



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103429313 B

(45) 授权公告日 2015.03.11

(21) 申请号 201280013032.4

(22) 申请日 2012.01.31

(30) 优先权数据

61/438,293 2011.02.01 US

13/362,025 2012.01.31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.09.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/023214 2012.01.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/106279 EN 2012.08.09

(73) 专利权人 琳德股份公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 N·苏查克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 刘佳

(51) Int. Cl.

B01D 47/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 4590047 A, 1986.05.20,

US 3565575 A, 1971.02.23,

US 2010/0119427 A1, 2010.05.13,

CN 1236730 A, 1999.12.01,

US 2008/0175777 A1, 2008.07.24,

审查员 黄威

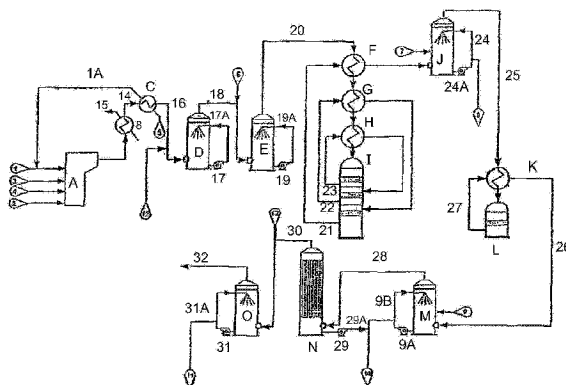
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

用于从气体流去除污染物的方法

(57) 摘要

本发明提供了用于抑制来自硫酸再生和硫酸生产设备的工艺气体流中的氮氧化物的水平的方法。氮氧化物的部分氧化通过将低于化学计量的量的臭氧与氮氧化物一起馈送至工艺气体流来实现。



1. 一种用于从硫酸生产过程中的工艺气体流去除污染物的方法,所述方法包括以下步骤:

- a) 将所述工艺气体流引至颗粒洗涤器;
- b) 使所述工艺气体流与氧化氮氧化物所需的臭氧量的三分之一的量的臭氧接触;
- c) 在所述颗粒洗涤器中洗涤部分地氧化的氮氧化物;
- d) 在所述颗粒洗涤器中建立亚硝酸形成和吸收的条件;
- e) 馈送选自尿素、氨以及能向所述颗粒洗涤器的水相提供氨基的化合物组的化合物;
- f) 将所述工艺气体流引至气体干燥器;以及
- g) 回收所述工艺气体流。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述污染物选自硫氧化物和氮氧化物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述部分氧化在选自颗粒洗涤器的上游、内部和下游的工艺气体流中执行。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述工艺气体流和臭氧在所述工艺气体流进入所述颗粒洗涤器之前混合。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述工艺气体流在与臭氧混合之前被骤冷。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,空气在进入所述气体干燥器之前被注入所述工艺气体流中。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,亚硝酸的所述吸收是在中性或酸性介质中进行。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,还包括具有含水洗涤介质的不同的气液接触装置。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述回收的工艺气体流使用催化转化器氧化,然后被馈送至硫酸吸收塔。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述臭氧在氧气中高达 10 重量百分比(%)。

11. 一种用于从来自硫酸生产过程的工艺气体流去除污染物的方法,所述方法包括以下步骤:

- a) 将所述工艺气体流馈送到颗粒洗涤器;
- b) 将臭氧以氧化氮氧化物所需的臭氧量的三分之一的量与所述氮氧化物一起引入所述工艺气体流中并在所述洗涤器中洗涤所述部分氧化的氮氧化物;
- c) 在所述洗涤器中建立条件以有利于亚硝酸的形成;
- d) 馈送选自尿素、氨以及能向所述颗粒洗涤器的水相提供氨基的化合物组的化合物;
- e) 在中性或酸性介质中吸收亚硝酸;以及
- f) 回收所述工艺气体流。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述污染物选自硫氧化物和氮氧化物。

13. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于,形成和吸收亚硝酸的所述条件是在所述颗粒洗涤器中。

14. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述部分氧化在选自颗粒洗涤器的上

游、内部和下游的工艺气体流中执行。

15. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述工艺气体流和臭氧在所述工艺气体流进入所述颗粒洗涤器之前混合。

16. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述工艺气体流在与臭氧混合之前被骤冷。

17. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于,空气在进入所述气体干燥器之前被注入所述工艺气体流中。

18. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于,亚硝酸的所述吸收是在中性或酸性介质中进行。

19. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于,还包括具有含水洗涤介质的不同的气液接触装置。

20. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述回收的工艺气体流被馈送至硫酸吸收塔。

21. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述臭氧在氧气中高达 10 重量百分比(%)。

用于从气体流去除污染物的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 2 月 1 日提交的美国临时专利申请序列号 61/438, 293 的优先权。

背景技术

[0003] 本发明提供了用于从气体流排放物去除污染物的方法。更具体地讲, 本发明提供用于从硫酸生产过程中的气体流去除诸如氮氧化物的污染物。

[0004] 硫酸广泛地用于制造工业中。硫酸被认为是世界上产量最大的化学产品。在过去的几十年中, 全世界的大部分硫酸通过接触法来生产, 该方法涉及从各种硫源生成包含二氧化硫的气体流。示例包括燃烧元素硫, 或煅烧金属矿石或燃烧从诸如石油产品的加氢脱硫法的工业作业产生的 H_2S 或简单地燃烧包含硫酸盐或硫酸的废料或燃烧废硫酸的方法, 所有这些都都在气体流中生成 SO_2 。如果硫源含有杂质, 则在多通转化器中经由 V_2O_5 催化剂对工艺气体进行调理和氧化, 以将几乎所有 SO_2 转化成 SO_3 。氧化所需的氧气以附加空气或氧气的形式存在或被补充。该包含 SO_3 的工艺气体流吸收在硫酸溶液中, 这导致 H_2SO_4 产品成为具有所需强度的 >95 重量百分比(%) 的酸或发烟硫酸。

[0005] 因为硫酸是非常低成本的产品, 并且反应是放热的, 所以将重点放在热集成上, 且由此通常将所回收的大部分放热热量用在满足能量捕获要求的过程中, 并且任何净盈余以蒸汽的形式输出。氮氧化物 (NO_x) 通常在 SO_2 生成步骤期间基于各种因素而以变化的量形成。当包含 SO_3 的工艺气体流被吸收到硫酸溶液中时, NO_x 中的一些与硫酸的循环溶液反应而形成在工业中被称为硝(亚硝酰硫酸)的络合物及其一些同系物。产品中的硝在许多应用中是不期望的杂质并且还赋予产品一定颜色。

