установке (т.е. дымовой газ). Этот подход раскрыт, например, в US4046866. При такой рециркуляции дымового газа улучшается конструкция системы, но требуется направлять на рециркуляцию очень большой поток. Кроме того, концентрация азота в системе нежелательно увеличивается, в то время как концентрация диоксида серы нежелательно снижается. Кроме того, поскольку весь поток газа охлаждается до низкой температуры в поглотителе, в теплообменнике реактора больше не удастся отводить значительное количество энергии. Кроме того, такая рециркуляция требует увеличения размера всего соответствующего оборудования и роста энергопотребления на обязательный большой рециркуляционный насос. Такой рециркуляционный насос должен преодолевать перепад давления, присутствующий во всем оборудовании выше по технологической цепочке, что требует усовершенствованных конструкций. В то время как объем газа в таком подходе ниже, чем при обычном сжигании в атмосферном воздухе, он, как правило, меньше только примерно на 30%, что устраняет большую часть теоретических преимуществ использования кислорода.

В другом подходе к сгоранию серы в кислороде температуру реактора можно снизить путем рециркуляции реакторных газов после охлаждения, поглощения триоксида серы и оживления диоксида серы. Этот подход раскрыт, например, в US7052670. Рециркуляция газа таким образом обеспечивает улучшенную конструкцию системы, но поскольку газ поступает на рециркуляцию после охлаждения и поглощения триоксида серы, то значительное количество энергии теряется в поглощающей жидкости. Кроме того, такая рециркуляция требует увеличения размера всего соответствующего оборудования и роста энергопотребления на обязательный большой рециркуляционный насос. Такой рециркуляционный насос должен преодолевать перепад давления, присутствующий во всем оборудовании выше по технологической цепочке, что требует

усовершенствованных конструкций.

В еще одном подходе рассмотрена система, включающая как постадийное сжигание, так и рециркуляцию дымового газа. Например, такая система может содержать две последовательные стадии сжигания, а именно первую стадию, включающую первый реактор и теплообменник, за которой следует вторая стадия, включающая второй реактор и теплообменник. Газы, полученные в результате постадийного сжигания, затем подают в контактную установку, после чего, как указано выше, часть газов после конверсии в контактной установке направляют на рециркуляцию. Такой подход благоприятным образом снижает поток, идущий на рециркуляцию, но в реакторах все еще остается относительно высокая концентрация азота. Несмотря на то, что уменьшается поток и, следовательно, меньше потери энергии и тепла, система сложнее и дороже, чем одноступенчатая система.

Недавно были предложены установки и процессы получения серной кислоты, в которых сжигание серы осуществляют с использованием чистого кислорода и процесса погруженного сжигания. В этом процессе кислород вводят в ванну с расплавленной серой. Энергию, выделяемую при реакции кислорода с серой, утилизируют для испарения серы из ванны. Испаряемая сера конденсируется в нижнем конденсаторе для рекуперации энергии, а конденсированную серу возвращают в ванну. Преимущество погруженного сжигания заключается в том, что температура продуктов сжигания ограничена температурой кипения серы, которая составляет ~450°C при давлении 0,5 бар. Эта технология подробно раскрыта в канадской патентной заявке CA3021202 под названием «Sulfuric Acid Plant», которая опубликована 24 декабря 2018 г. Такая конструкция предполагает более низкие капитальные затраты, а также улучшенную рекуперацию энергии и практически позволяет производить более 10000 млн тонн в сутки. Погруженное сгорание не требует большой рециркуляции газа для регулирования температуры. И благодаря низкой рабочей температуре образование NOx минимально. Однако система погруженного сжигания является относительно сложной, поскольку она включает в себя удерживание паров серы при высокой температуре и, следовательно, проблемы с материалами.

По-прежнему существует стремление к постоянному совершенствованию конструкции и эксплуатации завода по производству диоксида серы, особенно в целях эффективного и рентабельного производства все возрастающих объемов серной кислоты на мощностях этого завода. Настоящее изобретение предлагает решение этой задачи и обеспечивает другие преимущества, как описано ниже.

Сущность изобретения

Были разработаны усовершенствованные системы и соответствующие способы производства серной кислоты и сжиженного диоксида серы. Усовершенствования включают уменьшение размеров оборудования и/или сложности оборудования, снижение энергопотребления, повышение энергоэффективности и подавление образования оксида азота (NOx) по сравнению с вариантами, предложенными в существующем уровне

техники. Усовершенствования основаны на рециркуляции как части газа, образованного продуктами сжигания при сжигании серы до диоксида серы, так и части газов, полученных после конверсии диоксида серы в серную кислоту или в жидкий диоксид серы при производстве серной кислоты и сжиженного диоксида серы, соответственно.

При таком подходе реактор, используемый для сжигания серы, может работать при любой желаемой температуре, например, при умеренной температуре в диапазоне примерно 1200-1400°C, при котором ограничено образование NO_x, а также не происходит образование SO₃, который может привести к коррозии другого оборудования.

В частности, один из вариантов осуществления изобретения представляет собой систему для производства серной кислоты, содержащую реактор для сжигания серы до диоксида серы, теплообменник газов реактора для охлаждения выходящих из реактора газов, контактную установку для конверсии диоксида серы в триоксид серы, поглотительную установку для поглощения триоксида серы серной кислотой с получением более концентрированной серной кислоты, первого контура рециркуляции и второго контура рециркуляции. Реактор содержит впускное отверстие для подачи серы, впускное отверстие для подачи кислорода с чистотой $\geq 90\%$ по объему, впускное отверстие для рециркуляционных газов и выпускное отверстие для выходящих из реактора газов, содержащих диоксид серы. Теплообменник реакторных газов содержит впускное отверстие, сообщающееся по текучей среде с выпускным отверстием реактора, и выпускное отверстие для охлажденных выходящих из реактора газов. Контактная установка включает в себя впускное отверстие, сообщающееся с выпускным отверстием теплообменника реакторных газов, и выпускное отверстие для газов из контактной установки. Поглотительная установка имеет впускное отверстие, сообщающееся по текучей среде с выпускным отверстием контактной установки, выпускное отверстие для более концентрированной серной кислоты и выпускное отверстие для неабсорбированных газов из контактной установки. Первый контур рециркуляции двух контуров рециркуляции состоит из первого насоса и соединяет по текучей среде выпускное отверстие теплообменника реакторных газов со впускным отверстием реактора для потока рециркуляции, в то время как второй контур рециркуляции состоит из второго насоса и соединяет по текучей среде выпускное отверстие поглотительной установки для неабсорбированных газов контактной установки с впускным отверстием реактора для потока рециркуляции.

В этом упрощенном варианте осуществления реактор может быть одноступенчатым и может быть единственным реактором для сжигания серы до диоксида серы в системе. Кроме того, система может не содержать какой-либо реактор погруженного сжигания. Кроме того, теплообменник реакторных газов может быть единственным в системе теплообменником реакторных газов для охлаждения выходящих из реактора газов.

Первый и второй насосы, используемые в двух контурах рециркуляции, можно выбирать из обычной группы, состоящей из вентиляторов, воздуходувок, эжекторов и

других типов, известных специалистам в данной области техники Первый контур рециркуляции также может содержать рециркуляционный теплообменник, который в предпочтительном варианте осуществления расположен перед первым насосом в первом контуре рециркуляции.

Изобретение, и в частности вышеуказанный вариант осуществления, является выгодным для применения на заводе по производству серной кислотной и допускает конструкцию завода с одной контактной стадией и одной стадией поглощения. Такой завод будет включать вышеупомянутую систему производства триоксида серы и по меньшей мере одну поглотительную систему для преобразования триоксида серы в серную кислоту. Поглотительная система будет включать впускное отверстие, соединенное с выпускным отверстием контактной установки, и выпускное отверстие для серной кислоты.

Другой вариант осуществления изобретения представляет собой систему для производства жидкого диоксида серы, содержащую реактор для сжигания серы до диоксида серы, теплообменник газов реактора для охлаждения газов, выходящих из реактора, поглотительную подсистему, включающую поглотительную установку для удаления триоксида серы путем поглощения серной кислотой с получением более концентрированной серной кислоты, установку ожижения для преобразования газообразного диоксида серы в жидкий диоксид серы, первый контур рециркуляции и второй контур рециркуляции. Аналогично предыдущему варианту осуществления, реактор содержит впускное отверстие для подачи серы, впускное отверстие для подачи кислорода с чистотой $\geq 90\%$ по объему, впускное отверстие для рециркуляционных газов и выпускное отверстие для выходящих из реактора газов, содержащих диоксид серы. Теплообменник реакторных газов содержит впускное отверстие, сообщающееся по текучей среде с выпускным отверстием реактора, и выпускное отверстие для охлажденных выходящих из реактора газов. Однако в этом варианте осуществления поглотительная подсистема включает впускное отверстие, сообщающееся по текучей среде с выпускным отверстием теплообменника реакторных газов, впускное отверстие для непоглощенных выходящих из реактора газов и впускное отверстие для концентрированной серной кислоты. Кроме того, установка ожижения содержит впускное отверстие, сообщающееся с выпускным отверстием поглотительной подсистемы, выпускное отверстие для неожигенных газов установки ожижения и выпускное отверстие для жидкого диоксида серы. Первый контур рециркуляции двух контуров рециркуляции снова включает в себя первый насос, соединяющий по текучей среде выпускное отверстие теплообменника реакторных газов с впускным отверстием реактора для потока рециркуляции. В данном случае второй контур рециркуляции включает в себя второй насос и соединяет по текучей среде выпускное отверстие установки ожижения для газов установки ожижения со впускным отверстием реактора для потока рециркуляции.

Родственные способы данного изобретения включают способы получения серной кислоты на заводе по производству серной кислоты и получения жидкого диоксида серы.

В первом случае способ включает в себя предоставление вышеупомянутой системы для получения серной кислоты, а затем стадии подачи серы и кислорода с чистотой $\geq 90\%$ на впускное отверстие для серы и впускное отверстие для кислорода реактора, соответственно, осуществление реакции серы и кислорода в реакторе, получая таким образом газы на выходе из реактора, содержащие диоксид серы, подачу газов из выпускного отверстия реактора на впускное отверстие теплообменника реакторных газов, охлаждение выходящих из реактора газов в теплообменнике реакторных газов, тем самым получая охлажденные выходящие из реактора газы, подачу части охлажденных выходящих из реактора газов, предназначенную для контактной установки, на впускное отверстие контактной установки, закачку части, предназначенной для рециркуляции, охлажденных выходящих из реактора газов на впускное отверстие реактора для потока рециркуляции с помощью первого насоса в первом контуре рециркуляции, конверсию диоксида серы в части охлажденных выходящих из реактора газов, предназначенной для контактной установки, в контактной установке, тем самым получая газы из контактной установки, содержащие триоксид серы, подачу газов из контактной установки из выпускного отверстия контактной установки на впускное отверстие поглотительной установки, поглощение триоксида серы из газов контактной установки серной кислотой с получением более концентрированной серной кислоты и закачивание рециркуляционной части неабсорбированных газов контактной установки на впускное отверстие реактора для потока рециркуляции с помощью второго насоса во втором контуре рециркуляции.

Преимуществом способа получения триоксида серы данного изобретения является то, что поток через контактную установку и последующее оборудование ниже по технологической цепочке (например, на заводе по производству серной кислоты) может быть заметно уменьшен, тем самым уменьшая размеры и стоимость соответствующего оборудования. Например, в наиболее характерном варианте осуществления соотношение молей газов в части выходящих из реактора газов, предназначенной для контактной установки, к суммарному мольному содержанию газов в выходящих из реактора газах может быть меньше 0,5. Кроме того, требуемый поток рециркуляции газов контактной установки является относительно низким (т.е. поток во втором контуре рециркуляции), и, таким образом, значительное количество оборудования между теплообменником реакторных газов и вторым насосом рециркуляции теперь может быть значительно уменьшено в размерах. В результате уменьшения потока газов контактной установки уменьшается количество энергии, теряемой газом в поглощающей жидкости в поглотительной подсистеме или установке. Кроме того, второй рециркуляционный насос, который должен создавать относительно большое повышение давления (и, следовательно, имеет большое потребление энергии), также может быть намного меньше. Например, в наиболее характерном варианте осуществления соотношение молей газов в рециркуляционных неабсорбированных газах контактной установки к молям газов в выходящих из реактора газах составляет менее 0,2.

