



1. 用于制备硫酸的方法,包括:

使含氧气体与干燥剂接触以提供干燥的含氧气体;

将硫和所述干燥的含氧气体引入燃烧区域中,被引入所述区域中的含氧气体的氧含量相对于被引入所述区域的硫为化学计量过量的;

使硫与所述干燥气体的氧燃烧以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体;

使包含所述燃烧气体的含硫氧化物的气体流与用于将二氧化硫转化成三氧化硫的催化剂接触,从而将含硫氧化物的气体流转化成包含 $\text{SO}_3$ 的转化气体;

使所述转化气体在热回收吸收区域中与包含硫酸的吸收液接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至所述吸收液;

以足以使气体的当量水蒸气含量增加到至少0.55摩尔/摩尔总当量在气体流进入所述吸收区域中之前硫氧化物气体含量的比例,相对于含硫氧化物气体流方向在所述吸收区域上游将水蒸气引入含硫氧化物的气体中;以及

使所述吸收液在所述吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝和/或将三氧化硫吸收至所述吸收液中所产生的热被转移至热传递流体,从而将所述热传递流体加热到至少150°C,其中在水蒸气注入区域将水蒸气引入所述转化气体中,并且在水蒸气注入区域或在气体流进入热回收吸收区域之前,沿着水蒸气注入区域下游的路径,没有来自气体流的冷凝。

2. 如权利要求1所述的方法,其中以足以使气体的当量水蒸气含量增加到至少0.80摩尔/摩尔总当量在气体流进入所述吸收区域中之前硫氧化物气体含量的比例,相对于含硫氧化物气体流方向在所述吸收区域上游将水蒸气引入含硫氧化物的气体中。

3. 如权利要求1所述的方法,其中以足以提供至少0.30摩尔/摩尔在进入所述吸收区域的转化气体中的三氧化硫的硫酸蒸气含量的比例,相对于含硫氧化物气体流方向在所述热回收吸收区域上游将水蒸气引入含硫氧化物的气体中。

4. 如权利要求1所述的方法,其中以大于30Btu/磅当量转化气体中 $\text{SO}_3$ 的速率,在用于从转化气体中回收有用能量的任何换热器的下游将水蒸气引入转化气体中。

5. 如权利要求4所述的方法,其中由水蒸气注入到转化气体产生的反应热不向着其饱和点推动转化气体,反而增加所述气体温度超过气体露点的程度。

6. 如权利要求1所述的方法,其中相对于含硫氧化物气体流方向在所述吸收区域上游引入含硫氧化物气体中的水由水蒸气组成。

7. 如权利要求1所述的方法,其中在水蒸气注入区域将水蒸气引入所述转化气体中,并且在水蒸气注入区域或在转化气体进入热回收吸收区域之前,沿着水蒸气注入区域下游的路径,基本上没有来自气体流的热移除。

## 在硫酸制备中的能量回收

[0001] 本申请为一项发明专利申请的分案申请,其母案是申请日为2011年1月20日、申请号为201510236128.2的中国专利申请,其母案是申请日为2011年1月20日、申请号为201180014983.9 (PCT/US2011/021928)、发明名称为“在硫酸制备中的能量回收”的中国专利申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及在硫酸制备中的能量回收,并且更具体地讲涉及增强来自硫酸中的润湿SO<sub>3</sub>的吸收的能量回收。本发明还涉及在SO<sub>3</sub>吸收期间雾形成的控制,以及在其中SO<sub>3</sub>吸收能量以有效形式从吸收酸中回收的方法中离开SO<sub>3</sub>吸收步骤气体流的硫酸雾的含量。

### 背景技术

[0003] 二十五年前,研发出了以有效形式在硫酸中回收SO<sub>3</sub>吸收热的工艺。在那时之前,除了对于集中供热以外,吸收热不能以任何有用的形式被回收,因为构造材料问题限制了SO<sub>3</sub>吸收器能够被操作的温度。不锈钢构建的吸收酸冷却器通常在约110°C最大入口温度下被操作。