[0006] 离开硫酸吸收器的一些 NO_x 穿过大部分工艺设备并最终排放到环境中。常常可以注意到, 从硫酸生产设施产生的烟羽与 SO_x 排放物、 NO_x 排放物、硝、各种类型的烟雾消除装置和各种工艺参数有关。这些环境问题中的一些在现代工厂中通过双阶段吸收工艺、选择在碱洗涤器之前的有效的烟雾消除装置来缓解。选择性催化还原 (SCR)、选择性非催化还原 (SNCR) 类型的工艺已被建议用于 NO_x 去除。然而, 由于在硫酸中的硝和含氮化合物, 在工业中仍然存在不同水平的 NO_x 排放物、酸烟羽、产品质量退化的问题。随着对环境的关注和政府监督的增加, 现有水平的 NO_x 控制是不够的。

[0007] 硫酸是高产量但低成本和低利润的化学品。生产硫酸的设备的成本相对较高。资本成本和设备生产能力的关系不是线性的。因此, 与具有较小生产能力的设备相比, 具有较大生产能力的设备实现高得多的规模经济。硫酸是高度反应性的化学品, 因此对硫酸进行长距离运输不仅昂贵而且格外危险。对于较小的工厂经营商来说, 通过在 SO_2 生成和 / 或氧化阶段实施氧富来促进硫酸的生产能力可产生良好的经济效益。

[0008] 在 SO_2 生成阶段进行氧富, 不仅增加产量, 而且可提高热效率, 从而降低燃料需求, 增加工艺气体流中的 SO_2 浓度, 并且输出更多蒸汽且降低单位产品成本。用气态氧取代一些燃烧 / 氧化空气不仅提高炉子的能力, 而且增加离开炉子的工艺气体流的 SO_2 含量。通常,

诸如催化转化器、废热回收设备、风扇等的下游设备在较高浓度的 SO_2 和较低工艺气体流量下更有效率地操作。典型的硫酸处理设备具有足够的处理能力以处理 30% 至 40% 的额外的 SO_2 负载。在 SO_2 从金属煅烧炉产生的情况中,氧富不仅提高硫酸产量,而且增强矿石处理能力。虽然氧富具有就能力和成本而言的这些积极方面,但仍存在较大不利因素。氧富在炉子中产生较高的燃烧温度,而较大的 O_2 浓度导致形成较高量的 NO_x 。不解决与较高的环境排放物和增加的产品硝含量有关的问题,就不能实现氧富的全部潜能或益处。图 1 示出由于较长投资回收期而难以在经济上证明较小尺寸设备的合理性。然而,在富 O_2 条件下,可显著地缩短该投资回收期。

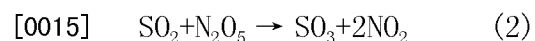
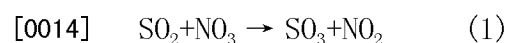
[0009] 当从含硫酸再生 (SAR) 设备或诸如煅烧炉的金属矿石处理炉得到时,含二氧化硫的流具有高的颗粒物水平并且在氧化成 SO_3 之前需要被清洗和干燥。

[0010] 同本申请共同转让的美国专利 No. 7, 632, 475 教导将臭氧引入颗粒洗涤器上游的 SO_2 中以将不可溶解的氮氧化物氧化成随后在颗粒洗涤器中去除的可溶解氮氧化物,从而解决产品质量和排放物的问题。

[0011] 虽然在颗粒洗涤器中清洗之前从含 SO_2 的工艺气体流回收了大部分热量,但通常会发现离开热量回收部的工艺气体所处的温度显著高于氮氧化物利用颗粒洗涤器上游的臭氧氧化所需的温度。

[0012] 已知在超过 100°C 且特别是 130°C 的温度下,臭氧氧化的性能显著地退化。臭氧分子以及比二氧化氮更高价的氮氧化物在高温下分解。为了使臭氧与所有氮氧化物分子反应,臭氧必须与大部分工艺气体流充分混合。臭氧必须被引入颗粒洗涤器的足够远的上游处,以提供必要的混合和反应时间。对于大容积的工艺气体来说,混合时间可能甚至比反应时间更长,从而使臭氧和被氧化的氮氧化物在更长时间段内经受更高的温度 (130°C 以上)。在这些大于 130°C 的更高温度下,臭氧以及高度氧化的氮氧化物迅速地分解。在工业尺寸设备中的混合时间通常较长并在更高温度下成为性能差的主要因素。

[0013] 另外,在高温下和在存在高浓度二氧化硫的情况下,二氧化硫和更高价氮氧化物之间的氧化反应变得重要。更加可溶解的更高价氮氧化物浪费地消耗在氧化二氧化硫过程中。这是重要的,并且如以下反应 (1) 和 (2) 所证实的那样,随着增加氮氧化物 N_2O_5 的浓度和温度增加,这种低效率被增强。



[0016] NO_2 的溶解度在数量级上低于 N_2O_5 或 NO_3 并限制通过湿洗涤在给定的颗粒洗涤器中去除氮氧化物。

[0017] 因此,将颗粒洗涤器上游的臭氧引入如可见于硫酸处理中的非常高浓度的热二氧化硫流中不是简单且有吸引力的方案。如在 '475 专利的方案 1 中所描述的臭氧需求可能是高的。氮氧化物去除可能是有限的并且颗粒洗涤器上游的 SO_3 的形成可能是有问题的。

[0018] 在与本申请共同转让的 2009 年 11 月 12 日提交的美国专利申请序列号 12/617, 356 中描述了不同的方法,该申请建议在初始颗粒洗涤阶段之后在液滴分离区的合适位置处添加臭氧。在该区域中的温度低于 100°C 并且适于用臭氧有效地氧化氮氧化物。

[0019] 该方法在氮氧化物浓度低时是好的,然而炉子中的氧富、氧燃料燃烧和较高的炉温常常导致在含二氧化硫的工艺气体流中的极高浓度的氮氧化物。在如此高的氮氧化物浓

