



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93108429.6

[45]授权公告日 1998 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1036977C

[22]申请日 93.7.13 [24]颁证日 97.8.16

[21]申请号 93108429.6

[30]优先权

[32]92.7.13 [33]GB[31]NO.9214851.9

[73]专利权人 欧洲共同体委员会欧洲经济共同体
地址 卢森堡卢森堡市

[72]发明人 D·范·韦尔普 H·W·兰根坎普
D·帕帕梅莱蒂奥

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

[56]参考文献

GB1085441 1967.10.1 C01B7/10

GB2045218 1980.10.1 B01D53/34

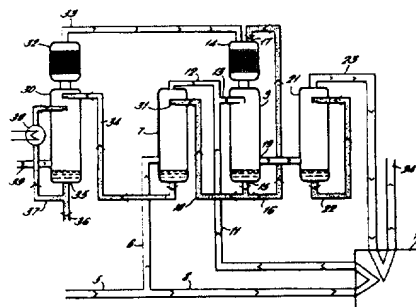
审查员 金泽俭

权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 废气的脱硫方法

[57]摘要

本发明涉及一种从废气中去除 SO₂ 的方法。这种方法包括用含 H₂SO₄, HBr 与 Br₂ 的水溶液与含 SO₂ 的废气接触以生成 H₂SO₄ 与 HBr; 在汽相中使 HBr 催化氧化为 Br₂, 然后将 Br₂ 循环回收至本方法的第一步。



权 利 要 求 书

1. 一种去除废气中二氧化硫的方法,其特征在于用含硫酸、溴化氢和溴的水溶液与含二氧化硫的废气接触以生成硫酸与溴化氢;将所得到的含溴化氢的水溶液进行二阶段汽化得到浓缩的汽相溴化氢,在第一阶段中大量的水分从溶液中被蒸发掉,在第二阶段中HBr与剩余的H₂O一起蒸发;并使该浓缩的汽相溴化氢催化氧化为溴,然后将溴循环回收至本方法的第一步。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于所用的催化剂是承载在氧化铝、氧化硅或氧化锆上的氧化铜、氧化钒或贵金属。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于溴化氢的催化氧化是在200℃—400℃的温度下进行。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于溴化氢的催化氧化所需的停留时间是在2—10秒的数量级。

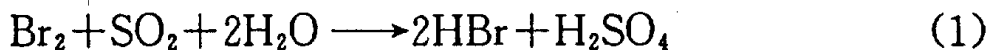
5. 如权利要求3所述的方法,其特征在于溴化氢的催化氧化所需的停留时间是在2—10秒的数量级。

说明书

废气的脱硫方法

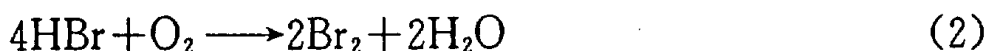
本发明涉及从废气中去除 SO_2 的方法，它包括作为中间步骤的 HBr 的催化氧化，并且生成硫酸作为一个有用的最终产品。

本发明是以一个众所周知的反应为基础的： Br_2 与 SO_2 反应生成硫酸与氢溴酸

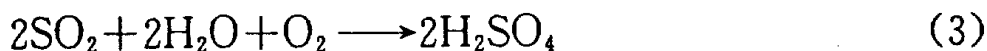


脱硫过程是通过用含有上述两种酸与少量 Br_2 的水溶液与废气接触完成的。在反应过程中，溶液中同时生成这两种酸。

随后，这两种酸通过这样的方法从溶液中分离出来： HBr 被蒸发，然后按下述反应(2)与过量的 O_2 (空气)接触被催化氧化生成 Br_2 。



这样，被消耗的 Br_2 不断再循环，于是这个方法的总反应就如反应式(3)所示，由 SO_2 生成硫酸。



这个方法的每个单一步骤都是众所周知的反应，但是至今为止还没有人把它们结合起来成为一个方法。

已经知道的烟道气的湿式再生脱硫方法包括建立在上述反应(1)基础上的已经知道的 Ispra Mark 13A 方法。

在这个方法中，消耗的 Br_2 的再生是通过 HBr 的电解完成的。有关这个方法已在 EP—A—0016290 与 EP—A—0171570 中讨论。这个方法已成功地发展到试验工厂的规模，并作了广泛的市场调查和相应的成本估计。

从这些调查中显示, 电解装置的投资与运行成本将非常高。例如: 在一个用含 2wt% 硫的煤运行的 500MW 的发电站中, 据估计电解装置将占去约 25% 的总投资, 与 30% 的可实现的运行成本。

电解方法的替代方法一直在研究之中, 但到目前为止还没有结果。例如, 由于 SO_2 的存在, 用烟道气中的 O_2 与汽相 HBr 进行催化氧化是不可行的。因为生成的 Br_2 将直接与 SO_2 反应生成 SO_3 并最终生成汽相的硫酸。这将引起过多的细微的酸液滴的形成(气溶胶的形成), 并且很难除去。

本发明的安排, 可使 HBr 分离出来, 并在一个相当纯净的形式下被氧化, 以避免酸雾/ 气溶胶的形成。这个结果是对原先所谓 *Ispra Mark 13A* 方法中的酸浓缩过程进行革新而获得的。

HBr 的汽相氧化(反应 2)也是一个已知的方法。有很多公开资料涉及到 HBr 的气相催化氧化。绝大多数都应用在有机化学制品的生产方法中, 作为对溴化反应中所产生的气体混合物的处理方法。

本发明的独创之处在于利用反应器液体的特定的汽/ 液平衡性质设计出了一种通过气相催化氧化来再生被消耗的 Br_2 的体系, 并且避免了麻烦而昂贵的电解过程。这对于 HBr 的电解分解来说是一个很大的优点。

因此, 本发明提供了一个从废气中去除 SO_2 的方法, 这个方法包括用含有硫酸, HBr 与 Br_2 的水溶液去接触废气以生成硫酸与 HBr ; 以及用气相催化方式氧化 HBr 生成 Br_2 , 这样就可以回收 Br_2 至本方法的第一步中再利用。

含有 SO_2 的烟道气在主反应器(任何一种适当的气液接触装置)中被洗液处理。洗液是一种三元水溶液, 包括约 10wt% 的 H_2SO_4 , 约 20wt% 的 HBr 以及少量的 Br_2 ($< 0.5\text{wt}\%$)。 SO_2 被溶液吸收后立即在液相中按反应(1)进行反应。生成的硫酸与氢溴酸溶解在洗液内。

洗液的主要部分被回收至反应器内以确保充分的气液接触，只有少部分从支流中排出。这个支流的酸成分将被分离出来以使得：

a) 反应过程中生成的硫酸被去除掉；

b) 按反应(1)所生成的 HBr 重新被氧化为 Br_2 。

本实验是通过蒸发来分离出洗液的主要成分。所需要的汽化能部分来自于进入的烟道气(150—200 °C)的可觉察的热量，部分来自于单独的外部热源，所要求的分离过程被证明是可通过利用三元混合液的特殊的气液性质而实行的。