[0004] 美国专利4,576,813和4,670,242描述了其中SO<sub>3</sub>吸收器和吸收酸冷却器能够通过保持硫酸流以98.5%或更高,优选99%或更高的浓度离开吸收器的强度,在120°C和更高的温度下操作,并在换热器中回收吸收热的方法,其中被酸润湿的热传递表面由适当选择的Fe/Cr合金构建。

[0005] 在美国专利4,576,813和4,670,242描述的方法中,硫在干燥的空气中燃烧以产生干燥的含SO<sub>2</sub>的包含过量氧气的气体流,并且所述SO<sub>2</sub>流穿过转换器以产生干燥的含SO<sub>3</sub>的流向吸收塔的气体流,其中气体流与硫酸接触以用于SO<sub>3</sub>的高温吸收。得自通常被称为“热回收塔”的高温塔的吸收酸通过外部的壳管式换热器循环,所述管换热器包含由适当的Fe/Cr合金构建的管。在所述换热器中,热被转移至热传递流体并以有用的形式回收。在描述于美国专利4,576,813和4,670,242中的方法的商业具体实施中,从吸收酸传递的热产生了用于发电和/或同等方法操作的中压蒸汽。

[0006] 通常,高温吸收器用作中间塔,其中来自中间塔的消耗SO<sub>3</sub>的SO<sub>2</sub>流返回到其它转换器阶段以产生随后流向最终吸收塔的SO<sub>3</sub>气体流。为了最大化SO<sub>3</sub>回收并最小化硫酸雾,最终吸收塔通常以相对适度的温度,例如约80°C操作。

[0007] 美国专利5,118,490描述了从“润湿气体”中回收SO<sub>3</sub>吸收热。在描述于美国专利5,118,490中的方法中,SO<sub>3</sub>通过转换继而已被通过用环境空气燃烧硫产生的SO<sub>2</sub>流来生成,所述环境空气没有穿过用于移除水蒸气的干燥塔。因此,在SO<sub>3</sub>流中水蒸气的分压反映了当被燃烧中产生的硫氧化物气体稀释时环境空气的湿度。

[0008] 美国专利5,130,112描述了方法,其中从SO<sub>3</sub>吸收操作回收的能量通过在吸收之前将蒸汽注入至SO<sub>3</sub>转化气体流中来增强。在蒸汽注入之后,在进入吸收器之前,转化气体优选穿过节约装置,更优选冷凝节约装置。根据一般的公开,注入至气体流的蒸汽的比例可在

至多1.05摩尔/摩尔SO<sub>3</sub>的范围。在主要的工作实例中,蒸汽注入以约30℃增加了SO<sub>3</sub>气体流的温度,但是该流的温度在热回收吸收区域上游的冷凝节约装置以几乎100℃降低。实施例2描述了在小规模试验厂进行的腐蚀测试,其中100%用于热回收塔的稀释水通过蒸汽注入来供应。

[0009] 美国专利5,538,707描述了SO<sub>3</sub>吸收热回收方法,其中离开吸收器的酸浓度通过调节引入到进入吸收区域的SO<sub>3</sub>转化气体流的速率来控制。本公开涉及过程控制,主要用于最小化吸收酸换热器腐蚀之目的。为了描述在其中受权利要求书保护的方法的优越性,美国专利5,538,707对比了该方法与其中100%的稀释水以润湿方法气体提供的假定的替代方法。后一种选择是苛求,因为使其不可能控制酸的浓度远高于共沸物,即介于98.8%和99.2%之间,具有随之发生的不利的腐蚀效应。

[0010] 美国专利4,996,038描述了其中稀释水任选地在所述塔内可作为蒸气被加入循环酸中的方法。美国专利4,996,038和美国专利5,538,707均描述了在吸收塔中的热回收,所述吸收塔包含SO<sub>3</sub>气体流最初被引入其中的主要吸收区域和在所述主要吸收区域上方的辅助吸收区域,其中所述气体流被冷却并且残余的SO<sub>3</sub>被回收。