度下,添加臭氧将导致相当大浓度的 N_2O_5 ,从而使二氧化硫即使在相关和不期望的较低温度下也被 N_2O_5 氧化。

[0020] 用臭氧处理高浓度的氮氧化物由于硫酸的低市场价值也是成本过高的。另外,在来自颗粒洗涤器的吹扫流中生成的大量的硝酸/硝酸盐是要处置的重要考虑对象。

[0021] 本发明认识到现有处理方法中的低效率,并提供用于从由硫酸生产过程产生的工艺气体流去除诸如氮氧化物的污染物的方法。

[0022] 在本发明中,氮氧化物仅被臭氧部分地氧化。氧化通过添加低于化学计量的臭氧而完成。氮氧化物去除通过确立参数条件(Suchak等人,1990)而完成,该参数条件加强了在颗粒洗涤器中或下游设备中亚硝酸的形成和吸收。然而,与在碱性介质中吸收相反,亚硝酸的吸收在中性或酸性介质中发生。在洗涤器的水相中的亚硝酸馈送有可为亚硝酸的分解提供氨基的少量尿素或氨或其它化合物。通过保持所需的分解条件,亚硝酸在液相中分解成氮、二氧化碳和水。因此,本发明不仅需要较少的臭氧而且最小化来自颗粒洗涤器或湿洗涤器的吹扫流中的硝酸盐。

发明内容

[0023] 本发明提供了一种用于从硫酸生产过程中的工艺气体流去除污染物的方法,该方法包括以下步骤:

[0024] a) 将工艺气体流引至颗粒洗涤器;

[0025] b) 使工艺气体流与低于化学计量的量的臭氧接触;

[0026] c) 在颗粒洗涤器中洗涤部分地氧化的氮氧化物;

[0027] d) 建立亚硝酸形成和吸收的条件;

[0028] e) 馈送选自尿素、氨以及能向颗粒洗涤器的水相提供氨基的化合物组的化合物;

[0029] e) 将工艺气体流引至气体干燥器;以及

[0030] f) 回收工艺气体流。

[0031] 本发明还提供了一种用于从来自硫酸生产过程的工艺气体流去除诸如氮氧化物的污染物的方法,该方法包括以下步骤:

[0032] a) 将工艺气体流馈送到颗粒洗涤器;

[0033] b) 将臭氧以低于化学计量的量与氮氧化物一起引入工艺气体流中并在洗涤器中洗涤部分氧化的氮氧化物,其中,在颗粒清洗步骤或洗涤器的上游、下游或内部引入臭氧;

[0034] c) 在洗涤器中建立条件以有利于亚硝酸的形成;

[0035] d) 馈送选自尿素、氨以及能向颗粒洗涤器的水相提供氨基的化合物组的化合物;

[0036] e) 在中性或酸性介质中吸收亚硝酸;以及

[0037] f) 回收工艺气体流。

[0038] 通过在湿洗涤器中吸收后部分氧化成亚硝酸并利用尿素、氨或具有或能够提供液相氨基的化合物以液相分解来执行 NO_x 去除。

[0039] 由于减少的所需的臭氧量和在洗涤器清除中由于环境排放问题而必须处理的更少的硝酸盐,该方法的优点包括节约成本。

[0040] 在本发明中,氮氧化物仅被臭氧部分地氧化,而更早的方法则教导氮氧化物的几乎完全氧化。氧化通过以低于化学计量的量(通常所需量的1/3)添加臭氧而完成。如果工

艺气体中的所有 NO_x 均呈 NO 的形式,则每摩尔 NO 仅需要 0.5 摩尔臭氧,而用于将 NO 氧化成 N_2O_5 的化学计量的量则为 1.5 摩尔臭氧。

[0041] 氮氧化物去除通过确立参数条件而完成,该参数条件加强了在颗粒洗涤器中或下游设备中亚硝酸的形成和吸收。一些重要的参数是水相或洗涤介质的湿度、温度和 NO 与 NO_2 的比率 (Suchak 等人,1990)。代替在碱性介质中吸收,本发明要求在中性或酸性介质中吸收亚硝酸。在洗涤器的水相中的亚硝酸馈送有少量尿素或氨或为亚硝酸的分解提供氨基的任何其它化合物。通过保持所需的分解条件,亚硝酸在液相中分解成氮、二氧化碳和水。

[0042] 例如,亚硝酸形成和吸收的条件是:在颗粒洗涤器内部的温度大于 40°C ;在洗涤器中的工艺气体流在 40°C 或更高温度下水分(湿气)饱和;控制向工艺气体流添加臭氧使得臭氧与氮氧化物的摩尔比为大约 0.5;并且使在颗粒洗涤器中的二价氮氧化物和四价氮氧化物的分压保持大于 1。这种分压标示为 $P_{\text{NO}}^*/P_{\text{NO}_2}^*>1$ 。

[0043] 待去除的污染物主要选自硫化物和氮氧化物。低于化学计量的量通常是氧化氮氧化物所需的臭氧量的三分之一。臭氧通常为氧气中 10 重量百分比(%)。工艺气体流和臭氧在工艺气体流进入颗粒洗涤器之前混合。工艺气体流在与臭氧混合之前可被骤冷。

[0044] 亚硝酸形成和吸收的条件是在颗粒洗涤器中。亚硝酸的吸收是在中性或酸性介质中进行。

[0045] 部分氧化在选自颗粒洗涤器上游、颗粒洗涤器内和颗粒洗涤器下游的工艺气体流中执行。

[0046] 除了颗粒洗涤器之外,还可使用具有含水洗涤介质的不同的气液接触装置。

[0047] 空气可在进入气体干燥器之前注入回收的工艺气体流中。

[0048] 来自干燥器的工艺气体流可被馈送至一系列热交换器和 SO_2 到 SO_3 转化器,然后馈送至硫酸吸收塔。

附图说明

[0049] 图 1 是示出硫酸再生设备的设备容量与成本回收的关系的坐标图。

[0050] 图 2 是示出氧富对排放和产品质量的影响的坐标图。

[0051] 图 3 是整合了氮氧化物还原方案的硫酸再生 (SAR) 工艺的示意图。

[0052] 图 4 是本发明中使用的颗粒洗涤器的示意图。

具体实施方式

[0053] 臭氧对氮氧化物的部分氧化是在颗粒清洗步骤或含水洗涤器上游、内部或下游的工艺气体流中执行。

[0054] 金属矿石煅烧炉上的硫酸再生 (SAR) 设备和酸回收系统是燃烧硫的硫酸设备的略微修改形式。在所有三种类型的设备中,硫源在工艺气体中转化成 SO_2 。在前两种类型的设备中,含 SO_2 的流具有颗粒物和其它酸性污染物,并且在氧化成 SO_3 之前需要清洗和干燥。清洁和干燥的含 SO_2 的流穿过一系列热交换器和 V_2O_5 催化剂床,以在约 425 至 550°C 下将其转化成 SO_3 。通常使用 3 至 4 个称为转化器的催化剂床。来自离开最终转化器床的工艺气体流的热量用于通过一系列级联的热交换器来加热进入转化器的工艺气体。在硫酸吸收器中吸收 SO_3 以形成发烟硫酸或 98% 硫酸,并连续地去除一些产物。