Настоящее изобретение также благоприятно тем, что выходящие из реактора газы

имеют относительно низкое содержание азота и относительно высокую концентрацию диоксида серы. В наиболее характерных вариантах осуществления концентрация инертных газов (преимущественно азота и аргона) в выходящих из реактора газах может быть менее 30 мол.%, в то время как концентрация диоксида серы в выходящих из реактора газах может быть больше 30 мол.%. Кроме того, отношение молей кислорода к молям диоксида серы в выходящих из реактора газах может быть менее 0,65. И, как упоминалось выше, реактор может работать при умеренной температуре, например, при температуре ниже 1500°C, чтобы ограничить образование NO_x.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения первый контур рециркуляции в системе включает в себя рециркуляционный теплообменник, и способ включает в себя дальнейшее охлаждение предназначенной для рециркуляции части охлажденных выходящих из реактора газов в первом контуре рециркуляции в рециркуляционном теплообменнике.

Как упоминалось ранее, изобретение также включают способы получения серной кислоты на заводе по производству серной кислоты и получения жидкого диоксида серы. В первом случае способ включает в себя получение триоксида серы согласно вышеупомянутым стадиям, где газы контактной установки, содержащие триоксид серы, из контактной установки направляют по меньшей мере на одну поглотительную установку, а затем поглощение триоксида серы из газов контактной установки в поглотительной установке, таким образом получая серную кислоту. Во втором случае способ включает предоставление вышеупомянутой системы для получения жидкого диоксида серы, подачу серы и кислорода с чистотой $\geq 90\%$ на впускное отверстие серы и впускное отверстие кислорода в реакторе, соответственно, осуществление реакции серы и кислорода в реакторе, получая таким образом газы на выходе из реактора, содержащие диоксид серы, подачу газов из выпускного отверстия реактора на впускное отверстие теплообменника реакторных газов, охлаждение выходящих из реактора газов в теплообменнике реакторных газов, тем самым получая охлажденные выходящие из реактора газы, подачу части охлажденных выходящих из реактора газов, предназначенную для установки ожижения, на впускное отверстие подсистемы поглощения, закачку части, предназначенной для рециркуляции, охлажденных выходящих из реактора газов на впускное отверстие реактора для потока рециркуляции с помощью первого насоса в первом контуре рециркуляции, поглощение триоксида серы из части охлаждаемых выходящих из реактора газов, предназначенной для установки ожижения, серной кислотой с получением более концентрированной серной кислоты и неабсорбированных выходящих из реактора газов, содержащих диоксид серы, подачу неабсорбированных выходящих из реактора газов на впускное отверстие установки ожижения, ожижение диоксида серы из неабсорбированных выходящих из реактора газов с получением жидкого диоксида серы и газов установки ожижения, а также закачивание рециркуляционной части газов установки ожижения на впускное отверстие реактора для потока рециркуляции с помощью второго насоса во втором контуре рециркуляции.

Краткое описание графических материалов

На фигуре 1a представлена схема части обычного DCDA (двойной контакт, двойное поглощение) завода по получению серной кислоты предшествующего уровня техники, в котором при сжигании серы используется атмосферный воздух.

На фигуре 1b представлена схема завода по получению серной кислоты с высокой концентрацией предшествующего уровня техники, в котором используется атмосферный воздух и две стадии сжигания серы.

На фигуре 1c представлена принципиальная схема завода по производству серной кислоты, основанная на заводе, показанном на фигуре 1a, но где при сжигании серы используется чистый кислород.

На фигуре 1d представлена схема завода по производству серной кислоты, где применяется постадийное сжигание с тремя стадиями и используется чистый кислород при сжигании серы.

На фигуре 1e представлена схема завода по производству серной кислоты предшествующего уровня техники, где используется чистый кислород при сжигании серы и значительное количество дымовых газов после стадии поглощения направляется на рециркуляцию.

На фигуре 1f показана схема завода по производству серной кислоты, где используется погруженное сжигание и чистый кислород при сжигании серы, и где небольшое количество дымовых газов после стадии поглощения направляется на рециркуляцию.

На фигуре 1g представлена схема завода по производству серной кислоты, где применяется постадийное сжигание с двумя стадиями и используется чистый кислород при сжигании серы, и где дымовые газы после стадии поглощения дополнительно направляются на рециркуляцию.

На фигуре 2a представлена схема завода по производству серной кислоты согласно данному изобретению, где используется чистый кислород при сжигании серы, и где на рециркуляцию направляется как часть охлажденных реакторных газов после реакторной и теплообменной стадий, так и часть неабсорбированных газов контактной установки после стадии поглощения.

На фигуре 2b представлена схема предпочтительного завода по производству серной кислоты согласно данному изобретению, которая аналогична схеме, представленной на фигуре 2a, но где дополнительно используется рециркуляционный теплообменник в первом контуре рециркуляции для дальнейшего охлаждения охлажденных выходящих из реактора газов, направляемых на рециркуляцию.

На фигуре 3 представлена схема традиционной системы получения жидкого диоксида серы в соответствии с предшествующим уровнем техники

На фигуре 4 представлена схема системы получения жидкого диоксида серы согласно изобретению.

Подробное описание

Если контекст не требует иного, то во всем этом описании и формуле изобретения слова «включать», «содержать», «включающий», «содержащий» и т.п. должны истолковываться в открытом, неисключающем смысле. Слова в единственном числе следует рассматривать как означающие по крайней мере слово в единственном числе, но они не ограничиваются только единственным числом.

Слова «кислород» или «чистый кислород» следует рассматривать как означающие кислород в концентрациях, равных или превышающих 90% по объему.

Торговая марка CORE-S™ относится к трубчатому реактору с расплавленным солевым охлаждением, устройство которого раскрыто в вышеупомянутом WO2008/052649.

В настоящем изобретении предложены усовершенствованные системы и способы получения серной кислоты и/или сжиженного диоксида серы. По сравнению с традиционными вариантами существующего уровня техники предложенное решение позволяет уменьшить размеры и/или сложность оборудования, снизить энергозатраты и подавить образование оксидов азота (NO_x). Например, система согласно данному изобретению для производства серной кислоты проще в эксплуатации и имеет более низкую сложность и стоимость, чем системы, использующие погруженное сжигание или постадийное сжигание. Из-за более высокой температуры сжигания используемый теплообменник может быть выполнен с меньшими габаритами, чем на обычном DCDA заводе по производству серной кислоты. Однако температуру можно поддерживать на достаточно низком уровне, чтобы подавить образование NO_x.

Чтобы получить эти преимущества, соответствующие части газовых потоков направляют на рециркуляцию обратно в реактор сжигания серы из двух различных точек в системе далее по технологическому потоку. При первой рециркуляции на рециркуляцию направляют соответствующую часть газов, полученных при сжигания серы до диоксида серы. При второй рециркуляции на рециркуляцию направляют соответствующую часть газов, полученных после конверсии диоксида серы либо в серную кислоту, либо в жидкий диоксид серы - в случае производства серной кислоты и сжиженного диоксида серы соответственно.

При таком относительно простом подходе диоксид серы с высокой концентрацией можно получать при умеренных температурах. Потребление энергии можно минимизировать за счет охлаждения газа до насосов рециркуляции горячего газа. А поскольку реактор сжигания работает при умеренной температуре, образование NO_x подавлено.

Различия в структуре между многочисленными традиционными системами предшествующего уровня техники и настоящим изобретением можно увидеть путем сравнения схем систем, показанных на следующих фигурах. Например, на фигуре 1a показана схема части обычного DCDA (двойной контакт, двойное поглощение) завода по производству серной кислоты предшествующего уровня техники, где при сжигании серы используется атмосферный воздух. В данном случае DCDA завод 1a по производству

серной кислоты включает реактор 5а для сжигания серы до диоксида серы, теплообменник 6а для охлаждения выходящих из реактора 5а газов, контактную установку 7а для конверсии SO_2 в SO_3 и поглотительную установку 8а для поглощения SO_3 подаваемой серной кислотой, имеющей более низкую концентрацию. Ниже поглотительной установки 8а по технологической цепочке находится дополнительное оборудование 9а для дополнительно требуемых стадий процесса, как хорошо известно специалистам в данной области техники, за которым следует выводная труба 11а для выведения газов из системы. Следует обратить внимание на то, что во избежание загромождения изображения на этой и последующих фигурах показаны только одна контактная стадия и одна стадия поглощения. То есть, вторая контактная стадия и вторая стадия поглощения, а также дополнительные аппараты и соединительные линии, используемые на заводе для получения серной кислоты с применением двойного контакта, двойного поглощения, вместо этого представлены одним элементом 9а, чтобы избежать загромождения и излишней сложности при изображении оборудования, не имеющего непосредственного отношения к усовершенствованиям настоящего изобретения. Специалисты в данной области техники также легко поймут, что контактная установка 7а и поглотительная установка 8а обычно включают в себя больше физических элементов и больше взаимосвязей, чем показано здесь на упрощенных схемах. Кроме того, дополнительное оборудование 9а показано как один элемент на этой и последующих фигурах, но и здесь задействованные аппараты и соединительные линии включают в себя больше элементов в более сложных компоновках. Обратите внимание также, что на всех фигурах элементы, которые имеют общую функциональность, обозначаются одним и тем же начальным идентификационным номерным знаком. Но поскольку такие элементы могут различаться по размеру, количеству впускных и/или выпускных портов и т.д., они могут быть обозначены разными последующими идентификационными индикаторами (например, реактор 5а, 5b, 5с и т. д.).

В случае завода 1а по производству серной кислоты серу 12 и атмосферный воздух 13, подаваемые в реактор 5а по впускным отверстиям 5А и 5В, соответственно, реагируют друг с другом с образованием SO_2 . Газы, выходящие из реактора, содержащие этот SO_2 , получают из реактора 5а через выпускное отверстие 5аС и направляют на впускное отверстие 6аА теплообменника 6а, где охлаждают эти газы. Охлажденные реакторные газы затем направляют от выпускного отверстия теплообменника 6аВ в контактную установку 7а на впускное отверстие 7аА. В контактной установке 7а SO_2 в охлажденных реакторных газах преобразуется в SO_3 , а затем газы из контактной установки 7а направляют из выпускного отверстия 7аВ в поглотительную установку 8а через впускное отверстие 8аА. В поглотительной установке 8а SO_3 поглощается более слабым раствором серной кислоты с получением требуемого продукта - серной кислоты с более высокой концентрацией. Эту серную кислоту с более высокой концентрацией отводят из выпускного отверстия 8аВ, а оставшиеся неабсорбированные газы из контактной установки отводят из выпускного отверстия 8аС и затем направляют на дополнительное

оборудование 9a для последующей обработки обычным образом.

На фиг.1b показана схема другого типа обычного DCDA в предшествующем уровне техники, которая раскрыта, например, в US8043597. В данном случае DCDA завод 1b по производству серной кислоты использует атмосферный воздух, но включает в себя две стадии сжигания серы в общем реакторе. Схема на фигуре 1b аналогична схеме на фигуре 1a за исключением того, что реактор 5b предназначен для обеспечения двух стадий сжигания (например, первого сжигания при более низкой температуре, за которым следует второе сжигание при более высокой температуре) и для этой цели содержит два впускных отверстия 5bB, 5bD для атмосферного воздуха 13. Кроме того, теплообменник 6b обычно отличается тем, что в нем задействован несколько иной объем выходящих из реактора газов при несколько иной температуре. Преимущества завода 1b по производству серной кислоты заключается в том, что использование постадийного сжигания может уменьшить образование NO_x в реакторе 5b, и все же более высокая температура газа на второй стадии позволяет уменьшить размер теплообменника 6b.