在三元溶液的蒸发过程中，首先进入气相的产物是含有少量 HBr (约 0.3wt%) 的水。当水从溶液中蒸出时，液相的酸浓度逐渐地成比例地增长。当液相中的酸浓度为 $\text{H}_2\text{SO}_4 < 15\text{wt}\%$, $\text{HBr} < 30\text{wt}\%$ 时气相仍主要由纯水构成，这是分离过程的第一步。

此后，气相中 HBr 的含量将急剧增长，最终达到一接近于 HBr/ H_2O 共沸混合物的物质，含 47.2wt% 的 HBr。这一般发生于当液相中的 H_2SO_4 浓度达到约 30wt% 时。在这第二步中，HBr 与 H_2O 同时蒸发，直到液相只剩下硫酸与水。这通常在 H_2SO_4 浓度大于 65wt% 时发生的。

在一个连续的过程中，上面提到的性质被用来将所述的三元液体分离得到三个馏分。第一个馏分包括含有少量 HBr 的水，第二个馏出物为富含 HBr/ H_2O 的混合物，而第三个馏分为剩余物，中等浓度的 H_2SO_4 (65—85wt%)。这个结果可以通过二阶段的持续蒸发获得。

第一阶段包括溶液中约一半的水的蒸发。作一个粗略的估计，100 份进来的液体中含有 10 份 H_2SO_4 , 20 份 HBr, 70 份 H_2O 。大约 34 份水随着 2 份 HBr 被蒸发出来，而液相中含有 15.8wt% 的 H_2SO_4 与 27.2wt% 的 HBr。第一阶段可以利用一部分进来的烟道气的可觉察热量作为蒸发的能源。控制烟道气流的流速与温度是必

要的，它可以限制蒸发，使气相中只存在较少量的 HBr。

第二阶段包括剩余水与 HBr 的蒸发。这个过程可以很方便地通过一个能使浓缩的 H_2SO_4 (例如 80wt%) 循环的强制循环系统来进行。蒸发所需的能量是由外部的热传递介质提供，并直接传递到循环的液体中。并且通入含有氧化所需量的 O_2 的细空气流，使所得的气相能够直接输入进行反应(2)的催化转化器中。

本发明 HBr 的催化氧化在 200—400 °C 时发生。许多种合适的催化剂可以从市场中购得。所需要的停留时间根据反应的温度在 2—10 秒的数量级。在上述条件下，高比率的 HBr (>90%) 可以转化为 Br_2 。

含有 Br_2 的蒸汽必须与再循环的反应器液体接触，溶解那部分可凝结的成分(水与 Br_2)。这样就形成了含有足够 Br_2 的溶液，在反应池内它可以用来作为从废气中去除 SO_2 的洗液，并且完成了整个循环操作。

本发明所用的适当的催化剂组合物包括承载在表面积较小的氧化铝、氧化硅、氧化锆等上面的氧化铜、氧化钒与贵金属。以前报导的 HBr 的催化氧化的反应条件是在 200—400 °C，5—10 秒种停留时间。本发明的试验显示在 200—250 °C 的温度下，1.7—2.5 秒钟的停留时间内，也可以获得满意的 Br_2 得率 (>50%)。

以下将参考附图举例详细说明本发明，附图为：

图 1: 典型的试验工厂规模作业的示意图，

图 2: 强制循环蒸发体系的示意图。

图 3: HBr 氧化试验的实验室规模试验装置的示意图。

图 4: HBr 氧化试验的实验室规模试验装置的较精细的示意图。

参看图 1: 烟道气从通道 5 进入系统。通过通道 5 的烟道气的流向分开为主通道 8 与次通道 6。主通道 8 把烟道气流通过再生热交换器 10 与通道 11 和 13 引入反应器 9。次通道 6 把烟道气流导入预

浓缩器 7。

在反应器 9 中与烟道气中的 SO_2 反应的液相必须已吸收所有的溴蒸气以避免气溶胶的形成。吸收将在反应器 9 上游的溴吸收器 14 中进行。在溴吸收器 14 中，来自反应器 9 中的反应液循环液流是通过通道 16 和进口通道 17 与来自 HBr 催化氧化反应池 32 通过通道 33 的汽流并流接触。

液相由溴吸收器 14 流出，并进入反应器 9，与来自通道 13 的烟道气并流接触。

溴转变为 HBr 后，不含 Br_2 的烟道气通过一个使液滴分离的去雾器从底部出口 19 排出。

从出口通道 19 排出的脱硫烟道气仍含有少量的反应液与 HBr 蒸气。所以一个最终的洗涤器 21 被放置在反应器 9 的下游，在那里污物将被水洗净。生成的洗涤液将被送回反应液中。

在洗涤器 21 中，所生成的洗涤液通过通道 22 再循环。脱硫的烟道气通过通道 23 与一个去雾器而排出，在热交换 10 中重新加热，随后在 24 进入烟道。

反应液中生成的 H_2SO_4 必须从反应液中分离出来，并且浓缩。这个酸是本方法一个有价值的副产物。而且，还必须生成 HBr 气流来作为脱硫所需 Br_2 的来源。这个操作分两阶段进行，第一阶段在预浓缩器 7 中进行，第二阶段在 HBr 蒸发室 30 中进行。

在预浓缩器 7 中，反应液中大部分的水与小部分的 HBr 被蒸发。这个操作步骤伴随着利用进入的烟道气可觉察的热量作为能源的蒸发。

为此目的，再循环反应液的一个支流从通道出口 15 排出反应器 9，经过通道 18，持续流入预浓缩器 7，在那里与从通道 6 进入预浓缩器 7 的一部分热烟道气逆流接触。液体循环增加了气流接触。

再循环反应液的支流是通过一组喷嘴 31 进入预浓缩器 7 的。烟

道气经通道 12 流出予浓缩器 7,再经过通道 13 流入反应器 9。

HBr 蒸发器 30 的作用是为 HBr 催化氧化应器 32 准备气态的进料。剩余的水与 HBr 从中间酸产物中蒸发,这些中间产物从预浓缩器 7 中流出并通过通道 34 进入 HBr 蒸发器 30。液态 H_2SO_4 从出口 35 流出 HBr 蒸发器,在出口 35 它可以作为产品从通道 36 排出或经过通道 37 与加热器 38 重新回收至 HBr 蒸发器 30。从通道 36 排出的酸可以通过现有的酸浓缩方法被浓缩。在图 2 中将会有例子描述。空气将通过通道 39 被导入溴化氢蒸发器 30。

图 1 装置的一个重要特征是所需要的能量能够导入液相,避免了额外的热传送问题。蒸发所需要的热能是相当可观的。这必须由燃料、甲烷的燃烧或电能来提供。

浓缩要进行到得到相当浓度的 H_2SO_4 残渣,这是重要的。最终的酸浓度决定了操作的温度,并因而决定了生成的气体进料的温度。

参看图 2:回流的酸通过通道 41 进入蒸发系统 42 的主体。空气从通道 43 进入系统 42。生成为气体从出口 44 逸出。浓缩的酸产物可从通道 45 流出,或从通道 46 重新回收至系统 42。在通道 46 中流动的酸是通过循环泵 47 来使它循环的。进料的酸可以从通道 48 进入通道 46。循环过程中的酸被通入环状通道 49,这些通道通过与热传递介质 50 相连而被加热。