[0011] 向进入热回收塔的SO<sub>3</sub>转化气体流注入蒸汽已在美国范围内商业实践。由于各种关注点,包括吸收酸换热器的腐蚀和酸雾的产生,由蒸汽注入转化气体提供的稀释水的最高比例在美国范围内的工业操作中已被限制在约33%。

[0012] 不管能量回收是否通过蒸汽注入至进入吸收器的转化气体而增强,在气体流中形成硫酸雾的可能性一般由于在高温下以有用的形式用于吸收热的回收的SO<sub>3</sub>吸收器的操作而恶化。高温操作增加了在气体流中SO<sub>3</sub>、硫酸和水蒸气的平衡浓度。当所述气体在吸收器中在液流逆流至吸收酸期间冷却,并且在吸收器的气体出口下游的气体流管道中,硫酸在气体流中冷凝成细小液滴。残余的SO<sub>3</sub>与气体流中的水混合以产生更多量的硫酸蒸气,所述硫酸蒸气冷凝形成附加的雾。在包括但不限于蒸汽注入的干燥气体和润湿气体这两者操作中,雾已为复杂的且通常为令人困惑的问题。其中热回收吸收器用作层间吸收器(interpass absorber)时,在出口气体流中的雾可沉积在下游表面,从而引起显著的腐蚀。其中热回收吸收器用作最终吸收器时,离开吸收器的气体流排放到大气中,其中硫酸雾变成污染物。

## 发明内容

[0013] 在本发明的接触法硫酸方法中,增强的能量回收从其中SO<sub>3</sub>被吸入硫酸中的吸收区域获得。能量以有用的形式例如作为中压蒸汽被回收。当在被吸收酸润湿的热交换表面保留腐蚀控制,并且没有过量的或无法忍受的酸雾产生时,获得增强的能量回收。相比于其中不超过约33%的稀释水已被以包含在进入吸收器的气体流中的水蒸气形式供应的工业化生产过程,可从吸收回路中产生的中压蒸汽的量可显著地增加,例如至多25%或更多。

[0014] 简而言之,本发明涉及用于制备硫酸的方法,其中含氧气体与干燥剂接触以提供干燥的含氧气体。硫和干燥的含氧气体被引入燃烧区域中。被引入燃烧区域中的含氧气体的氧含量相对于被引入所述区域中的硫为化学计量过量的。使硫与干燥气体的氧燃烧以生成含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与用于将二氧化硫转化成硫氧化物的催化剂接触,从而将所述含硫

氧化物的气体流转化成含 $SO_3$ 的转化气体。使所述转化气体在吸收区域与包含硫酸的吸收液接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至吸收液。以足以使所述气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.55摩尔/摩尔总当量在气体流进入所述吸收区域之前的硫氧化物气体含量之间的比例,将水蒸气引入相对于气体流方向在所述吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。使吸收液在吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至所述吸收液中所产生的热被转移至热传递流体中,从而将所述热传递流体加热到至少150℃。

[0015] 本发明还涉及用于制备硫酸的方法,其中硫在包含过量氧气的干燥气体中燃烧以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫、氧和不超过0.005摩尔水蒸气/摩尔 $SO_2$ 的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫,从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含不超过0.005摩尔水蒸气/摩尔 $SO_3$ 的转化气体。使所述转化气体在吸收区域中与包含硫酸的吸收液接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至吸收液。以足以使所述气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.55摩尔/摩尔总当量在气体流进入所述吸收区域之前的硫氧化物气体含量的比例,将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。使吸收液在吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至所述吸收液中所产生的热被转移至热传递流体,从而将所述热传递流体加热到至少150℃。