[0055] 在较新的硫酸设备中,来自吸收器的工艺气体流再次被加热并穿过 V_2O_5 床以氧化残余量的 SO_2 并且然后经受另一吸收器,从而将几乎所有的硫以 SO_3 的形式去除。来自第二吸收器的工艺气体穿过烛式烟雾消除装置以去除 H_2SO_4 烟雾,并在通过烟囱排出之前在环境洗涤器中利用苛性钠最终洗涤。环境洗涤器不是总被使用并且大部分被构造成串联以符合管理 SO_2 排放的当地法规。

[0056] 传统的燃烧硫的硫酸设备和酸回收或 SAR 单元之间的主要不同在于如何将硫源转化成 SO_2 。如图 3 所示的 SAR 单元使用炉子将废余的硫酸转化成 SO_2 。由于 H_2SO_4 的分解是吸热的并且受益于温度升高,需要天然气或碳氢化合物原料来升高炉子的温度。通常,细雾化的硫酸保持在 $650^\circ C$ 或更高温度下足够长的时间以达到 99.5% 的转化率。由于以下三个主要原因,可将 H_2S 的补充进料流馈送至该炉子:1) H_2S 具有热值,2) H_2S 是较佳的硫源,以及 3) 处理 H_2S 具有经济效益。除了 SO_2 之外,离开 SAR 炉子的工艺气体流具有诸如飞灰等的其它污染物。在废热锅炉中回收热量之后,工艺气体为大约 $130^\circ C$ 至 $250^\circ C$ 。该工艺气体经受水性清洗以去除颗粒物、飞灰和其它杂质。工艺气体然后通过用硫酸洗涤而干燥并转移至一系列热交换器和转化器。

[0057] 在常规的硫酸设备中,在炉子中燃烧熔融的元素硫以形成二氧化硫。与 SAR 相比,由元素硫产生的 SO_2 相对来说不含有灰尘、飞灰和其它污染物并且不需要“清洗”或洗涤。来自炉子的含 SO_2 的气体流可直接引导至一系列废热锅炉、转化器和热交换器。因此,燃烧硫的硫酸设备每生产一吨硫酸输出多达 1.4 吨的蒸汽。

[0058] 一些 NO_x 总是在生成 SO_2 的炉子中产生。在 SAR 工艺中的硫酸分解反应特别受益于较高的炉温,较高的炉温又造成一些氮在炉子中转化成一氧化氮。废余硫酸中的一些有机氮内容物在炉子中转化成一氧化氮。为了确保充分破坏废余硫酸中的有机物并将硫酸分解成 SO_2 ,在炉温下需要一定的停留时间。为了增加 SAR 单位产量(高达 30%),炉子通常补充有纯氧气流。所有这些都导致在炉子中形成 NO_x 。

[0059] 形成的 NO_x 主要由 NO 和少量 NO_2 组成。一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO_2) 都是微溶气体。它们在颗粒洗涤器中不能被大量去除并且连同工艺气体一起穿过转化器通向硫酸吸收器。一些 NO 和 NO_2 与硫酸反应并形成亚硝酰硫酸“硝”及其同系物,其同系物赋予硫酸产品紫色着色。工业硫酸使用者对硫酸中的“氮”或“硝”的浓度是敏感的。离开硫酸吸收器的工艺气体仍具有平衡浓度的 NO ,其中一些 NO 在烛式烟雾消除器中进一步浓缩为硝。最后,剩余的 NO 作为经由烟囱排放到大气的废气流离开硫酸设备。

[0060] 为了增加现有 SAR 炉子或金属矿石窑的生产能力,进料空气可补充有氧气或部分地被氧气取代。图 2 示出了富氧对烟囱排放和产品质量的影响。如图 2 所示,随着进料中 O_2 浓度的增加,通过烟囱的烟气中的 NO_x 的含量迅速增加,并且产物酸的硝含量也增加。

[0061] 因此,产生高达 30% 的产量增加的氧富很有可能引起环境和产品质量问题。此外,虽然不了解确切的原因,但是产物酸中的较高硝含量也与烟囱处的可见烟羽相关联。

[0062] 诸如东北、休士顿 - 加尔维斯顿和加利福尼亚地区的美国许多地区遵循臭氧未达标区域规章制度。控制 NO_x 排放是地方、州和联邦环境保护机构的主要关注点。

[0063] 1990 年的清洁空气法和州际空气质量条例 (IAQR) 命令 USEPA、州和地方的空气质量管理机构执行更严厉的标准以改善空气质量。大多数现有的产生废余硫酸的炼油厂位于美国的东海岸、墨西哥湾和沿着西海岸。由各个炼油厂产生的废余硫酸的量对于经济

上可行的 SAR 单元来说不够大。因此,能处理来自一个以上炼油厂的废余硫酸流的单独单元是更优选的。这样的单元变成新的且独立的来源,并因此在任何一个炼油厂的泡沫许可(bubble permit)以外。

[0064] 硫酸是非常低价值的商品并且是危险运输品。炼油厂还存在降低液体燃料(柴油)的硫含量的日益增大的压力。因此,需要在炼油厂附近设置废余硫酸和产物硫酸可经由管线交换的废余硫酸设备。此外,SAR 单元还可有利地处理由这些炼油厂生成的附加量的 H_2S 。然而,如以上所提及的区域要求仔细地研究环境许可并命令行业推行满足 MACT 标准的气体污染控制装置。

[0065] 转到图 3,炉子 A 通过管线 1 馈送有燃料气。废余酸通过管线 2 馈送并且氧气和硫化氢分别通过管线 3 和 4 馈送。来自炉子 A 的工艺气体将通过管线 13 离开并进入废热锅炉 B。来自废热锅炉 B 的蒸汽将通过管线 15 离开。冷却器工艺气体通过管线 14 离开废热锅炉 B 并进入通过管线 5 馈送空气的空气加热器 C。来自空气加热器 C 的热空气还将通过管线 1A 引入用于将燃料气馈送至炉子的管线 1 中。在替代构造中,管线 3 和管线 4 也可引入至管线 1 中。