Другой подход, рассматриваемый в предшествующем уровне техники, проиллюстрирован схемой на фигуре 1c. Здесь показана принципиальная схема завода 1c по производству серной кислоты на основе использования завода, показанного на фигуре 1a (т.е. с одним реактором), но с использованием (практически) чистого кислорода 12 вместо атмосферного воздуха при сжигании серы. В принципе, желательно получать очень высокие концентрации SO_2 , и, соответственно, объемы технологических газов, с которыми необходимо работать, и, следовательно, размеры всего оборудования, расположенного ниже реактора по технологическому потоку, могут быть значительно уменьшены. Однако завод 1c непрактичен, потому что реактор 5c будет работать при чрезвычайно высоких температурах (около 3900°C), а приспособленные к таким условиям промышленные реакторы нецелесообразны с коммерческой точки зрения. Кроме того, потребуется теплообменник 6c, способный работать с выходящими из реактора газами при таких чрезвычайно высоких температурах. Кроме того, таких чрезвычайно высоких температурах невозможно предотвратить образование значительного количества NO_x даже из небольшого количества азота, который обычно присутствует в «практически чистом» кислороде. [В этом и других вариантах осуществления, описанных в настоящем документе, чистый кислород может быть получен разными способами, известными специалистам в данной области техники, например, широко известны процессы вакуумной короткоцикловой адсорбции (VPSA) и криогенные процессы разделения воздуха. При использовании процесса VPSA обогащение кислорода обычно ограничивается примерно 93% кислорода максимумом, тогда как криогенное разделение воздуха обычно используется для производства кислорода с концентрацией более 95%. В этих процессах относительное содержание азота уменьшается, а содержание аргона увеличивается при увеличении концентрации кислорода. Например, в случае 93%-ного кислорода (процесс VPSA) присутствует примерно 3% азота и 4% аргона, в случае 95%-ного кислорода (криогенный процесс) остаток составляет примерно 1,2% азота и 3,8%

аргона, а в случае 99,5%-ного кислорода или выше остаток почти полностью представляет собой аргон с азота на уровне в м.д.]

На фигуре 1d показан еще один традиционный подход в предшествующем уровне техники, где постадийное сжигание используется со ступенью теплообмена после каждой стадии горения. В данном случае на DCDA заводе 1d по производству серной кислоты используются три стадии постадийного сжигания и чистый кислород для сжигания серы, но в остальном он аналогичен заводу 1a, показанному на фигуре 1a. Как показано далее, завод 1d содержит три реактора 5di, 5dii, 5diii и три теплообменника 6di, 6dii, 6diii, расположенных ниже каждого реактора по технологической цепочке, соответственно. Серу 12 подают в каждый из реакторов 5di, 5dii, 5diii через впускные отверстия 5diA, 5diiA, 5diiiA, соответственно, в то время как чистый кислород 14 подают только на реактор первой ступени 5di через впускное отверстие 5diB. Преимущество такого расположения заключается в том, что чистый кислород может использоваться вместо атмосферного воздуха, благодаря чему уменьшаются объемы газов и снижается концентрация азота. Благодаря отводу тепла между стадиями снижается температура на стадиях сжигания. Тем не менее, образование некоторого количества NOx, вероятно, является результатом высоких температур в каждом реакторе. Самым большим недостатком является то, что требуется несколько реакторов и теплообменников, а завод 1d является более сложным и дорогостоящим в строительстве и более сложным в эксплуатации.

В еще одном подходе, раскрытом, например, в US4046866, чистый кислород может быть использован для сжигания, причем температуру в реакторе регулируют с помощью рециркуляции дымового газа. На фигуре 1e показан такой подход, при котором завод 1e по производству серной кислоты имеет схему, аналогичную показанной на фигуре 1a (а именно содержит реактор 5e, теплообменник 6e, контактную установку 7e и поглотительную установку 8e в такой же конфигурации), но также включает контур 20 рециркуляции, который соединяет по текучей среде выпускное отверстие 8eC поглотительной установки 8e с впускным отверстием 5eD реактора 5e. Дополнительное оборудование 10e представляет собой систему обработки хвостового газа для удаления SO₂ из небольшого потока газа, выходящего из контура рециркуляции, перед сбросом в выводную трубу 11e вместо второй контактной и второй поглотительной установок в некоторых из предыдущих примеров. (Дополнительное оборудование 10e было идентифицировано иначе, чем дополнительное оборудование 9a, 9b и т. д. на предыдущих фигурах, поскольку весь поток газа больше не проходит через все это оборудование. Скорее это - только небольшой продувочный поток, содержащий инертные газы, поступающие с поставляемым чистым кислородом.) При таком расположении холодные неабсорбированные газы контактной установки из поглотительной установки 8e можно перекачивать с помощью насоса 21 в реактор 5e, чтобы разбавлять и охлаждать газы сжигания в реакторе 5e. Этот подход дает преимущество, но требует очень большого объема потока рециркуляции. Несмотря на то, что рециркуляционные газы снижают

температуру реактора, это нежелательным образом увеличивает концентрацию азота и снижает концентрацию диоксида серы в выходящих из реактора газах. Кроме того, большой объем рециркуляции не только ограничивает конверсию, которая может быть достигнута в контактной установке, но и требует увеличения размеров всего оборудования завода выше по технологической цепочке от насоса 21, и энергопотребление является высоким, что связано с работой насоса 21 (в результате большого задействованного объема и значительного перепада давления, который он должен преодолеть, что дополнительно требует более сложной конструкции насоса 21). Итоговый результат заключается в том, что объем газа в системе ниже, чем в обычных заводах, где для сжигания используется атмосферный воздух, но этот объем только на ~ 30% меньше, что устраняет большую часть теоретического выигрыша от использования чистого кислорода.

Недавно в SA3021202 был раскрыт еще один подход, где в усовершенствованном заводе по производству серной кислоты использовано погруженное сжигание и чистый кислород для сжигания серы, а также может быть включена рециркуляция небольшого количества дымового газа после стадии поглощения. Такая планировка показана на схеме на фигуре 1f. В данном случае способ сжигания серы на заводе 1f по производству серной кислоты включает в себя первичное (погруженное) сжигание в реакторе 15f погруженного сжигания, за которым следует вторичное сжигание в реакторе 5f, который функционально похож на реактор 5a на фигуре 1a. В соответствующем процессе газовую смесь, содержащую диоксид серы и пары серы, образующиеся в результате первичного сжигания, направляют в конденсатор серы 18f, где пары серы конденсируют, выводят и возвращают в реактор 15f погруженного сжигания. Оставшуюся несконденсированную газовую смесь, содержащую концентрированный диоксид серы и остаточные пары серы, направляют в реактор 5f. Как и в других проиллюстрированных вариантах осуществления с использованием чистого кислорода, завод 1f по производству серной кислоты использует сырьевую серу 12 и чистый кислород 14, а остальная часть завода содержит теплообменник 6f, контактную установку 7f, поглотительную установку 8f и дополнительное оборудование 10f. Дополнительно завод 1f по производству серной кислоты включает в себя контур 20 рециркуляции, который по конструкции и функциям аналогичен схеме, показанной на фигуре 1e. Применение погруженного сжигания выгодно тем, что для регулирования температуры сжигания не требуется большой объем рециркуляции газа. Кроме того, образование NO_x минимально из-за низкой рабочей температуры. Рециркуляцию применяют только для максимальной конверсии диоксида серы и утилизации кислорода. Предпочтительно, чтобы объем газа, проходящего через завод, был небольшим, и, таким образом, размеры всего необходимого оборудования могут быть значительно меньше. Однако проиллюстрированная система на основе погруженного сжигания является относительно сложной, поскольку необходимо иметь дело с парами серы при высокой температуре, и с этим связаны проблемы с материалами. Кроме того, как и в случае контура рециркуляции на фигуре 1e, насос 21 должен

преодолевать значительное падение давления на всем оборудовании в технологической цепочке завода, что требует более сложной конструкции насоса.

В еще одном подходе, о котором можно сказать, что основан на традиционных подходах в предшествующем уровне техники, на фигуре 1g показана схема установки серной кислоты 1g, где используется постадийное сжигание с двумя стадиями и чистый кислород при сжигании серы, и где дымовой газ после стадии поглощения дополнительно направляется на рециркуляцию. Таким образом, завод 1g сочетает постадийный подход к сжиганию, показанный на фигуре 1d, с полезной рециркуляцией, представленной на фигуре 1e. Как показано, две стадии сгорания проводят последовательно в реакторах 5gi и 5gii, где охлаждение осуществляют после каждой стадии в теплообменниках 6gi и 6gii, соответственно. При использовании постадийного сжигания уменьшается объем потока, направляемого на рециркуляцию, но в реакторах остается относительно высокая концентрация азота. Как и в других вариантах осуществления, где используется рециркуляция дымовых газов, размеры всего оборудования на заводе должны быть несколько больше, чем в случае завода без рециркуляции, наряду с потреблением энергии, связанной с применением рециркуляционного насоса 21. Однако, по сравнению с одностадийным сжиганием по варианту осуществления на фигуре 1e задействован уменьшенный поток газа, и, следовательно, энергозатраты меньше. Но при этом завод более сложный и затратный. По сравнению с вариантом осуществления с погруженным сжиганием на фигуре 1f, задействован больший поток газа, но система немного менее сложная.

Однако завод по производству серной кислоты по настоящему изобретению может быть очень похож на вариант осуществления, показанный на фигуре 1e, за исключением того, что добавлена вторая схема рециркуляции, которая служит для рециркуляции части выходящих из реактора газов обратно в реактор. Температура реактора и образование NOx снижаются при минимальном дополнительном оборудовании и усложнении процесса. На фигуре 2a показана схема завода 2a по производству серной кислоты согласно изобретению, которая, как и в предыдущих вариантах осуществления, содержит реактор 5, теплообменник 6 реакторных газов, контактную установку 7, поглотительную установку 8 и дополнительное оборудование 10. Серу 12 и чистый кислород 14 подают на впускные отверстия 5A и 5B реактора, соответственно, для сжигания. Однако здесь газы из первого контура 30 рециркуляции и второго контура 40 рециркуляции используют для разбавления и охлаждения газов сжигания в реакторе 5. Первый контур 30 рециркуляции соединяет по текучей среде выпускное отверстие 6B теплообменника 6 реакторных газов с впускным отверстием 5D реактора 5 и, таким образом, часть охлажденных реакторных газов из теплообменника 6 реакторных газов направляют на рециркуляцию, в то время как второй контур 40 рециркуляции также соединяет по текучей среде выпускное отверстие 8C поглотительной установки с впускным отверстием 5D реактора 5 и, таким образом, часть неабсорбированных газов контактной установки из поглотительной установки 8 направляют на рециркуляцию.

Преимущества такого подхода многочисленны. Применение первого контура 30 рециркуляции приводит к уменьшению объема газов по всему заводу, и, следовательно, размеры оборудования могут быть значительно меньше (например, аналогично тому, как это происходит в варианте осуществления на основе погруженного сжигания на фигуре 1f), и потребляемая мощность насоса 41 рециркуляционных дымовых газов во втором контуре 40 рециркуляции снижается. Желательно использовать только одну стадию сжигания (т.е. один реактор и теплообменник). Кроме того, система обеспечивает значительно более низкие концентрации азота и значительно более высокие концентрации диоксида серы, тем самым снижая риск образования NO_x , позволяя при этом повышать рабочие температуры реактора и использовать теплообменник газов реактора с меньшими размерами. Кроме того, размеры оборудования, находящегося ниже по технологической цепочке от теплообменника 6 реакторных газов, могут быть значительно меньше, чем в случае завода, представленного на фигуре 1e, в результате уменьшения объема газа, поступающего в поглотительную установку 8, больше энергии может быть отведено в теплообменнике 6 реакторных газов. При этом падение давления, которое насос 31 в первом контуре рециркуляции 30 должен преодолеть, также незначительно, что приводит к снижению потребляемой мощности, требуемой для общего объема рециркуляции. Кроме того, количество рециркуляционного дымового газа во втором контуре 40 рециркуляции больше не важно с точки зрения контроля температуры в реакторе сжигания. Специалисты средней квалификации поймут, что количество газа в контуре 40 рециркуляции теперь зависит только от конверсии SO_2 в SO_3 в контактной установке 7 и просто служит для рециркуляции непрореагировавших SO_2 и O_2 в реактор 5 для дополнительной конверсии в SO_3 . Специалисты средней квалификации также поймут, что температуру реактора 5 можно регулировать, увеличивая или уменьшая количество рециркуляционного газа в первом контуре рециркуляции. Специалисты средней квалификации также поймут, что теплообменник 6 реакторных газов может состоять из одной ступени, такой как котел, или нескольких ступеней (например, комбинация котла и перегревателя), а также может требовать параллельного использования нескольких параллельно работающих блоков для размещения больших производственных мощностей.