现在参考图 3:这个装置主要包括一个蒸发器 60,一个催化转化器 64 和一个反应产物的接收系统 68。

蒸发器 60 是通过外部电能加热的。用蠕动泵把控制数量的三元混合反应液通过通道 61 泵到蒸发器 60 的顶部。空气流从通道 62 进入蒸发器 60 的底部。浓缩的 H_2SO_4 在蒸发器 60 的底部聚集起来并流入收集器 63。

来自蒸发器 60 的蒸发产物从通道 65 进入催化反应器 64。催化

反应器 64 填满了商业催化丸片。连接蒸发器 60 与催化反应器 64 的通道 65 是电热的，以此确保催化反应器 64 有恒定的进料温度。催化反应器 64 可以被外部加热以补偿损失的热量。

在反应器 64 的出口有一个通向收集器 67 的水冷的凝聚器 66，水与未经转化的 HBr 将被收集在收集器内。未冷凝的气体通过一系列含有 Na_2SO_4 和 (或) CaBr_2 溶液的洗瓶以收集和分析形成的 Br_2 。

参考图 4：非常类似于示意图 1。烟道气从通道 85 进入体系。在这个通道口有一个大过滤器 86。通道 85 把烟道气流导向预浓缩器 7。随后烟道气通过通道 88 进入主要反应器 9。这里，气体与反应器 9 中的液体和进入反应器 9 的液体并流接触，反应器 9 的液体从通道 16 重新回收到反应器内。

脱硫的烟道气从反应器 9 的底部出口和通道 90 离开反应器 9，并且进入洗涤器 21。生成的洗涤液通过通道 22 重新回收到洗涤器 21。洗涤液也可以从通道 91 回到反应液中。

洗涤器 21 的下游通过通道 93 与一冷却器 92 相连。洗涤器 21 中的成分将被环绕在冷却器外的通道 108 的冷却水所冷却。

反应液中生成的 H_2SO_4 必须从反应液中分离出来并进行浓缩。这步操作分两阶段进行，第一阶段在预浓缩器 7 中进行，然后到 HBr 蒸发器 30 中。液体从通道 94 再循环至预浓缩器。来自反应器 9 的反应液通过通道 95 进入预浓缩器 7。酸浓缩的第二阶段在 HBr 蒸发器 30 中进行，来自预浓缩器 7 的预浓缩液体通过泵 100 与通道 102 被泵入 HBr 蒸发器 30。空气从通道 103 导入 HBr 蒸发器。

浓缩的 H_2SO_4 离开蒸发器 30。HBr 与水从气相被排出蒸发器 30。

被排出的气体从通道 105 进入 HBr 催化氧化反应器 32。离开催化反应器 32 后，气体通过通道 33 进入 Br 吸收器 14，在其中与再循环反应液接触被骤冷。所有可凝聚的气体将溶解在反应液内并导

入主反应器 9。不能凝聚的留在气相中随烟道气排出体系。

在体系中气流(液流)的流动是通过泵 110 来推动的。

以下说明本发明的较佳实施例。

实施例 1

本实施例是以位于意大利 Sarroch, Sardinia 的 SARAS Refinery 中的 Ispra Mark 13A 方法试验工厂的条件为根据的。本实施例说明了一个典型的试验工厂规模的运行, 其中对 SO_2 含量为 $4.579/\text{m}^3$ (1600ppm), 流量为 $20,000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的废气进行处理。

过程设计中大部分与所谓 Ispra Mark 13A FGD 方法的装置相同。相应的差别在于酸的浓缩方法, 包括溴化氢的催化氧化反应器。其它的改变涉及主反应器上游增加的溴吸收区以及显而易见的电解区的去除。

本实施例将结合图 1 来说明。

烟道气进入系统时的温度为 180°C 。输入的气流分为两部分: 一部分被引到预浓缩器 ($7500\text{Nm}^3/\text{h}$)。气体的可感到的热量在此被用来使酸分离区中反应器流体内的水蒸发。

废气的主流 ($12500\text{Nm}^3/\text{h}$) 经过再生热交换器而通入反应器。在该热交换器中, 废气温度从 180° 降至 90°C , 这些能量被用来将已处理过的烟道气从 50°C 再加热至 106°C 。两股烟道气流在反应器入口处再合并起来。

在 SARAS 工厂中, 反应器和洗涤器都是直径为 2m, 塔高为 13m 的敞式喷雾塔。建造材料是衬玻璃的聚乙烯酯。

反应器内反应液的内部循环为 $120\text{m}^3/\text{h}$, 反应液是含约 10% 重量 H_2SO_4 和约 20% 重量溴化氢的酸溶液。反应器溶液内溴化氢的浓度必须大于对 H_2SO_4 按化学计量计算的数值。这样, 对于 49 份 H_2SO_4 , 至少需要 81 份溴化氢 (最小比率 1.653)。这并不是原来的 Ispra Mark 13A 方法的必要条件。在本例中, 溴化氢的浓度是 20%

重量，通常这浓度可在 15 至 30% 重量之间。

吸收是在填充床进行的，在床中回收的反应液流与来自溴化氢氧化区的汽流并流接触。该汽流为水、 N_2 、 O_2 、溴和溴化氢的混合物，进入时的温度高于 300 °C，而在进入反应器主体前冷却下来。可凝聚的组份是水、溴和溴化氢，这些化合物溶解在反应液中。不可凝聚的 O_2 和 N_2 留存在汽相内，汽相被水蒸汽所饱和。这个区的运行条件见下列表 1。

从溴吸收器流出的液相含有约 0.15% 重量的溴，足以使烟道气流达到 95% 脱硫。在塔的主体部分，这液体与烟道气并流接触。 SO_2 被液体吸收，并与溴反应生成 H_2SO_4 和 HBr 。全部溴都被转化，不含溴的烟道气将从底端通过使液滴分离的去雾器而排出反应器。反应器的运行条件概括在下列表 2。

已脱硫的烟道气仍含有微量的反应液和溴化氢的蒸汽。所以通过一个最终洗涤器用水将污染物洗掉。产生的洗涤液含有 0.3% 重量的 HBr 和 0.2% 重量的 H_2SO_4 ，随后再返回到反应液中。洗涤器的运行温度为 40—50 °C。

已脱硫的烟道气通过一去雾器以分离液滴，并在进入烟道之前在 Lungstroem 旋转热交换器内由 50 °C 重新加热至 106 °C。洗涤器的运行条件见表 3。

表 1

汽相			液相		
	溴气			反应液	
	入	出		入	出
流率(Nm ³ /h)	780	145	流率(kg/h)	144000	144680
温度(℃)	330	69	温度(℃)	64	69
Br ₂ (vol%)	4.0	0.2	Br ₂ (wt%)	—	0.15
HBr(vol%)	0.4	—	HBr(wt%)	20.0	19.9
H ₂ O(vol%)	76.7	15.0	H ₂ SO ₄ (wt%)	10.0	9.9
O ₂ (vol%)	2.2	9.8			
N ₂ (vol%)	16.7	74.9			

表 2

汽相			液相		
	烟道气			反应液	
	入	出		入	出
流率(Nm ³ /h)	20714	21384	流率(kg/h)	144680	144000
温度(℃)	87	65	温度(℃)	69	64
SO ₂ (ppm)	1600	80	Br ₂ (wt%)	0.15	—
HBr(ppm)	—	25	HBr(wt%)	19.9	20.0
H ₂ O(vol%)	12.4	15.3	H ₂ SO ₄ (wt%)	9.9	10.0