[0066] 工艺气体流将通过管线 16 离开空气加热器 C 并引入至颗粒洗涤器 D 中。本发明的第一方案在此始于通过管线 12 引入臭氧,使得工艺气体流和臭氧在工艺气体流进入颗粒洗涤器 D 之前混合在一起。如果进入颗粒洗涤器 D 的工艺气体温度超过 $135^{\circ}C$,则工艺气体可在与臭氧混合之前被骤冷。经洗涤的工艺气体流将通过管线 18 离开颗粒洗涤器。洗涤溶液 18A 通过泵 17 泵送出颗粒洗涤器 D 并通过管线 17A 引入至喷淋头组件 17D 中。管线 17B(参见图 4)将部分洗涤溶液引至喷嘴或塔板,该喷嘴或塔板负责通过喷淋头组件 17E 骤冷和润湿引入的热工艺气体流。

[0067] 包含尿素、氨或能提供氨基氮的化合物的溶液通过管线 17C 馈送到洗涤器中。洗涤器还馈送有补给水(未示出)以保持洗涤器贮槽和吹扫管线中的液位并进行吹扫以限制溶解的和悬浮的固体的浓度。

[0068] 管线 18 中的湿工艺气体流具有通过管线 6 喷入其中的空气,并且该流此时进入气体干燥塔 E。在气体干燥塔 E 中使用的溶液(通常是 H_2SO_4)通过泵 19 被泵送出并通过管线 19A 经由液体分配器重新进入该塔。来自该塔的一些循环的 H_2SO_4 与硫酸吸收塔 J 交换。该回路在图中未示出。干燥的工艺气体通过管线 20 离开气体干燥塔 E,并且该气体流为约 $65^{\circ}C$ 。该干燥的工艺气体流在进入转化器 I 之前将通过管线 20 进入一系列热交换器,这些热交换器在该示例中分别是 F、G 和 H。转化器 I 通过单独的转化器提供其中包含的催化材料,这些催化材料将进入转化器 I 的清洁和干燥的二氧化硫气体流转化成三氧化硫。

[0069] 由催化转化生成的三氧化硫将通过管线 23 离开转化器 I 并引至第一热交换器 H,在第一热交换器 H 处,三氧化硫将被冷却并在低于其被去除的位点处重新进入转化器 I。对于通过管线 22 排出的三氧化硫来说同样如此,该三氧化硫将进入第二热交换器 G 并在低于其被去除的位点处重新进入转化器 I。最后,经转化的三氧化硫通过管线 21 从转化器 I 的底部排出,并在进入硫酸吸收塔 J 之前穿过第三热交换器。热交换器系统也可用于产生蒸汽。 SO_2 向 SO_3 的氧化是高度放热的并在工业应用中在高温下发生。实际上,通常在超过 $425^{\circ}C$ 的温度范围内执行。存在在有意义地回收和使用热量过程中实践的许多构造。本发明适用于所有构造。为简要起见,我们在该示例中仅描述这些构造中的一个。

[0070] 硫酸通过管线 7 馈送到硫酸吸收塔中并且吸收溶液将通过管线 24A 经泵 24 离开，管线 24A 将吸收溶液馈送到在硫酸吸收塔 J 顶部的液体分配器中。作为产物的发烟硫酸或硫酸通过管线 8 排出。已去除大部分硫酸含量的气体流将通过管线 25 离开吸收塔 J，并在进入最终转化器 L 之前进入最终热交换器 K。最终转化器 L 将包含催化材料，该催化材料将再次将任何残余的二氧化硫转化成三氧化硫。

[0071] 此时几乎不含二氧化硫的离开转化器的工艺气体流通过管线 26 引至最终硫酸吸收塔 M 中。硫酸循环到该塔中。洗涤溶液(硫酸)通过泵 9A 回收并且通过管线 9B 馈送回液体分配器。一些硫酸(产物)还经由管线 10 从 9A 排出。硫酸溶液通过管线 9 添加到吸收塔 M。经洗涤的工艺气体将通过管线 28 离开最终硫酸吸收塔并将进入烛式烟雾消除器 N。烛式烟雾消除器 N 将包含网状物或其它气体过滤装置，以分离进入消除器的气体混合物，该气体混合物包含二氧化硫、一些硫酸(呈 SO_3 烟雾形式)、氮氧化物、二氧化碳以及氧气和氮气。从气体混合物分离的残余硫酸将通过泵 29 离开烛式烟雾消除器并引至进料管线 10 中。有时，来自烟雾消除器的收集物不与产物酸(在管线 10 中)混合并且被单独地处理，因为它可能具有较高浓度的硝。

[0072] 仍包含氮氧化物的分离的气体流将通过管线 30 离开烛式烟雾消除器 N。臭氧通过管线 12A 注入该管线，使得该臭氧在进入环境洗涤器 O 之前与包含氮氧化物的工艺气体流混合。管线 30 中的臭氧注入点选择成为臭氧在进入洗涤器 O 之前混合并氧化 NO_x 提供足够的停留时间。臭氧经由(多个)喷嘴或穿孔管注入以确保在大量气体流内彻底混合。

[0073] 在洗涤器 O 中，溶液将洗涤保留在气体混合物中的氮氧化物和硫氧化物。洗涤器溶液通过泵 31 从环境洗涤器 O 抽出并通过洗涤器放出管线 11 从系统放出。未放出的溶液通过管线 31A 引回到环境洗涤器 O 中并进入其喷淋头。现在基本上不含氮氧化物和硫氧化物的工艺气体将通过管线 32 离开环境洗涤器 O 以引至烟囱。环境洗涤器的 pH 通过馈送图 4 中未示出的苛性钠或碱性碳酸盐来维持。

[0074] 当存在于管线 30 中的 SO_x 低时，在环境洗涤器 O 中就地生成的亚硫酸盐不足以耗尽未反应的臭氧。还可馈送较小进料量的亚硫酸钠、硫代硫酸盐或还原硫以在环境洗涤器中维持耗尽臭氧所需的亚硫酸盐浓度。

[0075] 现在参见图 4，以更大尺寸和更多细节示出了图 3 的颗粒洗涤器 D。

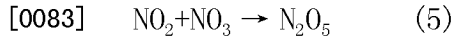
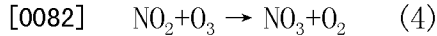
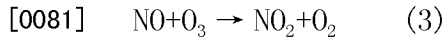
[0076] 工艺气体流将通过管线 16 进入颗粒洗涤器 D。经洗涤的工艺气体流通过管线 18 离开颗粒洗涤器。洗涤溶液 18A 通过泵 17 和管线 17A 泵送至洗涤器头部组件 17D。包含尿素、氨或能提供氨基氮的化合物的水溶液通过管线 17C 馈送到颗粒洗涤器 D 中。