[0016] 本发明还涉及用于制备硫酸的方法,其中硫在包含过量氧气的气体中燃烧以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫,从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含三氧化硫的转化气体。在水蒸气注入区域,将水蒸气引入含硫氧化物的气体流中以将所述气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.55摩尔/摩尔总当量硫氧化物气体含量。在水蒸气注入相对于所述气体流的方向在所述区域下游的吸收区域,使转化气体与包含硫酸的吸收液接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至吸收液,所述转化气体被引入吸收区域中,而含硫氧化物的气体流组分在水蒸气注入区域和吸收区域之间没有任何中间冷凝。使吸收液在吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至所述吸收液中所产生的热被转移至热传递流体,从而将所述热传递流体加热到至少150℃。

[0017] 在另一方面,本发明涉及用于制备硫酸的方法,所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫,从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含三氧化硫的转化气体。使转化气体在吸收区域与包含硫酸的吸收液接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至吸收液,进入吸收区域的吸收液与进入吸收区域的三氧化硫的质量流量比率为至少约30。以足以将气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.55摩尔/摩尔总当量在气体流进入所述吸收区域之前的硫氧化物气体含量的比例,将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。使吸收液在吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至所述吸收液中所产生的热被转移至热传递流体,从而将所述热

传递流体加热到至少150°C。

[0018] 在另一个方面,本发明涉及用于制备硫酸的方法,所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫,从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含三氧化硫的转化气体。所述转化气体在吸收区域与包含硫酸的吸收液接触,从而将硫酸从转化气体转移至吸收液。以足以使所述气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.55摩尔/摩尔总当量在气体流进入所述吸收区域之前的硫氧化物气体含量的比例,将水蒸气引入相对于气体流的方向在吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。使吸收液在吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至所述吸收液中所产生的热以至少约1160KJ/千克(500Btu/磅)进入吸收区域的当量SO<sub>3</sub>的量被转移至热传递流体,从而将所述热传递流体加热到至少150°C。

[0019] 本发明还涉及用于制备硫酸的方法,所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫,从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含SO<sub>3</sub>的转化气体。使转化气体在主要吸收热回收区域与包含硫酸的主要吸收液接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至主要吸收液。使吸收液在主要吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至主要吸收液中所产生的热被转移至热传递流体,从而将所述热传递流体加热到至少150°C。离开主要吸收区域的气体流与包含硫酸的辅助吸收液在辅助吸收区域接触,从而在所述辅助吸收液中回收残余的SO<sub>3</sub>作为硫酸。离开主要吸收区域的酸流的浓度和温度以及进入所述主要吸收区域的转化气体流的温度和露点为使得能够控制离开辅助吸收区域的气体流以包含不超过20g/Nm<sup>3</sup>,优选不超过15、10、5或1.0g/Nm<sup>3</sup>的硫酸雾。在优选的实施方案中,在气体流进入所述主要吸收区域中之前,以足以将气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.55摩尔/摩尔总当量硫氧化物气体含量的比例,将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述主要吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。然而,控制雾适用于其中转化气体为干燥的或仅包含大气水分的实施方案,除了其中水蒸气被注入到进入吸收器的实施方案以外。在另一个优选的实施方案中,向所述转化气体中添加或不添加水蒸气,离开辅助吸收区域的气体流以至少340Nm<sup>3</sup>/小时/平方米的除雾器元件表面积的速率,横切于气体流的方向穿过所述除雾器系统,离开除雾器系统的气体包含小于0.05g/Nm<sup>3</sup>的酸雾。

[0020] 仍在另一个方面,本发明涉及用于制备硫酸的方法,所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫,从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含SO<sub>3</sub>的转化气体。使转化气体在主要吸收热回收区域与包含硫酸的主要吸收液接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至主要吸收液。使主要吸收液在主要吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至主要吸收液中所产生的热被转移至热传递流体,从而将所述热传递流体加热到至少150°C。使离开主要吸收区域的气体流与包含硫酸的辅助吸收液在辅助吸收区域中接触,从而在辅助吸收液中回收残余的SO<sub>3</sub>作为硫酸,离开主要吸收区域