表 3

汽相			液相		
	烟道气			反应液	
	入	出		入	出
流率(Nm ³ /h)	21384	20014	流率(kg/h)	100 000	144000
温度(°C)	65	47	温度(°C)	47	47
SO ₂ (ppm)	80	80	Br ₂ (wt %)	—	—
HBr(ppm)	25	<2	HBr(wt %)	0.3	0.3
H ₂ O(vol %)	15.3	9.5	H ₂ SO ₄ (wt %)	0.2	0.2

在预浓缩器中，反应液中大部分的水被蒸发掉，同时蒸发掉少部分溴化氢。这个分离步骤是利用输入烟道气的可觉察的热量(180°C)，通过蒸发完成的。

反应液有一股支流不断地输入到预预浓缩器，在其中与一部分输入的热烟道气逆流接触。液体循环改善了气液接触。产生了含有15.8%重量H₂SO₄和27.2%重量HBr的液相。这个结果是通过控制输入液流和气流的流率而得到的。

在SARAS工厂中，预浓缩器是内直径为2.0m，高度为8.5m的敞式喷雾塔。烟道气流出预浓缩器的温度为83°C，预浓缩器内的液体温度为70—75°C。预浓缩器的运行条件见表4。

表 4

汽相			液相		
	烟道气			予浓缩的酸	
	入	出		入	出
流率(Nm ³ /h)	7500	8070	流率(kg/h)	1330	844
温度(°C)	180	83	温度(°C)	64	73
SO ₂ (ppm)	1600	1490	Br ₂ (wt%)	—	—
HBr(ppm)	—	1240	HBr(wt%)	20.0	27.2
H ₂ O(vol%)	10.0	16.2	H ₂ SO ₄ (wt%)	10.0	15.8

中间酸产物中残余的水和溴化氢在溴化氢蒸发器中蒸发掉，从而得到含 80% 重量 H₂SO₄ 的液相。

在本例中，假设硫酸的最终浓度为 80% 重量，由此导出液体温度为 195 °C 而汽体温度为 190 °C。这足以使反应开始而不需进一步预热。蒸发器的运行条件见表 5。

表 5

汽相			液相		
	空气			来自予浓缩器的液体	
	入	出		入	出
流率(Nm ³ /h)	160	780	流率(kg/h)	844	167
温度(°C)	25	190	温度(°C)	73	195
Br ₂ (vol%)	—	—	Br ₂ (wt%)	—	—
HBr(vol%)	—	8.2	HBr(wt%)	27.2	—
H ₂ O(vol%)	p. m	71.3	H ₂ SO ₄ (wt%)	15.8	79.6
O ₂ (vol%)	20.0	4.1			
N ₂ (vol%)	80.0	16.4			

反应器是根据催化剂是氧化铝上的 CuO/Cr₂O₃、停留时间为 10 秒这样的条件来选定的。这需要约 4m³ 的反应器体积，即需要直径

为 1.6m、高度为 2m 的催化床。这些条件可保证溴化氢的转化率为 95%，同时因为反应是放热的，将使温度升至 140 °C。溴化氢催化氧化的运行条件见表 6。

这些条件是以在 JRC Ispra 用氧化铝上的 CuO/Cr₂O₃作催化剂而进行的实验室试验为根据的。这里在 200—250 °C 的温度和短的停留时间(<2.5 秒)下，得到了高的 HBr 转化率。

表 6

汽相		
流率(Nm ³ /h)	入 出	
	780	765
温度(°C)	190	330
Br ₂ (vol%)	—	4.0
HBr(vol%)	8.2	0.4
H ₂ O(vol%)	71.3	76.7
O ₂ (vol%)	4.1	2.2
N ₂ (vol%)	16.4	16.7

实施例 2

以下为在实验室内进行的三元反应液的蒸馏试验。

实验分馏装置包括一个 1 升的圆底烧瓶，外有加热器，内有温度计测量沸腾液体的温度。在烧瓶上方有一套测量气相的温度计与收集馏分的冷凝管。

在这套装置中，三元反应液的一次分馏进料量为 560.8g。母液含 13.6wt%/HBr 和 8.4wt%的 H₂SO₄。收集的每份馏出物约 30—40g。并将分析每份馏出物的 HBr 含量。每蒸出 1 份馏出物后瓶内的残渣成分是通过物料衡算而计算出来的。实验结果在下表 7 中给出。

表 7

馏分号	温度		馏出物		残渣		
	顶部	底部	重量(g)	wt% HBr	重量(g)	wt% HBr	wt% H ₂ SO ₄
1	100	105	28.9	0.00	560.8	14.3	8.8
2	100	106	27.7	0.04	533.2	15.0	9.3
3	100	107	31.7	0.05	501.5	16.0	9.9
4	100	107	29.6	0.09	471.9	17.0	10.5
5	101	108	31.2	0.17	440.7	18.2	11.2
6	102	109	28.7	0.23	412.0	19.4	12.0
7	104	111	29.3	0.34	382.7	20.9	12.9
8	109	114	31.2	0.67	351.5	22.7	14.1
9	112	118	28.9	1.35	322.6	24.6	15.3
10	115	124	31.9	2.86	290.7	27.0	17.0
11	116	135	33.0	11.3	257.7	29.0	19.2
12	124	135	37.7	31.6	220.0	28.5	22.5
13	126	165	41.2	43.9	178.9	25.0	27.7
14	128	188	40.4	46.2	138.4	18.8	35.8
15	130	214	43.6	44.5	94.8	7.0	52.2
15a	130	232	4.6	40.0	90.2	5.3	54.9
16	130	235	25.3	18.9	64.9	0.0	76.3

蒸馏结束后, 将得到含 76.3wt% H₂SO₄ 的残渣 64.9g。残渣中完全不含 HBr。并且从馏分 10 开始, 馏出物中 HBr 的含量明显增长, 而此时液体成分中含 2.70wt% 的 HBr 与 17.0wt% 的 H₂SO₄。

实施例 3

以下为 HBr 催化氧化的实验室试验。

本实验在图 3 所述的装置中进行。

蒸发器是一个 Pyrex 玻璃竖直管式炉, 内径 3.5cm, 长 60cm, 填充以玻璃 Moschig 环, 并通过外部电热加热。流量受控制的三元

反应混合物被蠕动泵泵到蒸发器的顶部。液体流速为 230g/h。混合物的组成为 26.7wt% 的 HBr 与 14.3wt% 的 H_2SO_4 。在蒸发器的底部，空气流从 40l/h 的流速导入。浓缩的 H_2SO_4 在蒸发器的底部聚集起来。

蒸发产物将导入催化反应器，这个反应器包括一直径为 3.5cm，长 25cm 的管道，填充有市售的在氧化铝上的 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂丸片。催化剂体积为 240cm^3 。连接蒸发器与反应器的管道是电热的，以确保催化床有一个恒定的入口温度。在本例中，温度将保持在 222°C 。