[0077] 一部分洗涤溶液可通过管线 17B 转移并馈送到喷淋头组件 17E，在喷淋头组件 17E 处，当需要降低工艺气体流的温度时，该部分洗涤溶液可用于骤冷通过管线 16 引入的工艺气体流。

[0078] 当管线 16 中的工艺气体的温度高于 135°C 时，在骤冷之后可使用管线 12B 而不是管线 12 添加臭氧。

[0079] 为了实践本发明中所公开的方法，管线 12 或 12B 中的臭氧的量必须保持为低于化学计量以限制氮氧化物的氧化。如此前所述，如果所有氮氧化物均为一氧化氮(NO)的形式，将 NO 转化成 N_2O_5 所需的臭氧的化学计量的量为每摩尔氮氧化物 1.5 摩尔臭氧。

[0080] 将氮氧化物氧化成 N_2O_5 涉及若干反应但可由以下三个反应来表示：



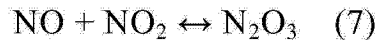
[0084] 反应 (3) 比反应 (4) 和 (5) 快一个数量级。因此, 如果添加的臭氧的量限于每摩尔氮氧化物 0.5 摩尔臭氧, 则形成 NO_3 的 NO_2 的氧化被抑制并且所产生的工艺气体流将具有大约等摩尔量的 NO 和 NO_2 。

[0085] 在气相中, 也形成少量的 N_2O_3 和 N_2O_4 。 NO 与 NO_2 反应形成 N_2O_3 , 直到 NO 达到平衡浓度。作为 NO_2 二聚反应的结果, 也形成 N_2O_4 。

[0086]



[0087]

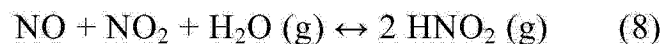


[0088] 因为需要形成 NO_3 并且由于以低于化学计量的量添加臭氧(臭氧 / 氮氧化物比大约为 0.5), 不发生 N_2O_5 的形成, 事实上在氮氧化物的部分氧化之后没有臭氧留在工艺气体流中。

[0089] N_2O_4 和 N_2O_3 两者与 NO 和 NO_2 相比都具有更高的溶解度, 但是它们远不及 N_2O_5 可溶解, 并且通过在颗粒洗涤器中洗涤去除不是有吸引力的方案。 HNO_2 远比 N_2O_4 和 N_2O_3 可溶。如果 N_2O_3 (或 NO 和 NO_2) 在气相中经受高水蒸汽, 则形成大量亚硝酸。通过维持合适的 NO 和 NO_2 比并在高温下洗涤而增强吸收, 这增加了水蒸气含量和亚硝酸的形成。在颗粒洗涤器上游离开热量回收设备的二氧化硫工艺气体流一直是基本上热的, 并且使颗粒洗涤器中的该热工艺气体与水相接触由于绝热接触而升高了洗涤器中的含水洗涤介质的温度, 这因此升高了骤冷后的二氧化硫工艺气体的水蒸气含量。在洗涤中具有高含水量和更热温度的情况下, 在气相中亚硝酸的形成因而被最大化。

[0090] 在反应 (8) 和 (9) 中示出了气相平衡:

[0091]



[0092]



[0093] 由于 HNO_2 的高溶解度, 其容易通过吸收而溶解在含水介质中。

[0094] 吸收表示为:

[0095]



[0096] 在用于颗粒去除的气液接触装置中, 无论它是喷雾器、填料塔或板式塔, 通过吸收从气相去除亚硝酸都会形成亚硝酸以在气相中重新建立平衡。随着工艺气体继续与液体接触并从气液接触装置的入口一路移动到出口, 亚硝酸的形成和通过吸收的去除同时且连续地发生。洗涤介质和工艺气体可以并流或逆流方式接触(作为示例参看图 4)。

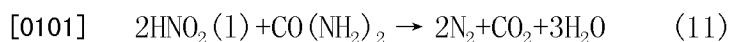
[0097] 虽然由于气体平衡反应而形成亚硝酸的氮氧化物的比率小, 但是连续去除使该方法适合颗粒洗涤器迅速地且同时地一起去除氮氧化物和颗粒。

[0098] Suchak 等人 (I&EC, 1990) 已表明通过限制 NO_x 的氧化和调节造成亚硝酸形成的参

数条件可大大提高朝亚硝酸盐的选择率。此外,在制造亚硝酸盐时,NO_x的吸收通过将NO和NO₂更快地转移到洗涤器中的气液界面来增强,这种快速转移增强了HNO₂在气液界面处的形成。相同的机制也适用于如本发明中所述酸性介质中亚硝酸的吸收。

[0099] 包含溶解的亚硝酸的含水洗涤介质与尿素、氨或包含氨或能够提供氨基的化合物进一步反应。尿素可被引入到含水洗涤器循环系统中或添加到含水介质的吹扫中。

[0100] 亚硝酸与尿素的反应描述在式(11)中:



[0102] 该反应也需要将含水介质维持在酸性条件下。

[0103] 在颗粒洗涤器中,通过水洗涤,一些亚硫酸和硫酸由于二氧化硫和三氧化硫的溶解而总是在含水介质中形成,从而为亚硝酸与尿素或氨的反应提供了适当的所需酸性条件。

[0104] 氮气和二氧化碳从液相被释放,并且捕集的氮氧化物转化成氮气。因此,通过氮氧化物与低于化学计量的量的臭氧的氧化、转化成亚硝酸以及分解成氮气,实现了更有利的氮氧化物处理。

[0105] 不同于氮氧化物与化学计量量的臭氧的反应,氮氧化物的部分氧化不导致硝酸的形成。氮氧化物的部分氧化随着温度在100°C以上的相应增加具有较少的性能劣化。部分氧化较快,氮氧化物的氧化(一氧化氮氧化为NO₂)在臭氧混合区内发生。因此,通过有效混合臭氧和工艺气体流,可以在诸如由Belco Technologies提供的EDV洗涤器和由MECS提供的Dynawave的工业中可用的许多颗粒洗涤器的上游、下游或内部引入臭氧。当在颗粒洗涤器下游引入臭氧时,需要具有含水洗涤介质的附加的气液接触装置,该装置不但去除形成于气相中的HNO₂,而且将所吸收的亚硝酸分解成N₂。

[0106] 虽然已经参照特定实施例描述了本发明,但本发明的许多其它形式和修改对本领域的技术人员是显而易见的。本发明中所附的权利要求书通常应解释为涵盖在本发明的真实精神和范围内的所有这些明显形式和修改。