的主要吸收液的浓度和温度以及进入所述主要吸收区域的转化气体流的温度和露点为使得能够控制离开辅助吸收区域的气体流以包含不超过 $20\text{g}/\text{Nm}^3$ ，优选不超过15、10、5或 $1.0\text{g}/\text{Nm}^3$ 的硫酸雾。离开吸收区域的气体流以不大于 $500\text{Nm}^3/\text{hr}/\text{平方米}$ 的除雾器元件表面的速率，横切于气体流的方向穿过所述除雾器系统，离开除雾器系统的气体包含小于 $0.05\text{g}/\text{Nm}^3$ 的酸雾。在优选的实施方案中，在气体流进入所述主要吸收区域中之前，以足以将气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.55摩尔/摩尔总硫氧化物气体含量的比例，将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述主要吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。然而，本发明的雾控制特征同样适用于其中转化气体为干燥或仅包含大气水分的方法。

[0021] 本发明还进一步涉及用于制备硫酸的方法，所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫以产生含硫氧化物的气体流，所述气体流包含含有二氧化硫的燃烧气体。包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫，从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $\text{SO}_3$ 的转化气体。以足以将转化气体的温度增加至介于约300℃和约330℃之间的比例，将水蒸气引入转化气体中。在介于约300℃和330℃之间的温度下，将转化气体引入吸收区域中。使所述转化气体在吸收区域与包含硫酸的吸收液接触，从而将硫酸从所述转化气体转移至吸收液。使吸收液在吸收区域和间接换热器之间循环，其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至所述吸收液中所产生的热被转移至热传递流体，从而将所述热传递流体加热到至少150℃。

[0022] 本发明进一步涉及用于制备硫酸的方法，所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫以产生含硫氧化物的气体流，所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫，从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $\text{SO}_3$ 的转化气体。使所述转化气体在吸收区域与包含硫酸的吸收液接触，从而将硫酸从所述转化气体转移至吸收液。在气体流进入所述吸收区域中之前，以足以将气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.55摩尔/摩尔总当量硫氧化物气体含量的比例，将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。使吸收液在吸收区域与主要间接换热器以及辅助间接换热器这两者之间循环，在每一个换热器中，由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至所述吸收液中所产生的热由循环的吸收液转移。热在主要换热器中被转移至主要热传递流体中，从而将主要热传递流体加热到至少150℃。热在辅助换热器中被转移至水流中，从而产生用于注入至吸收区域上游的含硫氧化物的气体流中的水蒸气。

[0023] 本发明还进一步涉及用于制备硫酸的方法，所述方法包括在包含过量氧气的干燥气体中燃烧硫以产生含硫氧化物的气体流，所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫，从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $\text{SO}_3$ 的转化气体。使所述转化气体在吸收区域与包含硫酸的吸收液接触，从而将硫酸从所述转化气体转移至吸收液。在进入吸收区域的转化气体中，以足以提供至少0.4摩尔/摩尔三氧化硫的硫酸蒸气含量，将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。使吸收液在吸收区域和间接换热器之间循环，其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至所述吸收液中所产生的热被转移至热传递流体，从而将所述热传递流体加热到至少150℃。

[0024] 仍在另一个方面，本发明涉及用于制备硫酸的方法，所述方法包括在包含过量氧

气的干燥气体中燃烧硫以产生含硫氧化物的气体流，所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫，从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $\text{SO}_3$ 的转化气体。使所述转化气体在吸收区域与包含硫酸的吸收液接触，从而将硫酸从所述转化气体转移至吸收液。将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述吸收区域上游的含硫氧化物的气体中，引入含硫氧化物的气体流中的水蒸气的比例、引入吸收区域中的吸收液的硫酸强度和温度、以及在吸收区域中的L/G比率使得硫酸蒸气与 $\text{SO}_3$ 的摩尔比在吸收区域中其气体入口和气体出口的中间位置达到至少约1.2的最大值。使吸收液在吸收区域和间接换热器之间循环，其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至所述吸收液中所产生的热被转移至热传递流体，从而将所述热传递流体加热到至少150°C。