氧化反应放出的热量使反应器中部的温度上升到 300°C ，而反应器出口的温度上升到 413°C 。

在反应器的出口，有一个收集水与未转化 HBr 的水冷的冷凝器。不能冷凝的气体通过一系列含有 Na_2SO_4 和(或) CaBr_2 溶液的洗瓶以收集和分析所形成的 Br_2 。

整个实验持续 180 分钟，在这期间有 695g 三元液被导入蒸发器中。在蒸发器的底部收集了 120g85wt% 的 H_2SO_4 。烧瓶内的冷凝液分为两层，上层(448g)含有 3.2wt% 的 HBr 与 4.4wt% 的 Br_2 (20g Br_2)，下层为 Br_2 (15g)。

大多数形成的 Br_2 作为溴化物被收集在洗瓶内(123g)。因此所生成的 Br_2 的总量为 158g，还有 16g 未转化的 HBr 留在洗瓶内。这意味着超过 90% 的 HBr 被氧化生成了 Br_2 。

过量的空气的数量是按化学计量计算的 100%，而计算的蒸气在催化床(300°C)的停留时间为 1.7 秒。

实施例 4

以下是另一个 HBr 催化氧化的实验室试验。

在与实施例 3 相同的试验装置中，进行另一项实验。液体被泵出后的流速仍为 230g/h，而空气流速保持在 40l/h。

反应器的入口温度降低到 165—170 °C，这将会使 HBr 的转化大大降低，也使热量的利用受到损失。催化反应器的中部温度的时间平均值现为 220 °C，而反应器出口为 300 °C。

整个实验持续 250 分钟，在这期间 999g 三元液被导入。在蒸发器的底部收集了 205g 69wt% 的 H_2SO_4 。烧瓶 67 中的冷凝液现在只有一个水相，含有 9.3wt% 的 Br_2 与 18.8wt% 的 HBr。收集物重量为 752g，这意味着在这水相中存有 70g Br_2 与 144g 未转化的 HBr。

另有 28g Br_2 与 9g HBr 被收集在洗瓶内。由此得出共形成 98g Br_2 ，还有 153g HBr 未转化。所以 Br_2 的转化率为约 40%。因为温度较低，所以气体停留时间比上个实验要长些。现在计算为 2.4 秒钟。

实施例 5

以下是再一个 HBr 催化氧化的实验室试验。

这个实验将在与实施例 3 和 4 相同的试验装置中进行。被泵出液体的流速降为 134g/h，空气流速则保持在 40 l/h。

反应器的入口温度降至 140 °C。催化反应器中部的平均温度为 223 °C，而反应器出口的温度为 205 °C。出口的温度低于反应器中部的温度是由相当小的反应速率(低泵速)与不可避免的热损失造成的。

本实验历时 220 分钟，在这期间 493g 三元液被导入。蒸发器的底部收集了 84g 81wt% 的 H_2SO_4 。烧瓶 67 内的冷凝液为一均匀的水相，含有 8.4wt% 的 Br_2 与 13.9wt% 的 HBr。收集物的重量为 386g，这意味着在这水相中存在 32g Br_2 与 51g 未转化的 HBr。

另有 33g Br_2 被收集在洗瓶内。在洗瓶系列中没有发现 HBr。所以总共形成了 65g Br，还有 51g HBr 未转化。 Br_2 的转化率约为 56%。

由于低流速，气体停留时间比第一个实验(实施例 3)要长得多。计算的时间为 3.5 秒。必须指出的是，较长的停留时间使 Br_2 产量

有较大增长，尽管反应器的平均温度低于实施例 4(230 与 260℃)。

实施例 6

本实施例是本方法在一实验工作台规模的装置里进行的试验。本装置完全是由工业玻璃元件构成的。本实施例将参考图 4 来说明。

本设备以烟道气为进料。烟道气是在一个小的燃烧器系统中由重燃料油的燃烧形成的。在燃烧器与工作台规模的实验设备中间有一袋滤器以除去烟道气中的颗粒。燃烧产生的烟道气中含有约 $1000\text{mg}/\text{m}^3$ 的 SO_2 。加入控制量的纯 SO_2 可以使 SO_2 含量增加。

一含 $4170\text{mg}/\text{m}^3$ SO_2 的烟道气流在 180°C 的温度进入设备中。它流经预浓缩器，在那里气体的温度从 180°C 降至出口处的 65°C 。然后烟道气通过一管道从预浓缩器流到主反应器。反应器包括一内径为 20cm 的玻璃柱，并用 1cm 陶瓷填料(马鞍形填料)填至高达 150cm 。在这里，含 $17.3\text{wt}\%$ 的 HBr 、 $7.8\text{wt}\%$ H_2SO_4 和 $250\text{mg}/\text{l}$ ($0.02\text{wt}\%$) 的 Br_2 的液体与气体并流接触。这种液体以 $300\text{l}/\text{h}$ 的流速通过一通道经过猝冷器在入口重新回收至反应器。烟道气中的 SO_2 与液体中的 Br_2 反应生成 HBr 与 H_2SO_4 。反应器的温度为 53°C 。

脱硫的烟道气从底部出口离开反应器，然后经一通道进入洗涤器中，用水冲洗以除去微量的反应液与 HBr 蒸气。洗涤器由一玻璃柱构成，内径 15cm ，并用疏松的填充材料填充到 85cm 高度。生成的洗涤液含 $0.07\text{wt}\%$ 的 HBr 和 $0.05\text{wt}\%$ 的 H_2SO_4 ，并以 $100\text{l}/\text{h}$ 的速度由一通道再循环至洗涤器内。洗涤液每隔一定时间由一通道返回至反应器的反应液中以补偿蒸发的损失。洗涤器的运行温度为 $21-37^\circ\text{C}$ 。

在洗涤器的下游有一冷却器通过管道与之相连，在冷却器中大部分离开体系的水蒸汽被冷凝。这个冷却器还可以用来检测可能随烟道气流失的 HBr 与含硫化合物的量。为此目的，测量并分析了来

自冷却器的冷凝物；收集的 150g/h 的冷凝物中，含 0.17wt% 的 HBr 与 0.07wt% 的 H_2SO_4 。

进来与出去的烟道气中 SO_2 的含量都被监控起来。这由红外气体分析仪(Uras 3G—Hartmann & Braun)监控。12 小时内进入的烟道气中 SO_2 的平均浓度为 4170mg/m³。而经过净化的烟道气中 SO_2 平均浓度为 630mg/m³。所以脱硫率达 85%。

反应液中形成的 H_2SO_4 必须从反应液中分离出来并进行浓缩。这步操作分两阶段进行，第一阶段在预浓缩器中，然后移至 HBr 蒸发器中。预浓缩器由一内径为 15cm 的玻璃柱构成，并用 1cm 玻璃 Rasching 环填充至高达 90cm。液体中含有 28.4wt% 的 HBr 与 13.3wt% 的 H_2SO_4 ，并通过一通道再循环至预浓缩器内。液体的浓度通过控制运行温度而使它保持恒定，在本例中为 64℃。液体再循环速度大约为 60l/h。

一进料速度为 682ml/h(=820 g/h)的恒速反应液流通过一管道从反应器进入预浓缩器。在这股液流中，水与一小部分的 HBr 将被蒸去直至它的成分与预浓缩器中液体一致。进入的烟道气的可察觉热量(180℃)是蒸发的主要能源。