В принципе, для применения в качестве насосов 31 и 41 в двух контурах рециркуляции можно рассматривать любой тип насоса, включая воздуходувки или вентиляторы (например, согласно US4552747) или эжекторы (например, согласно US6508998, где в данном случае кислород будет использоваться в качестве активной текущей среды). Однако из-за большей разницы давлений, с которой насос 41 должен справляться во втором контуре 40 рециркуляции, насос 41, вероятно, должен иметь более усовершенствованную конструкции, чем насос 31 в первом контуре 30 рециркуляции.

В системе 2a температуру реактора 5, размер и температуру на выходе теплообменника 6 реакторных газов следует устанавливать в соответствии с информацией, известной в предшествующем уровне техники, относящейся к варианту осуществления на фигуре 1e, но теперь рабочую температуру и конструкцию контактной

установки 7 можно оптимизировать для максимальной конверсии SO_2 в SO_3 без необходимости обеспечения достаточного потока в контуре 20 рециркуляции для охлаждения реактора 5e. Кроме того, при проектировании и эксплуатации систем по изобретению, подобных показанным на фиг.2а, специалисты в данной области техники могут руководствоваться информацией, представленной в следующих примерах.

На фигуре 2b показана схема другого, предпочтительного варианта осуществления изобретения. Здесь завод 2b по производству серной кислоты по существу похож на завод, представленный на фигуре 2а, но здесь дополнительно используется рециркуляционный теплообменник 32 в первом контуре 30 рециркуляции для дальнейшего охлаждения охлажденных, выходящих из реактора газов, направляемых на рециркуляцию. Это дополнительное охлаждение уменьшает объем, необходимый в первом контуре 30 рециркуляции и, следовательно, размер насоса 31i и связанное с ним энергопотребление, а также размер реактора 5 и теплообменника 6 реакторных газов.

На фигуре 3 показана схема традиционной системы получения жидкого диоксида серы в соответствии с предшествующим уровнем техники, как описано, например, в US7052670. В этом случае чистый кислород снова может быть использован для сжигания, причем температуру реактора регулируют с помощью рециркуляции дымового газа. На фигуре 3а показан такой подход, при котором система получения жидкого диоксида серы аналогична схеме, показанной на фигуре 1e. То есть система 3 получения жидкого диоксида серы содержит реактор 55 для сжигания серы до диоксида серы и теплообменник 56 для охлаждения выходящих из реактора газов 55. Серу 12 и чистый кислород 14 подают в реактор 55 через впускные отверстия 55А и 55В, соответственно, где они реагируют с образованием SO_2 . Выходящие из реактора газы, содержащие этот SO_2 , получают из реактора 55 на выпускном отверстии 55С и направляются на впускное отверстие 56А теплообменника 56 реакторных газов, где эти газы охлаждают. Однако затем охлажденные реакторные газы направляют из выпускного отверстия 56В в поглотительную подсистему 80, где нежелательный триоксид серы, присутствующий в реакторных газах, удаляют перед ожижением диоксида серы из них в установке 59 ожижения. Как показано на фигуре 3, поглотительная подсистема 80 содержит поглотительную установку 58 и, необязательно, дополнительный поглотительный теплообменник 57, где выходящие из теплообменника 56 газы дополнительно охлаждаются перед поступлением в поглотительную установку 58. Как хорошо известно в данной области техники, такое дополнительное охлаждение реакторных газов желательно для того, чтобы отвести как можно больше энергии до стадии поглощения. Следует отметить, что реакторные газы обычно охлаждают примерно до 140°C (но не ниже, иначе в противном случае возможна кислотная конденсация).

Как показано на фигуре 3, впускное отверстие в поглотительной подсистеме 80 таким образом является впускным отверстием 57А поглотительного теплообменника 57. Реакторные газы дополнительно охлаждают и затем направляют из выпускного отверстия 57В на впускное отверстие 58А поглотительной установки 58. Нежелательный триоксид

серы затем удаляют так же, как это делают в другой поглотительной установке, описанной выше (т.е. триоксид серы поглощается более слабой серной кислотой с получением более концентрированной серной кислоты, которую выводят из выпускного отверстия 58В. Часть неабсорбированных выходящих из реактора газов затем направляют из выпускного отверстия 58С на впускное отверстие 59А установки 59 ожижения, где диоксид серы ожижают и отводят в виде товарного продукта из выпускного отверстия 59В. Кроме того, другая часть неабсорбированных выходящих из реактора газов из выпускного отверстия 58С сразу направляют обратно в реактор 55 на впускное отверстие 55D через контур 70 рециркуляции. Эта другая часть газов, сразу направляемых на рециркуляцию в реактор 55, используют для регулирования температуры реактора. Кроме того, оставшиеся неожиженные газы из установки 59 ожижения направляют из выпускного отверстия 59С, после чего они присоединяются к этой другой части газов в контуре 70 рециркуляции и, таким образом, также поступают на рециркуляцию обратно в реактор 55. В целях упрощения и во избежание загромождения изображения, дополнительное оборудование, необходимое для этих дополнительно требуемых стадий процесса, известных специалистам в данной области техники, для простоты представлено дополнительным оборудованием 60 на фигуре 3. Такое дополнительное оборудование 60, например, представляет собой систему обработки хвостового газа для удаления диоксида серы из небольшого потока газа, выходящего из контура рециркуляции, перед сбросом в выводную трубу 61. При таком расположении более холодные газы из поглотительной установки 58 можно перекачивать с помощью насоса 71 в реактор 55 для разбавления и охлаждения содержащихся в нем газов сжигания. Такой подход требует большого потока рециркуляции и требует увеличения размера всего оборудования в системе до насоса 71. Из-за низкой рабочей температуры в поглотительной установке 58 происходит значительная потеря энергии из-за охлаждения всего газового потока.

Далее, на фигуре 4 показана схема системы получения жидкого диоксида серы согласно изобретению. Система 4 здесь имеет схему, аналогичную показанной на фигуре 3, но вместо этого теперь включает в себя два контура рециркуляции, а именно первый контур 50 рециркуляции, включающий первый насос 51, и второй контур 70 рециркуляции, включающий второй насос 71. Второй контур 70 рециркуляции имеет конфигурацию, аналогичную той, которая показана на фигуре 3. Однако первый контур 50 рециркуляции, который в основном используется для охлаждения реактора 55, отводится сразу с выпускного отверстия 56В из теплообменника 56 газов реактора и, таким образом, перед входом в поглотительную подсистему 80. Таким образом, только часть реакторных газов, требуемых для производства жидкого диоксида серы, направляют в поглотительную подсистему 80 и установку 59 ожижения. Такой подход значительно снижает поток газа, который необходимо охлаждать перед ожижением, и связанные с этим потери энергии уменьшаются. [Как понятно специалистам в данной области техники, теплообменник 56 реакторных газов и поглотительный теплообменник 57 вместо этого могут быть одним теплообменным блоком. Однако показанный вариант осуществления

считается предпочтительным. С функциональной точки зрения первый был бы «котлом» (т.е. производящим пар), а второй «экономайзером» (т.е. производящим горячую питательную воду котла). Кроме того, расположение первого контура рециркуляции может в принципе быть ниже по технологической цепочке от поглотительного теплообменника 57, но предпочтительно его размещать, как показано - между этими двумя теплообменниками, чтобы только теплообменник 56 реакторных газов должен был бы иметь размер для полного потока газа.]

В то время как приведенное выше описание раскрывает общее расположение и действие определенных вариантов осуществления изобретения, специалисты в данной области техники поймут, что некоторые особенности могут нуждаться в некоторой модификации в соответствии с различными ситуациями и оборудованием завода. Однако ожидается, что специалисты в данной области техники легко смогут вносить такие изменения, руководствуясь данным раскрытием и следующими примерами.

Кроме того, специалисты в данной области техники поймут, что упрощенная система, использующая только первый контур рециркуляции при сжигании серы (представленная набором элементов 5, 6, 30 и 31 на фигуре 2b и 55, 56, 50 и 51 на фигуре 4) может по-прежнему обеспечивать многие преимущества для приложений, требующих только газообразного продукта SO_2 (т.е. поток 72 или 74 является продуктовым SO_2 на фигурах 2a и 4, соответственно), где для управления температурой в реакторе используется первый контур рециркуляции. В этом случае атмосферный воздух, обогащенный кислородом воздух или чистый кислород могут использоваться для сжигания серы в зависимости от желаемой концентрации SO_2 в продуктивном потоке. Например, добавление концентрированного газообразного SO_2 в стандартный DCDA завод может рассматриваться как увеличение объема производства на существующих мощностях завода без значительного увеличения объема газа, проходящего через существующее заводское оборудование. Существуют также другие области применения, где используется концентрированный газообразный SO_2 (например, в горнодобывающей промышленности), и в настоящее время для этой цели закупают жидкий SO_2 , а производство SO_2 на месте с использованием упрощенной системы может обеспечить эксплуатационные преимущества и/или экономию затрат. Теоретически, эта упрощенная система также может быть использована там, где требуется более высокая концентрация SO_2 на обычном DCDA заводе, что затем может быть достигнуто путем изменения источника кислорода на обычном заводе с атмосферного воздуха на обогащенный кислородом воздух.

Следующие примеры включены для иллюстрации определенных аспектов изобретения, но не должны толковаться как каким-либо образом ограничительные.

Примеры

Компьютерное моделирование использовали для расчета и сравнения предполагаемых потоков и составов в различных заводах по производству серной кислоты различной планировки, но с одинаковой мощностью для целей прямого сравнения. В этом

сравнении заводы по производству серной кислоты, основанные на каждой из планировок предшествующего уровня техники, показанных на фигурах 1a-1f, были включены вместе с заводами по производству серной кислоты данного изобретения, основанными на схемах, показанных на фигурах 2a и 2b. Для простого сравнения в каждом случае предполагали, что в качестве сырья и для сжигания использовалось 100 молей в час чистой расплавленной серы, и что при сжигании и конверсии в зависимости от конструкции завода использовалось соответствующее стехиометрическое количество атмосферного воздуха или чистого кислорода.

В каждом рассмотренном случае температуру расплавленной серы принимали за 140°C, температуру атмосферного воздуха принимали за 75°C, а кислорода - за 25°C. Кроме того, в этих иллюстративных примерах компьютерного моделирования предполагали, что кислород содержит 99,5% чистого кислорода, а остаток показан как азот только для упрощения присутствующих инертных составляющих. Хотя такие концентрации кислорода типичны для концентраций, полученных из криогенной системы разделения воздуха, остальная часть в таком случае может быть почти полностью аргоном, а не азотом. Предполагается, что специалисты в данной области техники смогут легко скорректировать эти модели в соответствии с типом применяемого производства кислорода, а также с учетом присутствующих составляющих и концентраций. Конверсию SO_2 в SO_3 для случаев с рециркуляцией газа ограничивали 70% максимум, тогда как конкретную степень конверсии для других случаев не использовали, поскольку величина конверсии не влияет на показанные результаты. Такую конверсию использовали в качестве консервативного сравнения с предшествующим уровнем техники, что никоим образом не подразумевает, что более высокая конверсия не подразумевается для системы по данному изобретению. Для расчета энергии, потерянной горячим газом при его охлаждении в поглотительной установке или подсистеме, предполагали, что температура газа на входе поглотительной установки составляет 140°C.