[0025] 在另一个实施方案中，本发明涉及用于制备硫酸的方法，所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫源以产生含硫氧化物的气体流，所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫，从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $\text{SO}_3$ 的转化气体。使转化气体在主要吸收热回收区域与包含硫酸的主要吸收液接触，从而将硫酸从所述转化气体转移至主要吸收液。使吸收液在主要吸收区域和间接换热器之间循环，其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至主要吸收液中所产生的热被转移至热传递流体，从而将所述热传递流体加热到至少150°C。离开主要吸收区域的气体流与包含硫酸的辅助吸收液在辅助吸收区域中接触，从而在辅助吸收液中回收残余的 $\text{SO}_3$ 作为硫酸，进入吸收区域的辅助吸收液与进入所述辅助吸收区域的总气体流的质量流量比率介于约0.4和约5之间。在优选的实施方案中，在气体流进入所述主要吸收区域中之前，以足以使所述气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.55摩尔/摩尔总当量硫氧化物气体含量的比例，将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述主要吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。然而，控制雾适用于其中气体为干燥的或仅包含大气水分的实施方案，除了其中水蒸气被注入到进入吸收器的实施方案以外。

[0026] 本发明还涉及用于制备硫酸的方法，所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫源以产生含硫氧化物的气体流，所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫，从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $\text{SO}_3$ 的转化气体。使转化气体在主要吸收热回收区域与包含硫酸的主要吸收液接触，从而将硫酸从所述转化气体转移至主要吸收液。任选地，在气体流进入所述主要吸收区域中之前，以足以使所述气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.40摩尔/摩尔总当量硫氧化物气体含量的比例，将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述主要吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。使吸收液在主要吸收区域和间接换热器之间循环，其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至主要吸收液中所产生的热被转移至热传递流体，从而将所述热传递流体加热到至少150°C。使离开主要吸收区域的气体流与包含硫酸的辅助吸收液在辅助吸收区域接触，从而在所述辅助吸收液中回收残余的 $\text{SO}_3$ 作为硫酸。进入所述辅助吸收区域的气体流以及进入所述辅助吸收区域的辅助吸收液流的相对流速使得介于气相温度和气体与之接触的辅助吸收液相的温度之间的最大局部综合平均差值(local integrated average difference)不大于35°C，此类局部

综合平均接触温度差值通过整合在区域内穿过任何气体/液体接触的轨迹(locus)测定,所述轨迹由从液体入口至所述区域的恒定距离限定。在那些包含将水蒸气注入到进入所述主要吸收区域的气体流和那些不注入的两者的实施方案中,控制在辅助吸收区域中介于气体流和酸流之间的 $\Delta t$ 有效用于控制离开辅助吸收区域的酸雾。

[0027] 在另一方面,本发明涉及用于制备硫酸的方法,所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫源以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫,从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $SO_3$ 的转化气体。使转化气体在主要吸收热回收区域与包含硫酸的主要吸收液接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至主要吸收液。任选地,在气体流进入所述主要吸收区域中之前,以足以使所述气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.40摩尔/摩尔总当量硫氧化物气体含量的比例,将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述主要吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。使吸收液在主要吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至主要吸收液中所产生的热被转移至热传递流体,从而将所述热传递流体加热到至少150°C。使离开主要吸收区域的气体流与包含硫酸的辅助吸收液在辅助吸收区域接触,从而在所述辅助吸收液中回收残余的 $SO_3$ 作为硫酸。进入所述辅助吸收区域的气体流以及进入所述辅助吸收区域的辅助吸收液流的相对流量,使得介于气相局部平均温度和气体与之接触的辅助吸收液相的局部平均温度之间的最大差值在区域内在任何气体/液体接触的轨迹内不大于35°C,所述轨迹由从液体入口至所述区域的恒定距离限定。增强的雾控制在包含水蒸气注入和那些不包含水蒸气注入两者的实施方案中实现。