酸浓缩的第二阶段在 HBr 蒸发器中进行。这部分装置包括一个竖直 Pyrex 玻璃管，内径 3.5cm，长 60cm，填满玻璃 Rasching 环。这根管道放在电炉内并由电炉加热。流量受控制的预浓缩液通过泵与一通道被泵至蒸发器的顶部。液体流速为 269ml/h(=350 g/h)。在蒸发器的底部，空气以 60l/h 的流速被导入。HBr 蒸发器的温度保持在大约 220℃。

浓缩 H_2SO_4 以 48g/h 的流速被收集在蒸发器的底部。酸的浓度很高，达 98.0wt%，澄清而微显黄色。汽相的 HBr 与水从管道排出蒸发器。

排出的气体进入气相催化反应器(HBr 催化氧化反应器)。这个

装置是由一个内径为 3.5cm, 长 50cm 的 Pyrex 玻璃管通构成, 填充有市售的在氧化铝上的 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂丸片。催化剂容积为 480cm^3 。气体入口温度保持在 210°C 。催化反应器通过外部加热来补偿所损失的热量。而且, 氧化反应放出的热量能使催化反应器中部的温度最高可升至约 430°C 。

根据 HBr 蒸发器的物料衡算, 可以得出进入催化反应器的气流成分如下:

HBr	99g/h	1.22mol/h
H_2O	203g/h	11.28mol/h
空气	60l/h	$\left\{ \begin{array}{l} \text{N}_2 \quad 1.99\text{mol/h} \\ \text{O}_2 \quad 0.52\text{mol/h} \end{array} \right.$
		合计 15.01mol/h

所以气体混合物中含有 75vol% 的水蒸汽。过量的 O_2 按化学计量计算为 HBr 量的 70%。在 400°C , 气体在催化床的停留时间大约为 2 秒。

气体离开催化反应器后通过管通进入猝冷器(溴吸收器)被猝冷, 并与再循环反应液接触。猝冷器由一内径 12cm 的玻璃柱构成, 有 30cm 的长度填满 1cm 的玻璃 Rasching 环。气体与液体并流进入该装置。所有可以冷凝的物质(Br_2 , H_2O , 与未反应的 HBr)都溶解在反应液内, 并接着导入直接位于猝冷器下游的反应器内。而不能冷凝的物质(未反应的 O_2 与 N_2)则留在气相中随烟道气排出体系。

由 HBr 氧化生成的 Br_2 完全溶解在反应液内。 Br_2 的产率则可以通过对输入的反应液进行取样分析来计算出来。

气流中 Br_2 的平均浓度为 250mg/l , 流速为 300l/h , 所以 Br_2 的产量为 $75\text{g/h} = 0.47\text{mol/h}$ 。这与 SO_2 的转化率相符, SO_2 转化率是通过 $8.5 \times 4.17 - 0.63 = 30\text{g/h} = 0.49\text{mol/h}$ 计算而得的。在催化反应器 32 中, 将发现 Br_2 的转化率为: $2 \times 0.47 / 1.22 = 77\%$ 。

实施例 7

本实施例给出另一实验的结果，这个实验是在与实施例 6 相同的工作台规模的实验设备中进行，但操作条件不同。主要不同点在于 HBr 催化氧化反应器的温度较低，这将导致 HBr 到 Br₂ 的转化率比实施例 6 大大降低(从 77% 降到 42%)这也必然导致较低的脱硫率和不同的液体、气体成份。所有液体流速与大部分气体流速都与实施例 6 中相同。

与实施例 6 中一样，进入的烟道气的流速为 8.5m³/h，温度为 180℃。进入气体的 SO₂ 含量现在为 3000mg/m³，而净化气中 SO₂ 含量为 950mg/m³。所有数据都是在整个实验过程中(12 $\frac{1}{2}$ 小时)测得的平均数据。平均脱硫率为 68%。

主反应器中再循环液体的流速保持在 300l/h 而反应器温度为 53℃不变。由于 HBr 转化率较低，H₂SO₄ 的浓度显然要比实施例 6 中的低。循环液的成分现在为 15.6wt% 的 HBr 与 4.7wt% 的 H₂SO₄。从顶部进入反应器的液体的平均溴含量为 137ml/l。

与实施例 6 中一样，洗涤器的运行温度为 37℃，洗涤液的循环速率为 100l/h。洗涤液仍含有极低浓度的 HBr 与 H₂SO₄，0.04wt% 的 HBr 与 0.02wt% 的 H₂SO₄。在下游的冷凝器收集了 210g/h 的冷凝物，含 0.04wt% 的 HBr 与 0.07wt% 的 H₂SO₄。

预浓缩器中的循环液体含 28.3wt% 的 HBr，14.0wt% 的 H₂SO₄，与实施例 6 中这部分液体成分基本相同。现在温度仍保持在 64℃，而循环液的流速大约为 60l/h。反应液流仍以 682ml/h 的恒速进入预浓缩器。

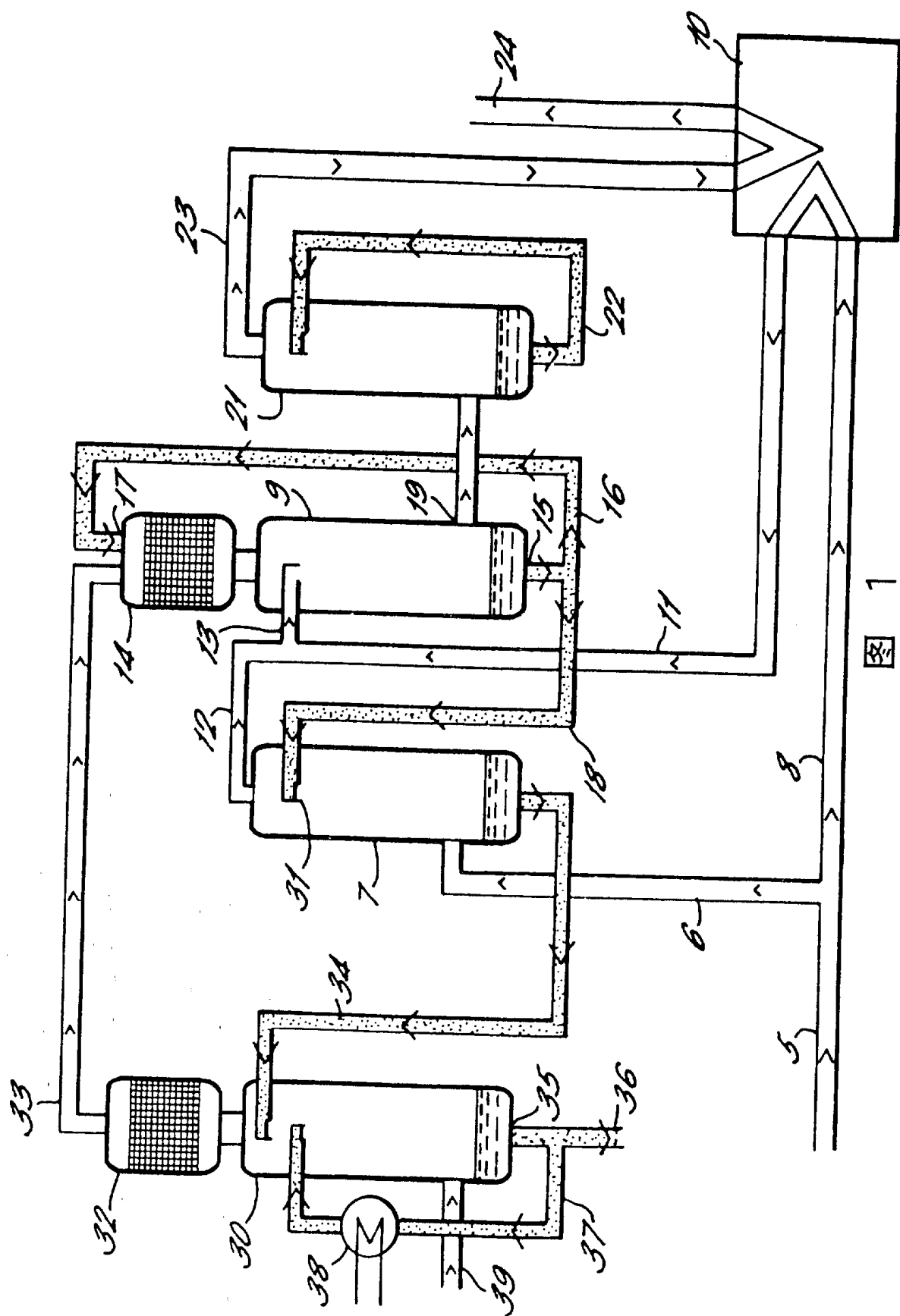
HBr 蒸发器中的反应条件不变：来自预浓缩器 7 中的液体流速为 269ml/h，空气流为 60l/h，HBr 蒸发器的温度保持在约 220℃。浓缩的 H₂SO₄ 以 51g/h 的速度被收集在蒸发器的底部。酸浓度现在为 96.8wt%。看上去酸的质量极佳，清澈并略显黄色。