Результаты этого компьютерного моделирования, а именно составы газов (показаны в мол.%) в различных точках газового потока, количественный размер потока (показаны как количество молей газа [округлено]) и температуры газа (показаны в °C), показаны на вышеупомянутых фигурах 1a-1f, 2a и 2b. [Обратите внимание, что газ, полученный из поглотительной установки, идущий к дополнительному оборудованию и выпускной трубе на фигурах 1d-1g, 2a, 2b содержит азот и другие инертные газы, которые содержатся в поступающем сырьевом чистом кислороде вместе с другими компонентами в газе на выходе поглотительной установки, и, следовательно, эти азот и другие инертные газы удаляются через выпускную трубу. Количества этих газов изменяются в зависимости от содержания кислорода в потоке кислорода. Поскольку чистота кислорода может достигать 90%, это сбрасываемое количество, отводимое на дополнительное оборудование, в принципе может содержать до 16,7 молей азота и другого инертного газа. Любая дополнительная обработка этого сбрасываемого потока для сокращения выбросов диоксида серы для этой модели не рассматривалась, чтобы упростить примеры.]

Из приведенных выше примеров ясно видно, что температуру реактора можно регулировать независимо и простым образом, так как в регулировке нуждается только количество в первом контуре рециркуляции, и, следовательно, не должно быть никакого воздействия на остальную часть процесса.

Кроме того, в теплообменнике реакторных газов утилизируется больше энергии из газа, поскольку объем газа, поступающего в поглотительную установку или подсистему, уменьшается, и меньше энергии передается в поглощающую кислоту, поскольку газ охлаждается от температуры газа на входе до температуры поглощающей жидкости.

Кроме того, конверсия диоксида серы в триоксид серы в варианте осуществления системы производства серной кислоты может быть максимизирована в контактной установке без влияния на температуру реактора, тем самым обеспечивается полная свобода для конструирования и эксплуатации контактной установки.

Отметим также, что молярные отношения газов во втором контуре рециркуляции по сравнению с выходящими из реактора газами в вариантах осуществления изобретения на фигурах 2a и 2b составляют примерно 0,14 и 0,16, соответственно. Однако молярные отношения газов в контурах рециркуляции по сравнению с выходящими из реактора газами в вариантах осуществления на фигурах 1e и 1g составляют примерно 0,75 и 0,55, соответственно (т.е. $\gg 0,2$ и, таким образом, значительно больше, чем в вариантах осуществления по изобретению).

В то время как конкретные элементы, варианты осуществления и применения настоящего изобретения были показаны и описаны, понятно, что изобретение не ограничивается этим, поскольку модификации могут быть сделаны специалистами в данной области без отступления от духа и объема настоящего раскрытия, особенно в свете вышеизложенной информации. Такие изменения должны рассматриваться в рамках закона и охвата формулы изобретения, прилагаемой к настоящему документу.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Система для производства серной кислоты, включающая:

реактор для сжигания серы до диоксида серы, включающий впускное отверстие для подачи серы, впускное отверстие для подачи кислорода с чистотой $\geq 90\%$ по объему, впускное отверстие для рециркуляции рециркуляционных газов и выпускное отверстие для выходящих из реактора газов, содержащих диоксид серы;

теплообменник реакторных газов для охлаждения выходящих из реактора газов, содержащий впускное отверстие, сообщающееся по текучей среде с выпускным отверстием реактора, и выпускное отверстие для охлажденных выходящих из реактора газов;

контактную установку для конверсии диоксида серы в триоксид серы, включающую впускное отверстие, соединенное с выпускным отверстием теплообменника реакторных газов, и выпускное отверстие для газов контактной установки;

поглотительную установку для поглощения триоксида серы серной кислотой с получением более концентрированной серной кислоты, включающую впускное отверстие, соединенное по текучей среде с выпускным отверстием контактной установки, выпускное отверстие для концентрированной серной кислоты и выпускное отверстие для неабсорбированных газов контактной установки;

первый контур рециркуляции, состоящий из первого насоса, соединяющего по текучей среде выпускное отверстие теплообменника реакторных газов с впускным отверстием реактора для потока рециркуляции; и

второй контур рециркуляции, состоящий из второго насоса, соединяющего по текучей среде выпускное отверстие поглотительной установки для неабсорбированных газов контактной установки с впускным отверстием реактора для потока рециркуляции.

2. Система по п. 1, где реактор состоит из одной ступени.

3. Система по п. 1, где реактор является единственным реактором для сжигания серы до диоксида серы в системе.

4. Система по п. 3, где отсутствует реактор погруженного сжигания.

5. Система по п. 1, где теплообменник газов реактора является единственным теплообменником газов реактора для охлаждения выходящих из реактора газов в системе.

6. Система по п. 1, где первый и второй насосы выбирают из группы, состоящей из вентиляторов, воздуходувок и эжекторов.

7. Система по п. 1, где первый контур рециркуляции содержит рециркуляционный теплообменник, расположенный перед первым насосом в первом контуре рециркуляции.

8. Система для производства жидкого диоксида серы, включающая:

реактор для сжигания серы до диоксида серы, включающий впускное отверстие для подачи серы, впускное отверстие для подачи кислорода с чистотой $\geq 90\%$ по объему, впускное отверстие для рециркуляции рециркуляционных газов и выпускное отверстие для выходящих из реактора газов, содержащих диоксид серы;

теплообменник реакторных газов для охлаждения выходящих из реактора газов,

содержащий впускное отверстие, сообщающееся по текучей среде с выпускным отверстием реактора, и выпускное отверстие для охлажденных выходящих из реактора газов;

поглотительную подсистему, включающую поглотительную установку для поглощения триоксида серы серной кислотой с получением более концентрированной серной кислоты, где поглотительная подсистема содержит впускное отверстие, соединенное по текучей среде с выпускным отверстием теплообменника реакторных газов, выпускное отверстие для неабсорбированных выходящих из реактора газов и выпускное отверстие концентрированной серной кислоты;

установка ожижения для преобразования газообразного диоксида серы в жидкий диоксид серы, включающее впускное отверстие, соединенное с выпускным отверстием поглотительной подсистемы, выпускное отверстие для газов из установки ожижения и выпускное отверстие для жидкого диоксида серы;

первый контур рециркуляции, включающий первый насос, соединяющий по текучей среде выпускное отверстие теплообменника реакторных газов с впускным отверстием реактора для потока рециркуляции; и

второй контур рециркуляции, включающий второй насос, соединяющий по текучей среде выпускное отверстие установки ожижения для газов установки ожижения с впускным отверстием реактора для потока рециркуляции.

9. Система по п. 8, где поглотительная подсистема включает в себя поглотительный теплообменник, расположенный между впускным отверстием поглотительной подсистемы и поглотительной установкой.

10. Способ получения серной кислоты, включающий:

получение системы по п. 1;

подачу серы и кислорода с чистотой $\geq 90\%$ на впускное отверстие серы и впускное отверстие кислорода реактора, соответственно;

осуществление реакции серы и кислорода в реакторе, тем самым производя выходящие из реактора газы, содержащие диоксид серы;

направление выходящих из реактора газов из выпускного отверстия реактора на впускное отверстие теплообменника газов реактора;

охлаждение выходящих из реактора газов в теплообменнике газов реактора, тем самым производя охлажденные выходящие из реактора газы;

направление части охлажденных выходящих из реактора газов, предназначенной для контактной установки, на впускное отверстие контактной установки;

перекачивание рециркуляционной части охлажденных выходящих из реактора газов на впускное отверстие реактора для потока рециркуляции с помощью первого насоса в первом контуре рециркуляции;

конверсию диоксида серы в части охлаждаемых выходящих из реактора газов, предназначенной для контактной установки, в контактной установке, тем самым производя газы контактной установки, содержащие триоксид серы;

направление газов контактной установки из выпускного отверстия контактной установки на впускное отверстие поглотительной установки;

поглощение триоксида серы из газов контактной установки серной кислотой с получением более концентрированной серной кислоты; и

перекачивание рециркуляционной части неабсорбированных газов контактной установки на впускное отверстие реактора для потока рециркуляции с помощью второго насоса во втором контуре рециркуляции.

11. Способ по п.10, где соотношение молей газов в части выходящих из реактора газов, предназначенной для контактной установки, к суммарному мольному содержанию газов в выходящих из реактора газах составляет менее 0,5.

12. Способ по п.10, где соотношение молей газов в рециркуляционных неабсорбированных газах контактной установки к молям газов в выходящих из реактора газах составляет менее 0,2.

13. Способ по п.10, где концентрация инертных газов в выходящих из реактора газах составляет менее 30 мол.%.

14. Способ по п.10, где концентрация диоксида серы в выходящих из реактора газах превышает 30 мол.%.

15. Способ по п. 10, где соотношение молей кислорода и молей диоксида серы в выходящих из реактора газах составляет менее 0,65.

16. Способ по п. 10, где температура в реакторе ниже, чем 1500°C.

17. Способ по п. 10, где первый контур рециркуляции в системе содержит рециркуляционный теплообменник, а способ включает охлаждение рециркуляционной части охлажденных выходящих из реактора газов в первом контуре рециркуляции в рециркуляционном теплообменнике.

18. Способ получения жидкого диоксида серы, включающий:

приобретение системы по п. 8;

подачу серы и кислорода с чистотой $\geq 90\%$ на впускное отверстие серы и впускное отверстие кислорода реактора, соответственно;

осуществление реакции серы и кислорода в реакторе, тем самым производя выходящие из реактора газы, содержащие диоксид серы;

направление выходящих из реактора газов из выпускного отверстия реактора на впускное отверстие теплообменника газов реактора;

охлаждение выходящих из реактора газов в теплообменнике газов реактора, тем самым производя охлажденные выходящие из реактора газы;

направление части охлажденных выходящих из реактора газов, предназначенной для установки ожижения, на впускное отверстие поглотительной подсистемы;

перекачивание рециркуляционной части охлажденных выходящих из реактора газов на впускное отверстие реактора для потока рециркуляции с помощью первого насоса в первом контуре рециркуляции;

поглощение триоксида серы из части охлажденных выходящих из реактора газов,

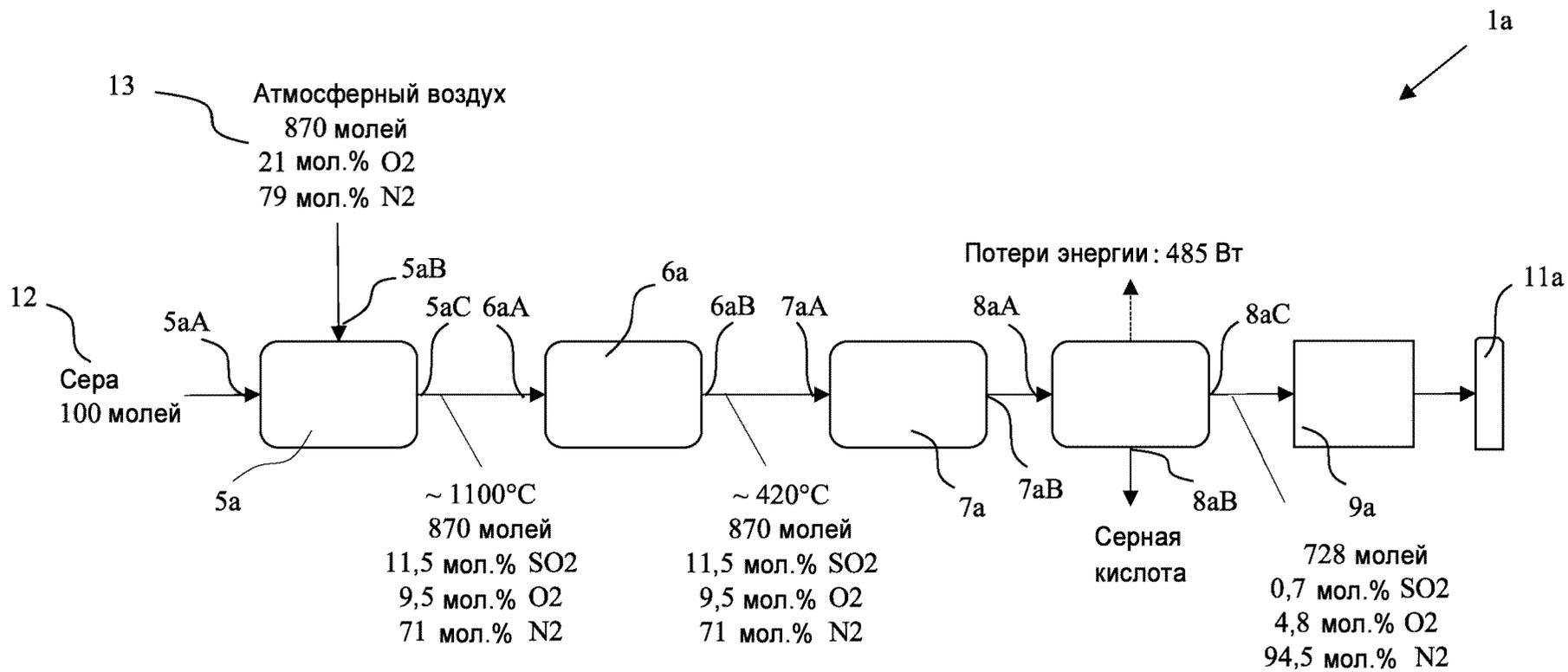
предназначенной для установки ожижения, серной кислотой с получением более концентрированной серной кислоты и неабсорбированных выходящих из реактора газов, содержащих диоксид серы;