[0028] 本发明还进一步涉及用于制备硫酸的方法,所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫源以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫,从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $SO_3$ 的转化气体。使转化气体在主要吸收热回收区域与包含硫酸的主要吸收液接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至主要吸收液。任选地,在气体流进入所述主要吸收区域中之前,以足以使所述气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.40摩尔/摩尔总当量硫氧化物气体含量的比例,将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述主要吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。使吸收液在主要吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至主要吸收液中所产生的热被转移至热传递流体,从而将热传递流体加热到至少150°C。使离开主要吸收区域的气体流与包含硫酸的辅助吸收液在辅助吸收区域接触,从而在所述辅助吸收液中回收残余的 $SO_3$ 作为硫酸。进入所述辅助吸收区域的气体流以及进入所述辅助吸收区域的辅助吸收液流的相对流量,使得介于气相局部平均温度和气体与之接触的辅助吸收液相的局部平均温度之间的差值在辅助吸收区域液体的入口或液体出口处不大于35°C。增强的雾控制在包含水蒸气注入和那些不包含水蒸气注入两者的实施方案中实现。

[0029] 本发明还涉及用于制备硫酸的方法,所述方法包括在空气或富集氧气的空气中燃烧硫源以产生燃烧气体,所述燃烧气体包含二氧化硫和过量未反应的氧。燃烧气体经过用于将二氧化硫转化成三氧化硫的催化剂,从而产生包含三氧化硫的转化气体。使所述转化气体在热回收吸收区域中与包含浓硫酸的吸收液接触,在吸收区域中的气相流逆流穿过吸

收液流,气体流和液体流的温度从区域的气体入口至气体出口降低。控制吸收液的硫酸浓度以便使介于吸收液浓度和共沸物之间的差值在整个热回收吸收区域中不超过约+1.0重量%。

[0030] 本发明还进一步涉及用于制造硫酸的方法,所述方法包括在空气或富集氧气的空气中燃烧硫源以产生包含二氧化硫和过量的未反应的氧气的燃烧气体,并使燃烧气体经过用于将二氧化硫转化成三氧化硫的催化剂,从而产生包含三氧化硫的转化气体。转化气体在热回收吸收区域中与包含浓硫酸的吸收液接触,在吸收区域中的气相流逆流穿过吸收液流,气体流和液体流的温度从区域的气体入口至气体出口降低。控制吸收液的硫酸浓度以便在气体出口处介于吸收液浓度和共沸物之间的差值不小于约-0.1重量%。

[0031] 本发明还进一步涉及用于制备硫酸的方法,所述方法包括在包含过量氧气的干燥气体中燃烧元素硫以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫,从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $\text{SO}_3$ 的转化气体。使转化气体与包含硫酸的主要吸收液在主要吸收(热回收)区域接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至主要吸收液。将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述主要吸收区域上游的转化气体中。优选地,将水引入任何换热器的下游,用于从转化气体中以大于30Btu转化气体中每磅当量的 $\text{SO}_3$ 回收有用的能量。引入的水蒸气比例为足以使所述气体的当量水蒸气含量增加至介于约0.55和约0.98摩尔/摩尔总当量在进入所述主要吸收区域的气体中的硫氧化物气体含量,从而进入主要吸收区域的转化气体的温度介于约290°C和约340°C之间,并且超过其露点至少约40°C,并且引入含硫氧化物的气体流中的水蒸气的比例、引入吸收区域中的吸收液的硫酸强度和温度、以及在吸收区域中的L/G比率使得硫酸蒸气与 $\text{SO}_3$ 的摩尔比在吸收区域中其气体入口和气体出口中间位置达到至少约1.2的最大值。使吸收液在主要吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至主要吸收液中所产生的热被转移至间接换热器中的锅炉给水,从而在至少0.4兆帕斯卡(4巴)/吨的压力下产生至少0.55吨的蒸汽/吨由主要吸收区域中的主要吸收液吸收 $\text{SO}_3$ 所产生的硫酸。控制吸收液的硫酸浓度以便介于吸收液浓度和共沸物之间的差值在整个主要吸收区域中不小于约-0.2重量%或不大于约+1.0重量%。控制主要吸收区域中主要吸收酸和转化气体的相对流量以便在区域内基于当量 $\text{SO}_3$ 的L/G介于约20和约70之间。使离开主要吸收区域的气体流与包含硫酸的辅助吸收液在辅助吸收区域接触,包含于进入辅助吸收区域的气体流中的残余 $\text{SO}_3$ 在辅助吸收液中作为硫酸回收。离开主要吸收区域的酸流的浓度和温度以及进入主要吸收区域的转化气体流的温度和露点为使得能够控制离开辅助吸收区域的气体流以包含不超过20g/ $\text{Nm}^3$ 的硫酸雾,其中进入辅助吸收区域的气体流和进入辅助吸收区域的辅助吸收液流的相对流量为使得介于气相局部平均温度和气体与之接触的辅助吸收液相的局部平均温度之间的差值在辅助吸收区域的液体入口或液体出口两者处介于约15°C和约35°C之间。离开辅助吸收区域的气体流以至少300 $\text{Nm}^3$ /小时/平方米的除雾器元件表面的速率横切于气体流的方向穿过除雾器系统,离开除雾器系统的气体包含小于0.1g/ $\text{Nm}^3$ 的酸雾。