HBr 氧化所用的催化剂的体积与成分都与实施例 6 中的一样, 480cm³的市售 CuO/Cr₂O₃ 催化剂。在本实施例中, 气体进料温度从实施例 6 中的 210 °C 降至 175 °C。与上实施例中的 430 °C 相对, 这次反应器中的最高温度为 350 °C。气相组成与停留时间都与以前的相同。

由于较低的反应温度, 本实验与实施例 6 最显著的差别在于催化反应器中 HBr 的转化率。生成的反应液中含 137mg/l 的 Br₂, 对应于 Br₂ 的产率为 41g/h=0.26mol/h。与前实施例中的 77% 相对, 本实验催化反应器中 Br₂ 转化率为 $2 \times 0.26 / 1.22 = 42\%$ 。

烟道气流中 SO₂ 含量从 3000 降至 950mg/m³, 由此可计算出对于 8.5m³/h 的烟道气流来说, 所观察的 Br₂ 产率与 SO₂ 转化率完全相符。由此也可准算出 SO₂ 转化率为 17.4g/h=0.27mol/h。

说明书附图



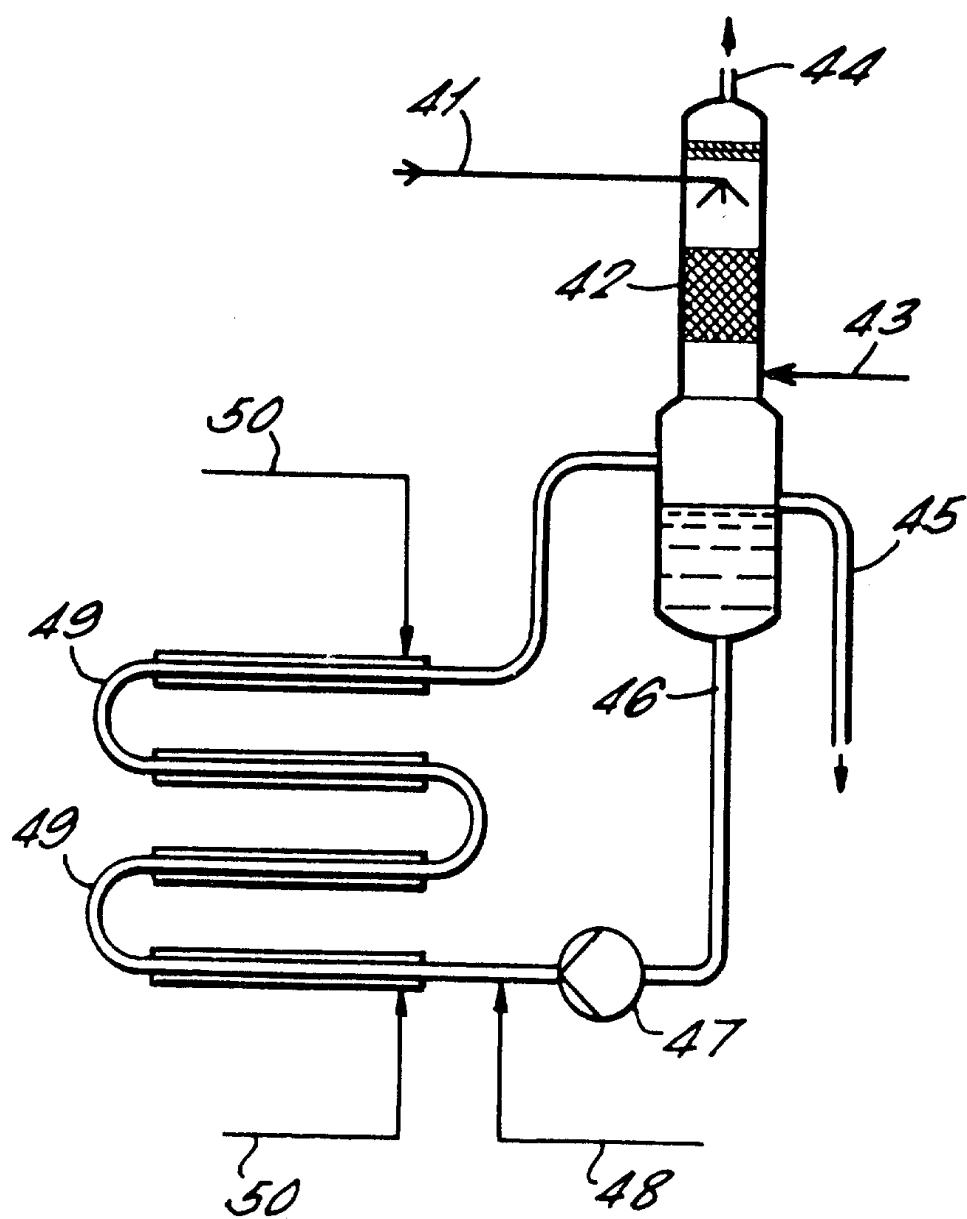


图 2

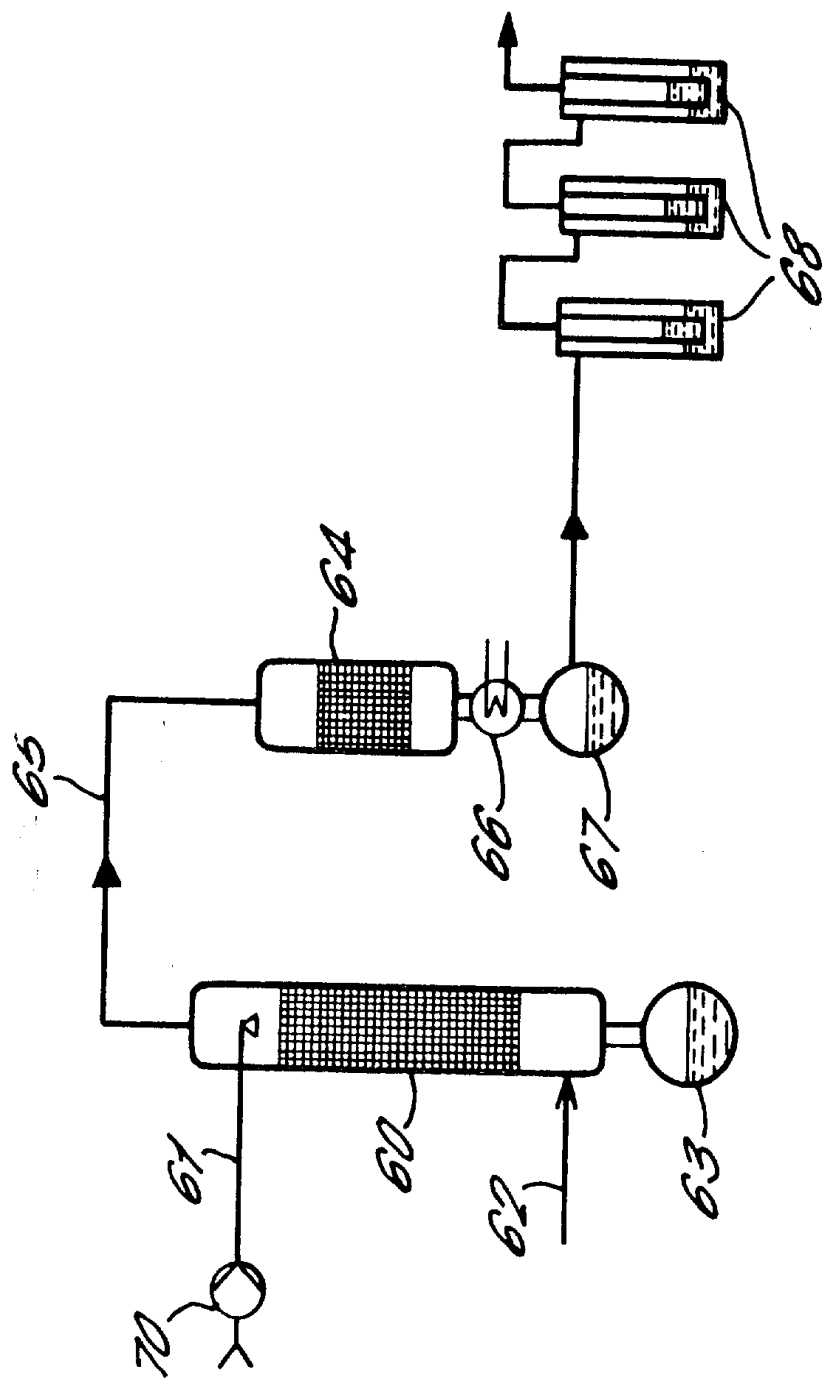


图 3

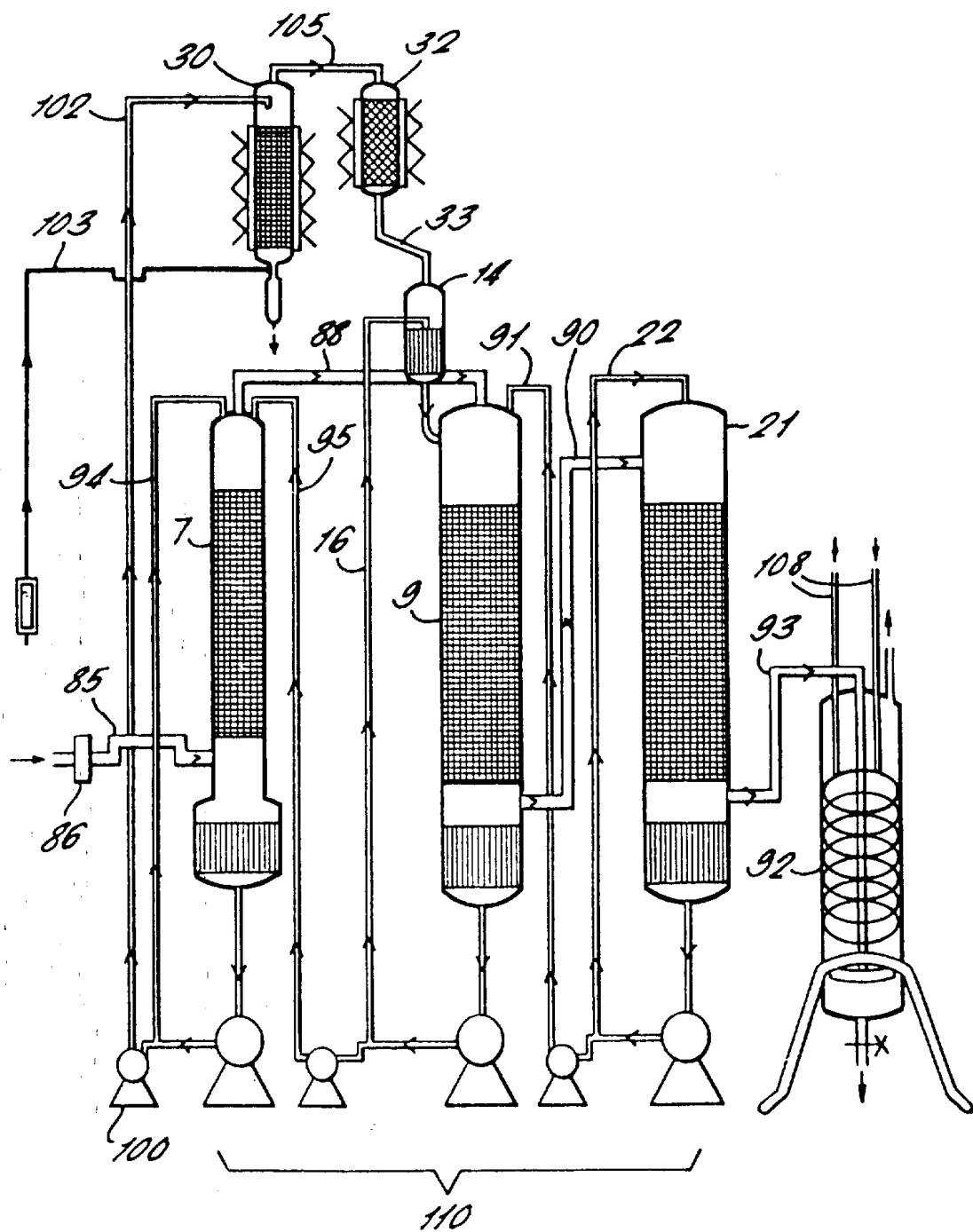


图 4