направление неабсорбированных выходящих из реактора газов на впускное отверстие установки ожижения;

ожижение диоксида серы их неабсорбированных выходящих из реактора газов, получая жидкий диоксид серы и газы установки ожижения; и

перекачивание рециркуляционной части газов установки ожижения к впускному отверстию реактора для потока рециркуляции с помощью второго насоса во втором контуре рециркуляции.

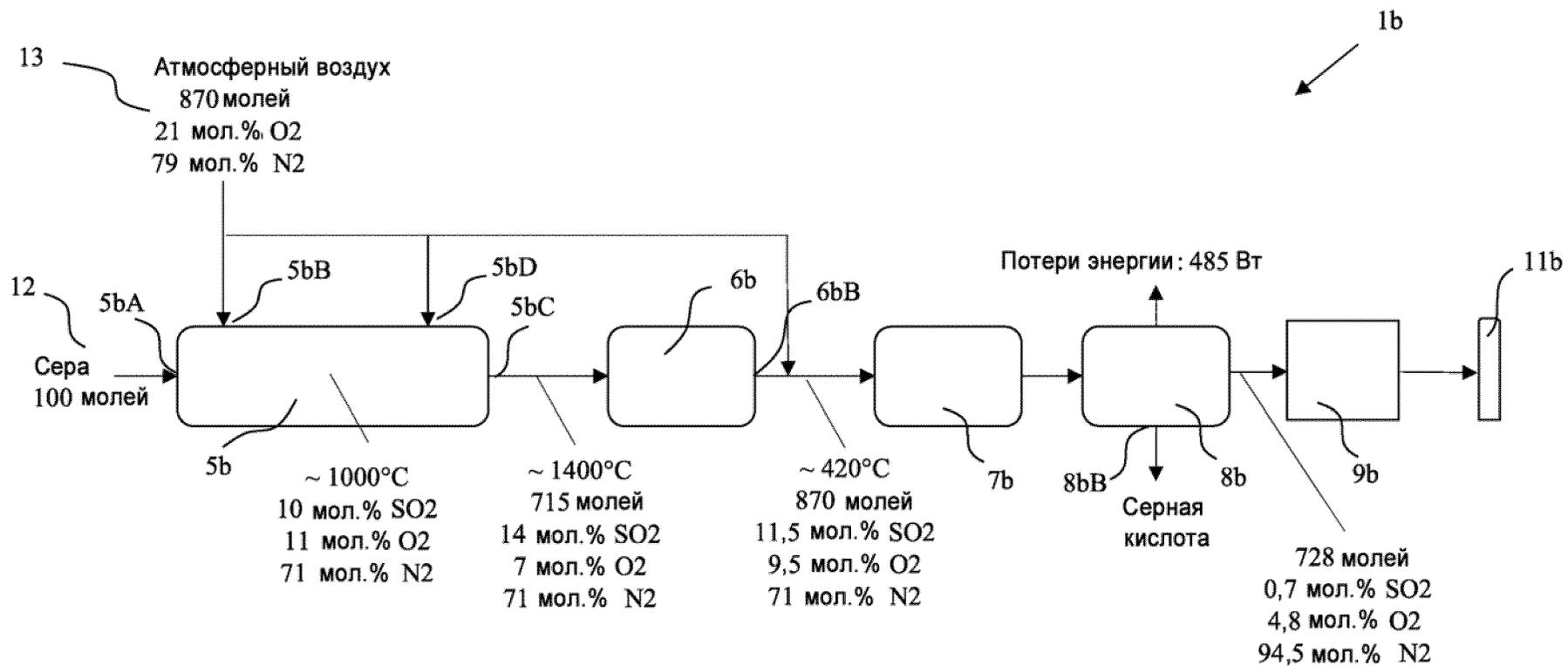
По доверенности



1/11

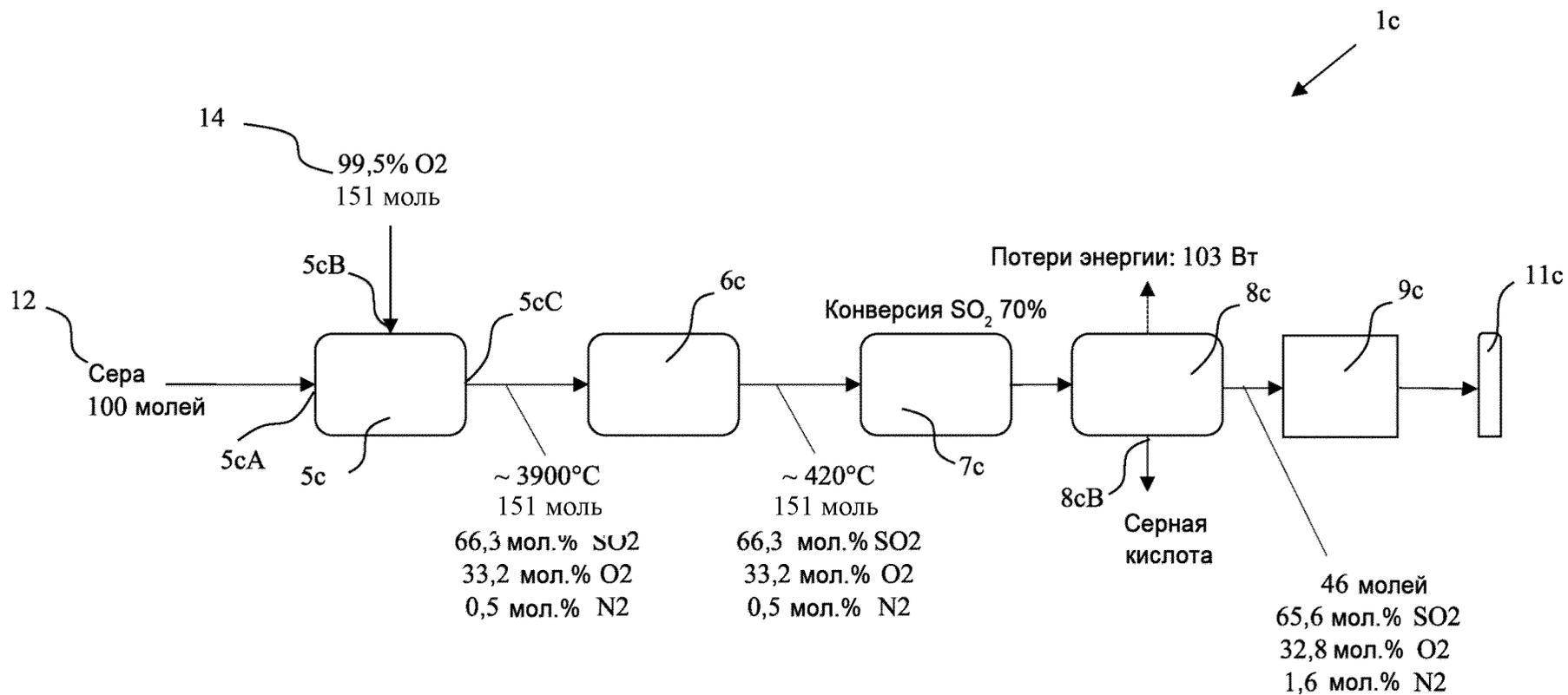
ФИГ. 1а

Существующий уровень техники



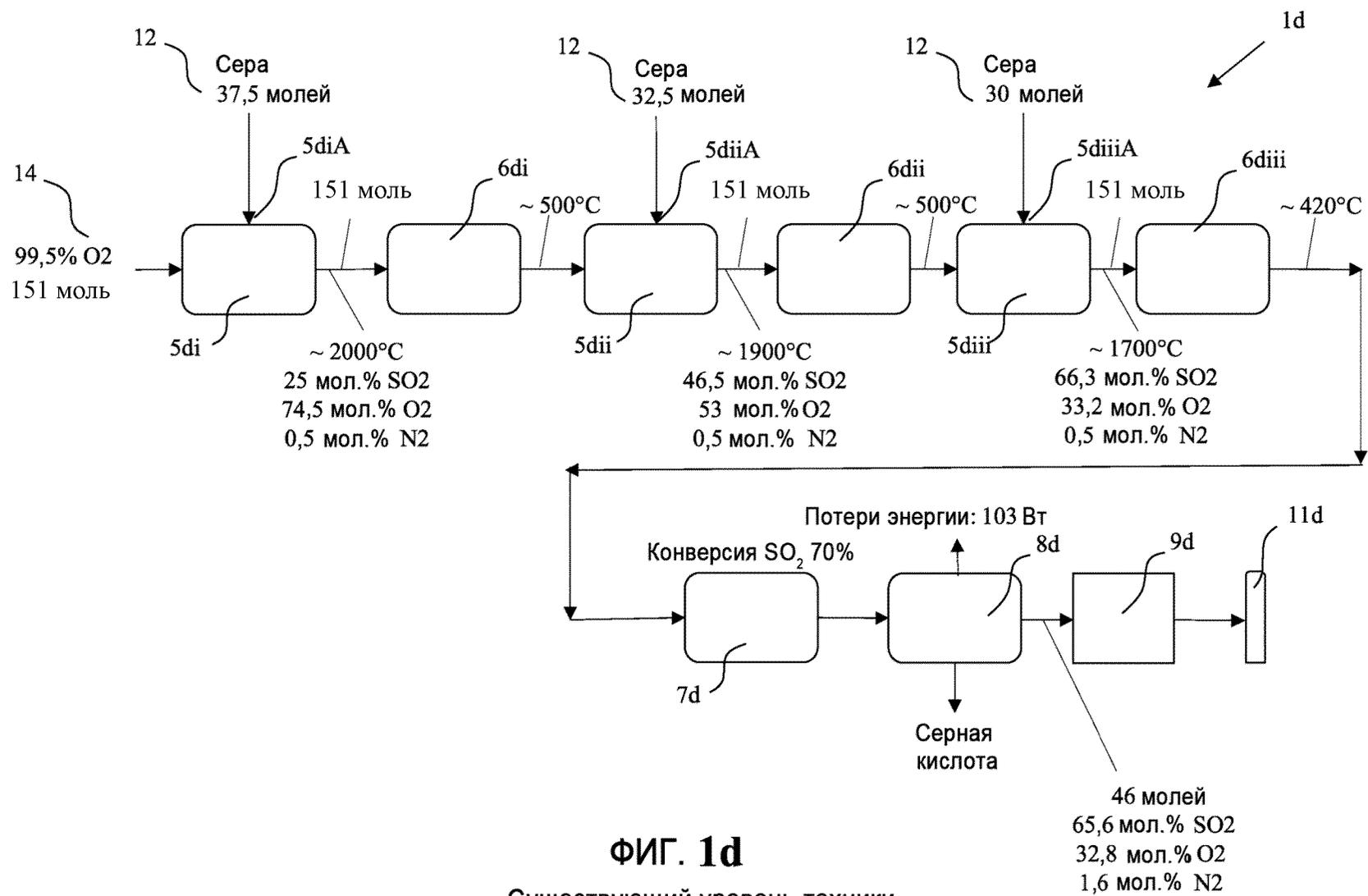
ФИГ. 1b

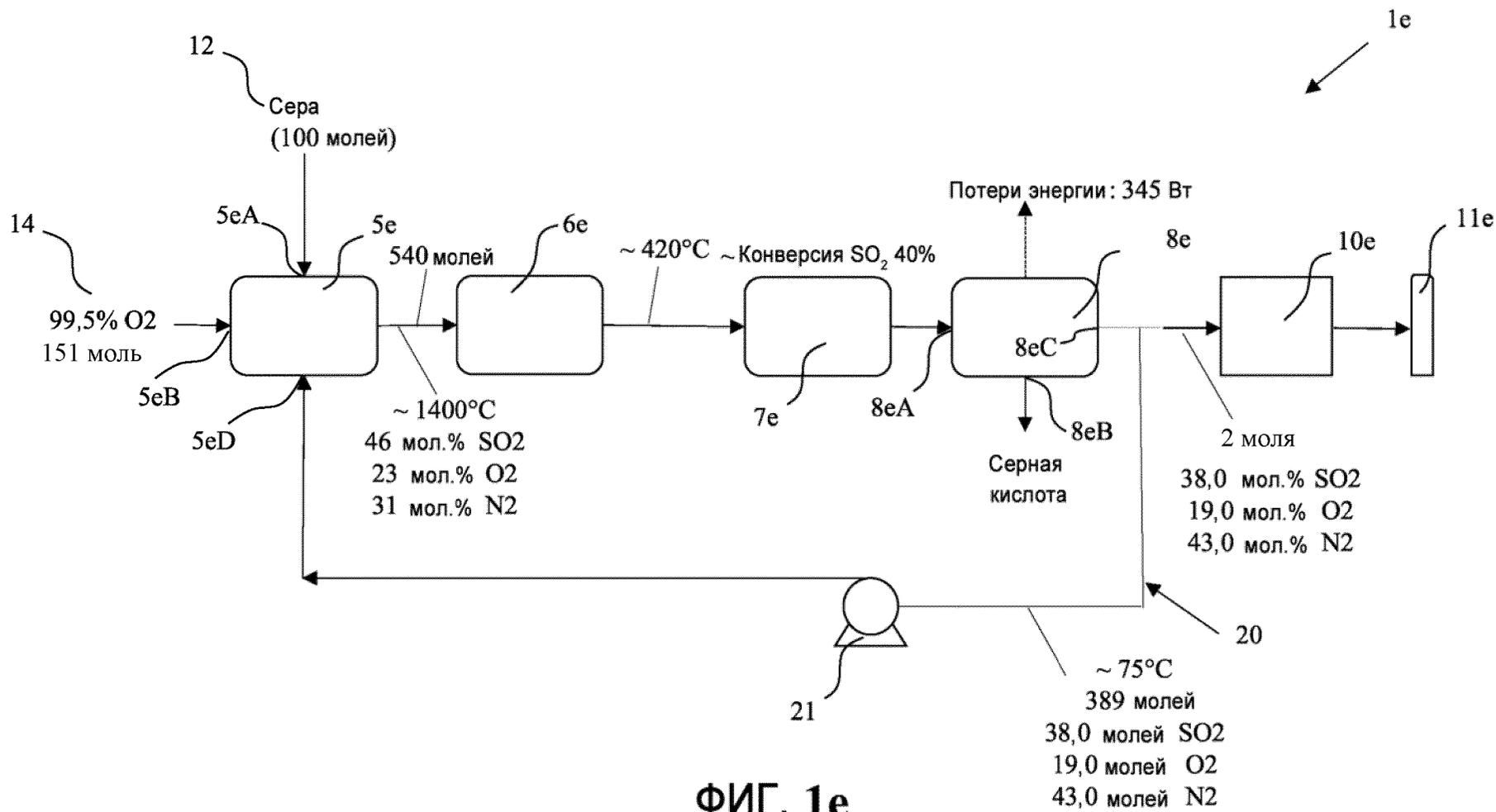
Существующий уровень техники



ФИГ. 1с