SAR生产能力与成本回收期的关系

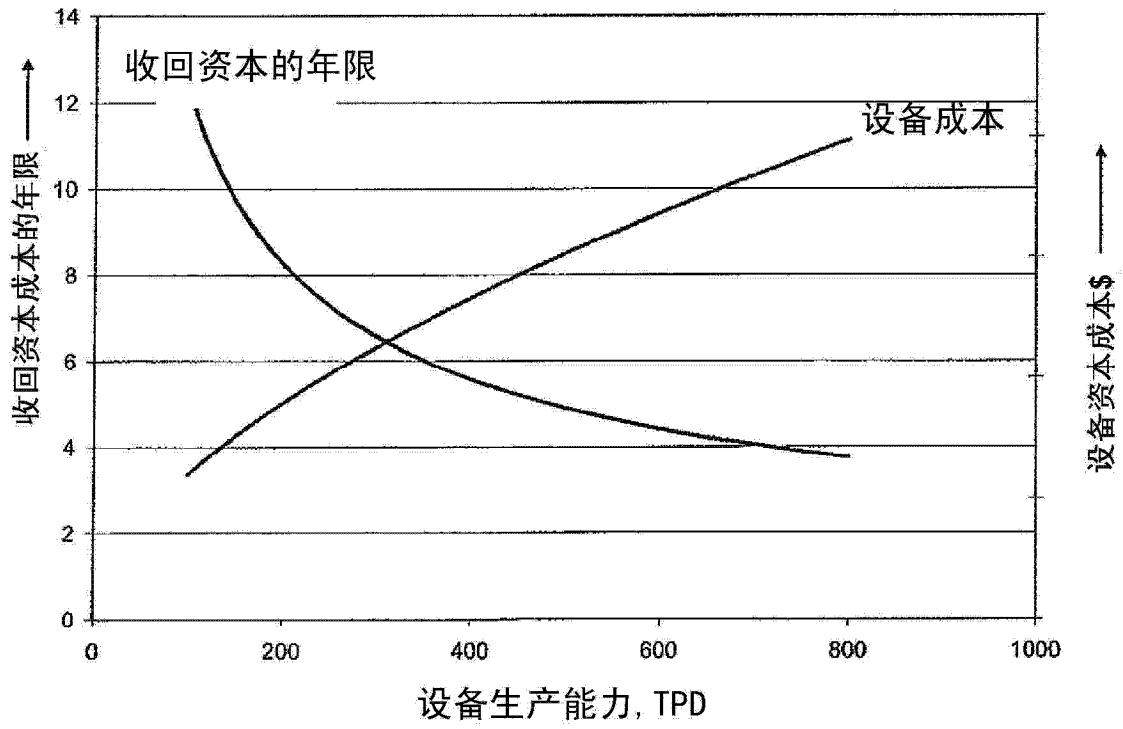


图 1

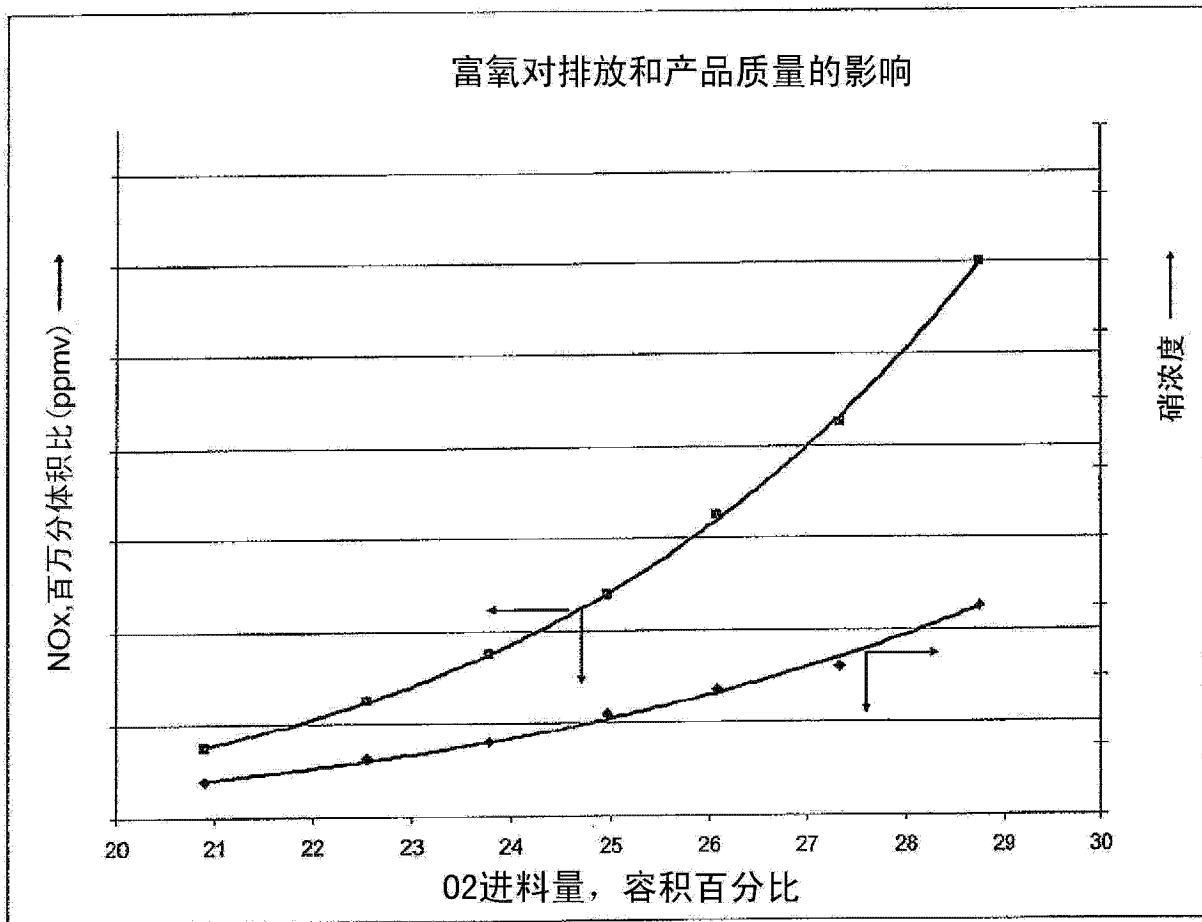