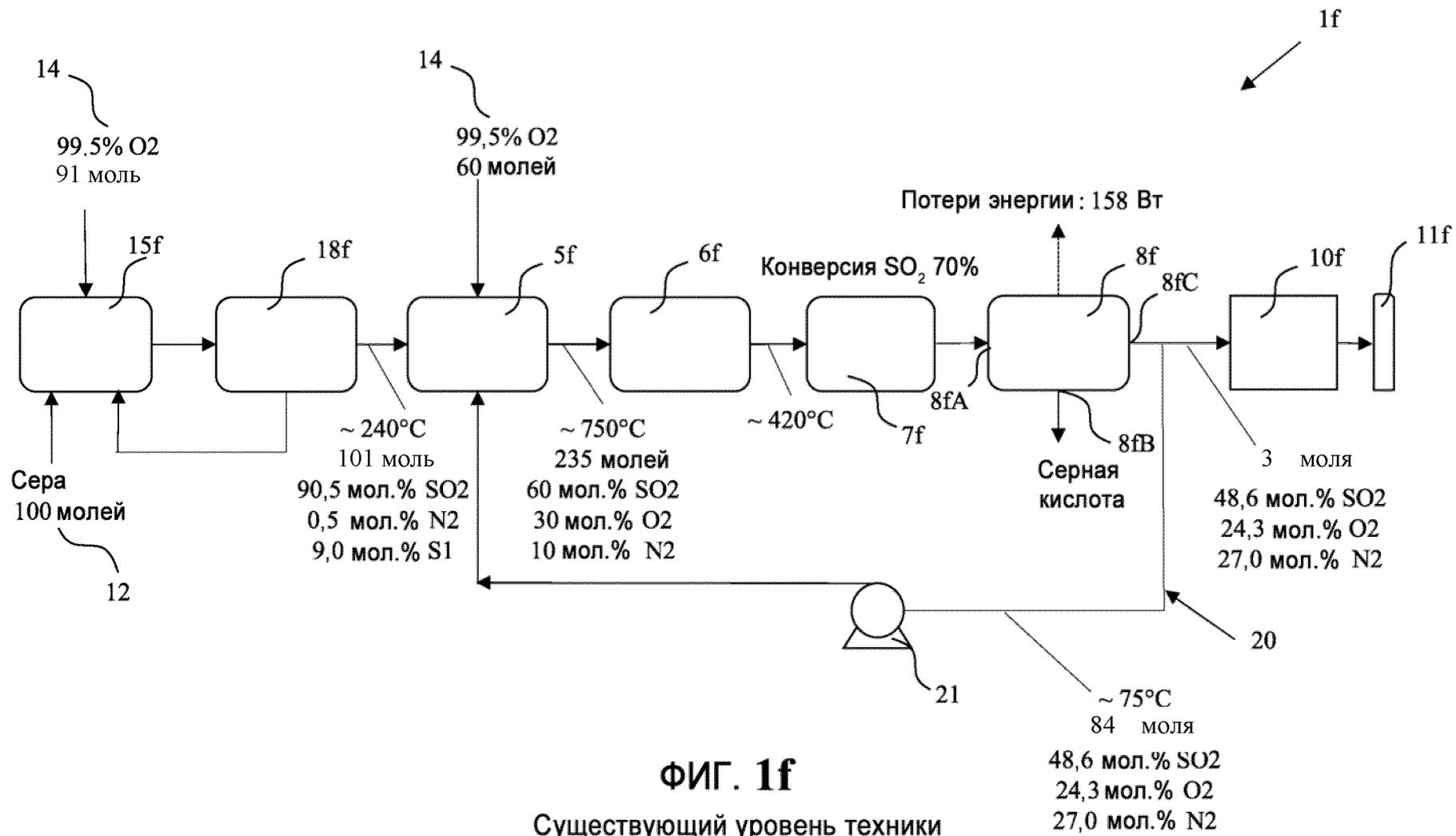
Существующий уровень техники

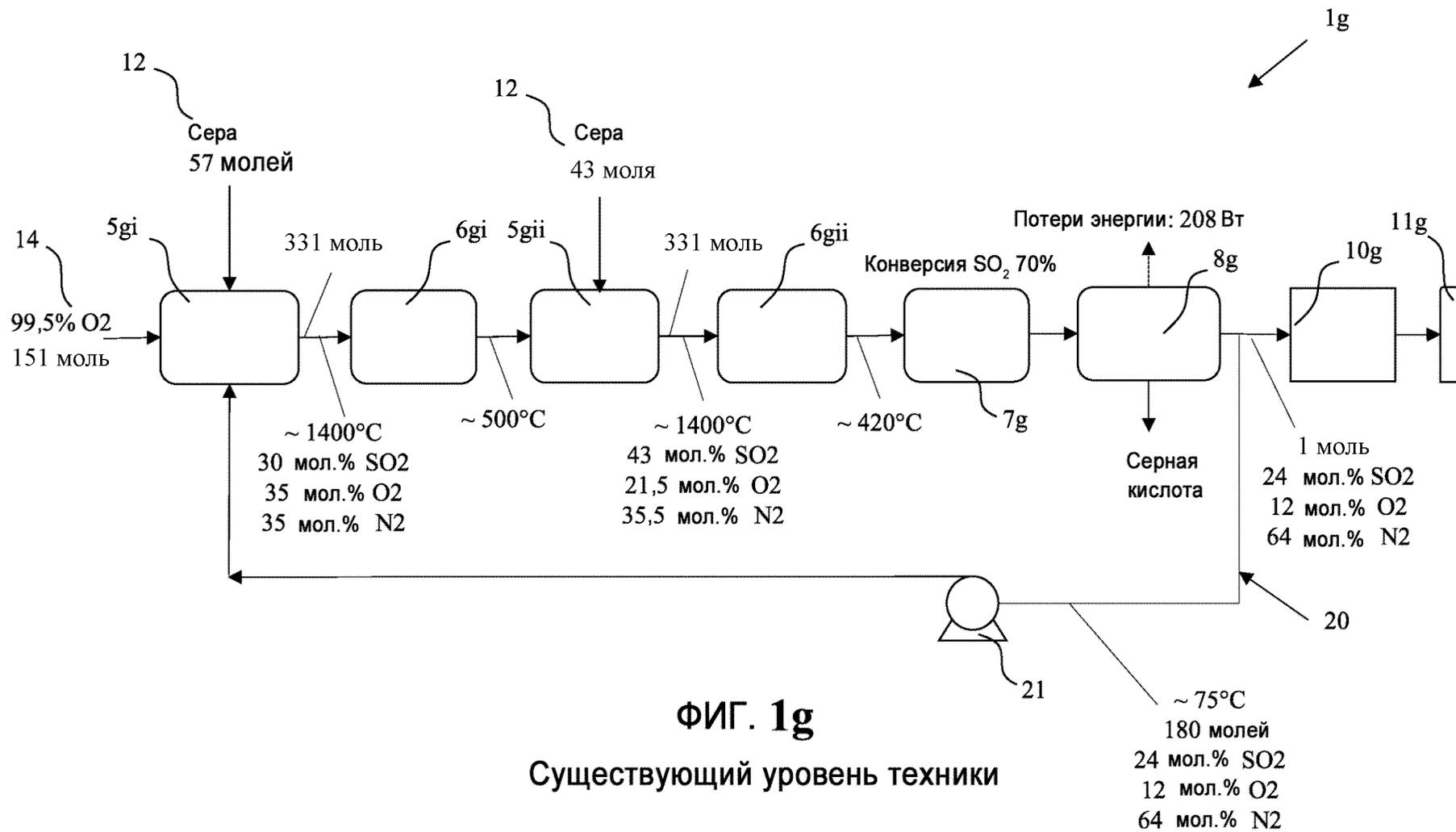




ФИГ. 1e

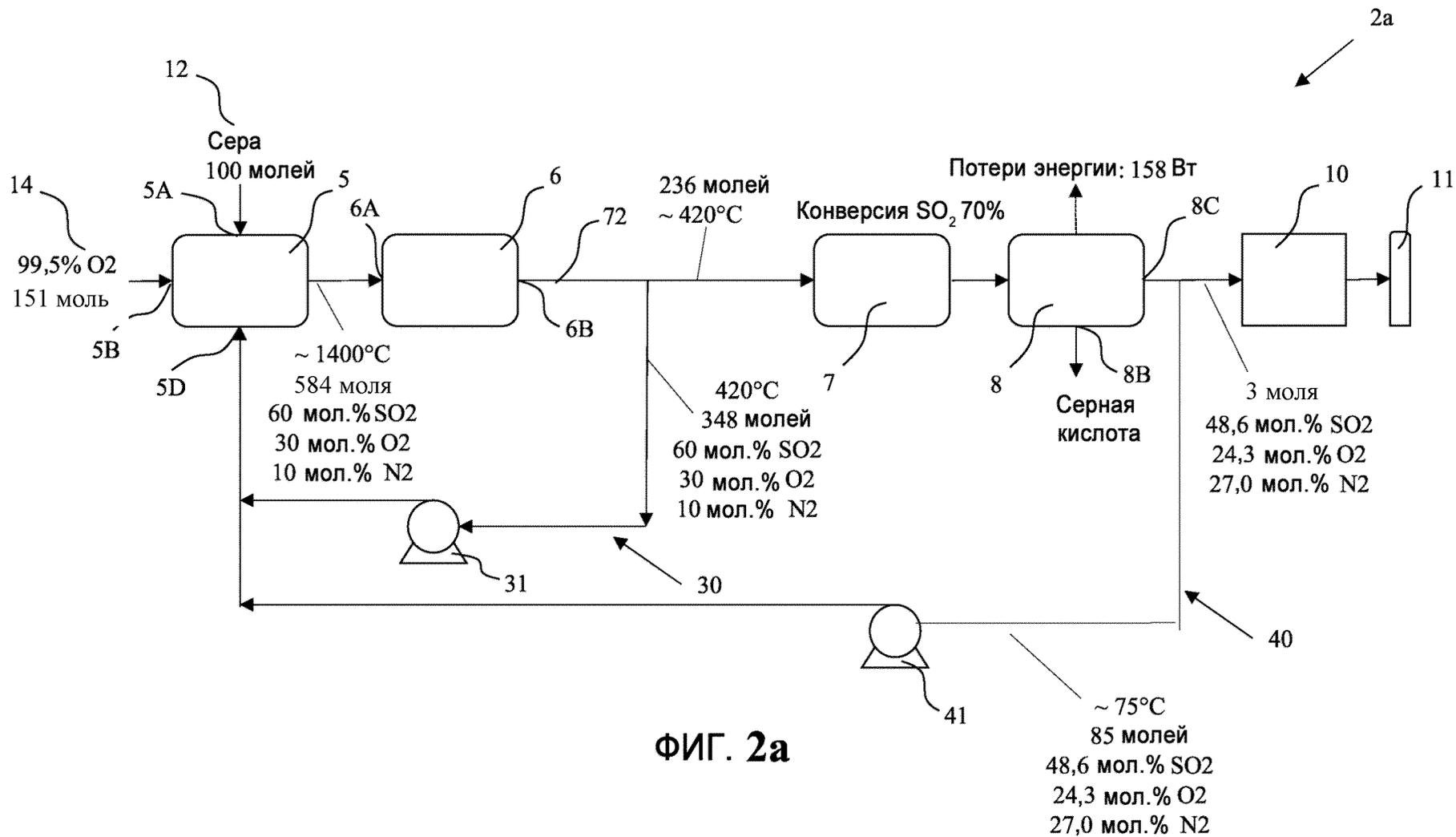
Существующий уровень техники

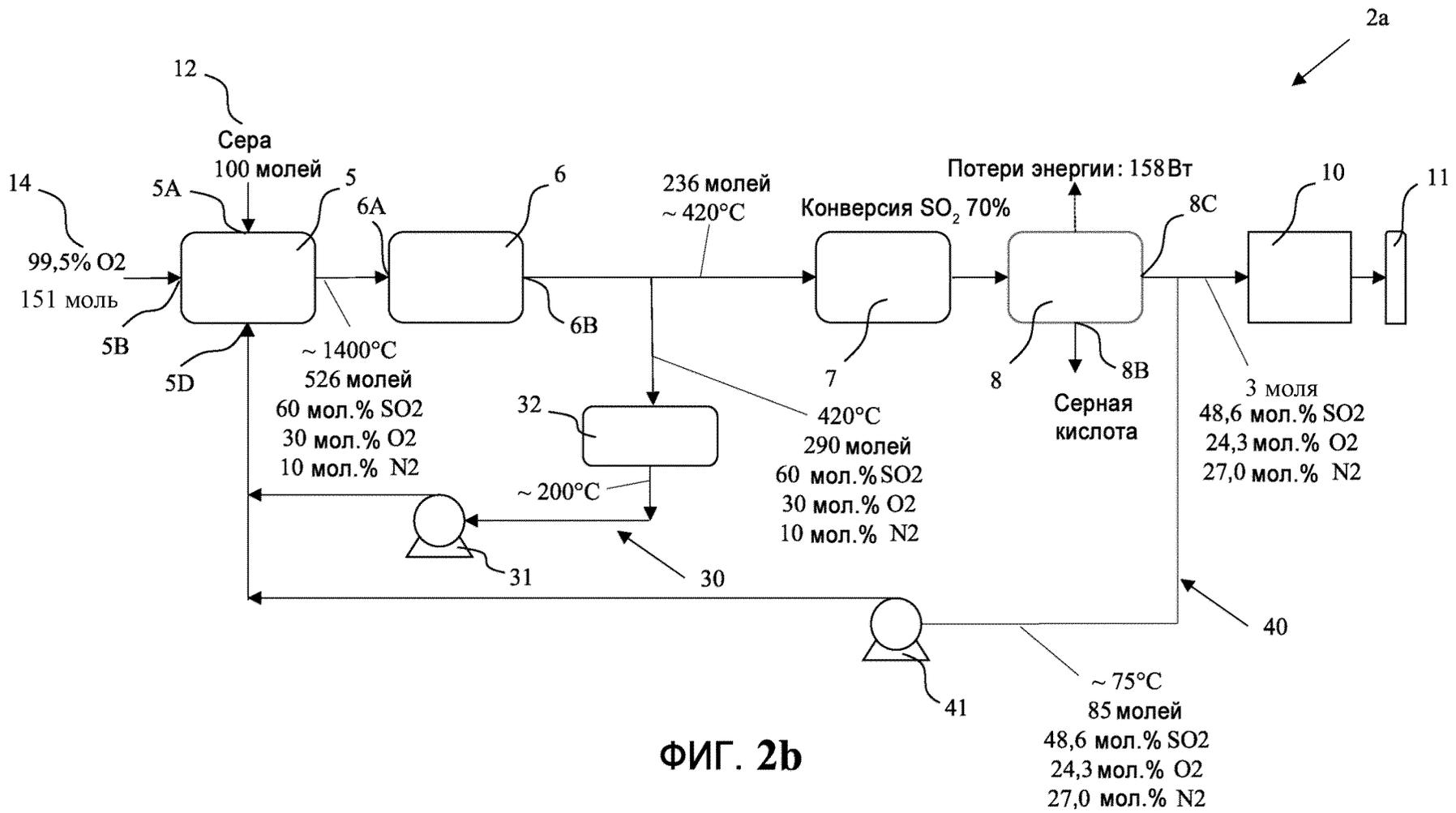




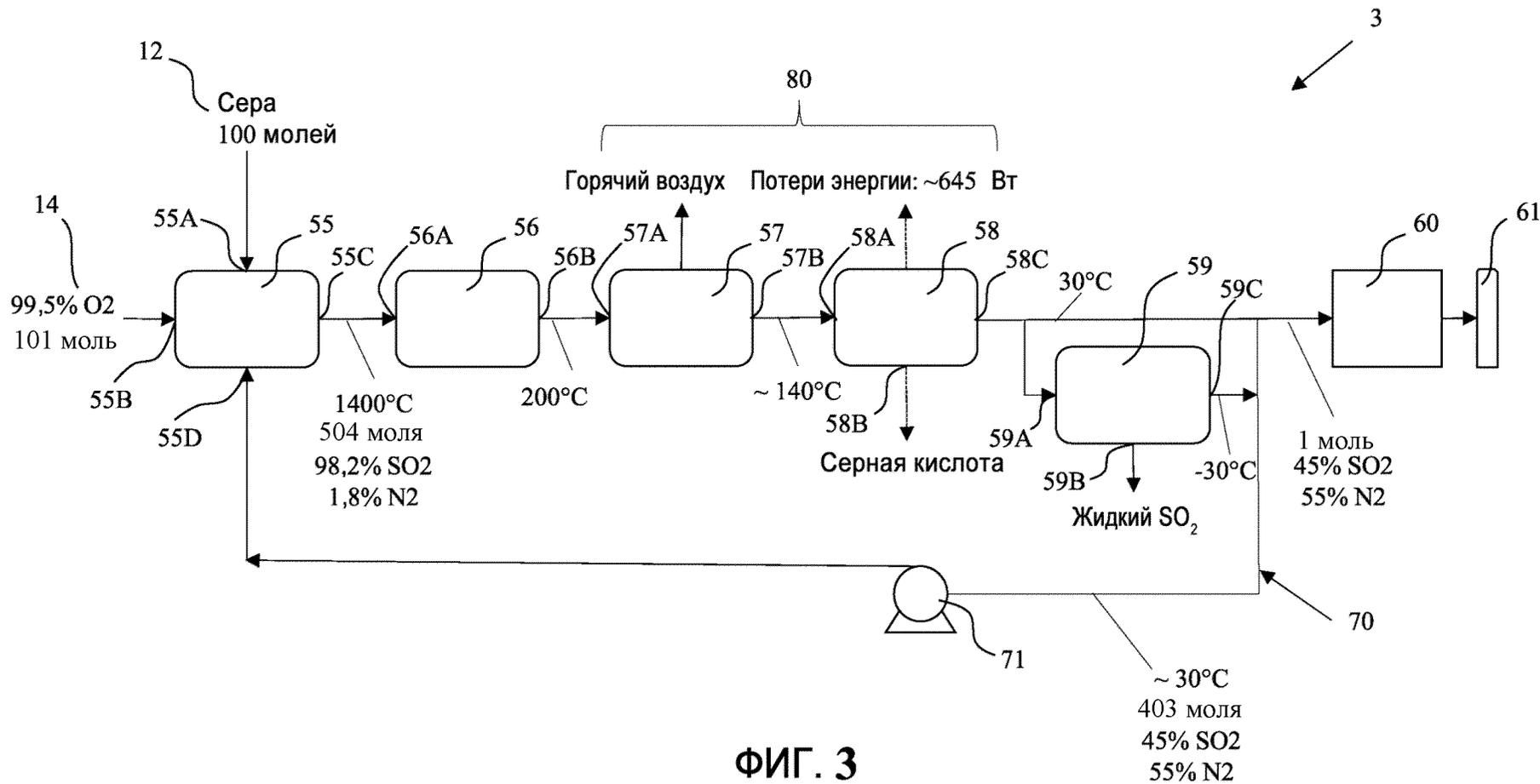
ФИГ. 1g

Существующий уровень техники





ФИГ. 2b



ФИГ. 3

Существующий уровень техники