图 2

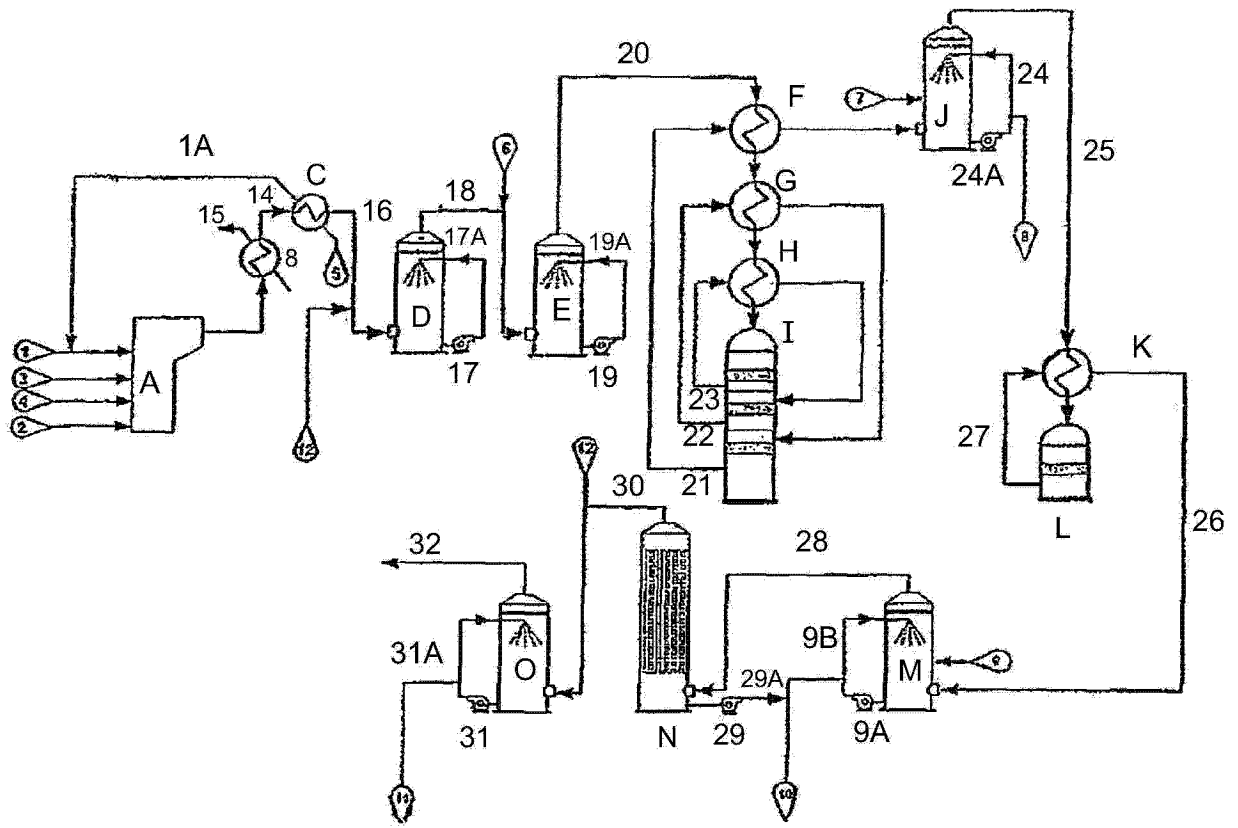


图 3

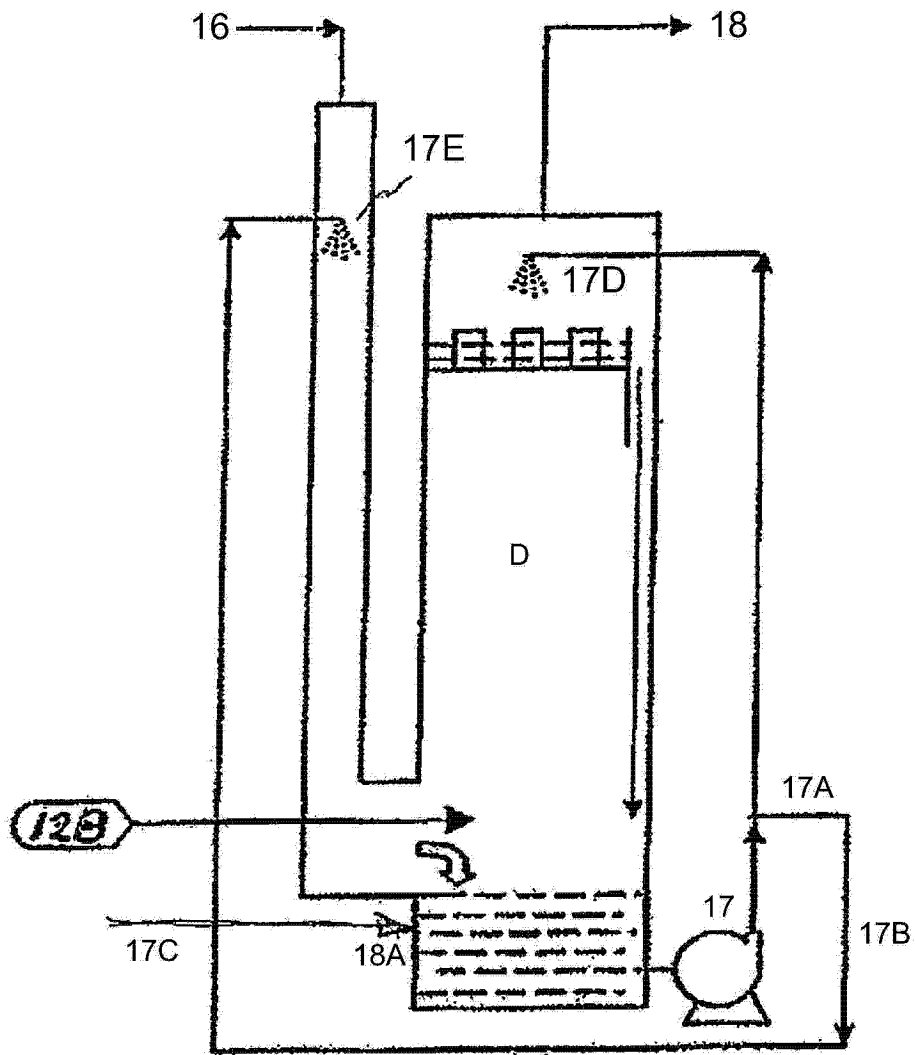


图 4