[0032] 本发明还进一步涉及用于制备硫酸的方法,所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫源以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气

体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫，从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $\text{SO}_3$ 的转化气体。使所述转化气体在热回收吸收区域中与包含硫酸的吸收液接触，从而由转化气体将三氧化硫转移至吸收液。使吸收液在吸收区域和主要间接换热器之间循环，其中热被转移至主要热传递流体，从而将主要热传递流体加热到至少150°C。离开主要换热器的吸收液流被分开以提供再循环至热回收吸收区域的主要吸收液流和辅助吸收液流。所述辅助液流穿过辅助于锅炉给水除气器 (boiler feed water deaerator) 的间接换热器，在除气器辅助换热器中，热由辅助液转移至水流以产生脱气蒸汽。脱气蒸汽涉及除气器，其中使锅炉给水与脱气蒸汽接触以从锅炉给水中汽提不可冷凝物。将除气器排气流从除气器中去除，所述除气器排气流包含水蒸气和不可冷凝气体。

[0033] 本发明还进一步涉及在包括层间吸收器的接触法硫酸生产设备 (contact sulfuric acid manufacturing facility) 中制备硫酸的方法，其中所述设备被改善以根据以有用的形式在至少约150°C的温度下回收 $\text{SO}_3$ 吸收热的方法来操作。所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫源以产生含硫氧化物的气体流，所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫，从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $\text{SO}_3$ 的转化气体。使转化气体在主要吸收区域与包含硫酸的主要吸收液接触，从而吸收三氧化硫和/或将硫酸从所述转化气体转移至主要吸收液。使吸收液在主要吸收区域和间接换热器之间循环，其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至主要吸收液中所产生的热被转移至热传递流体，从而将热传递流体加热到至少150°C。使离开主要吸收区域的气体流与包含硫酸的辅助吸收液在辅助吸收区域中接触，包含在进入所述辅助吸收区域的气体流中的残余 $\text{SO}_3$ 在辅助吸收液中作为硫酸回收。辅助吸收区域由在改进之前存在于设备中的层间吸收器构成，并且辅助吸收液与辅助吸收区域中的气体的质量流量比率介于约1.0和约7.0之间，或介于约14和约18之间。

[0034] 本发明还进一步涉及用于改进现有的包含层间吸收器的接触法硫酸工厂以用于在高温下回收硫酸中的 $\text{SO}_3$ 吸收热的方法，所述方法包括安装(1)新的吸收器，以用于接纳包含三氧化硫的转化炉气，所述新的吸收器包含经设计用于在包含硫酸的主要吸收液中高温吸收 $\text{SO}_3$ 以在其中产生附加硫酸的主要吸收区域；(2)高温换热器，其经设计用于将 $\text{SO}_3$ 吸收热从主要吸收液转移至另外流体，并因此将另外流体加热到至少约150°C的温度；(3)用于在主要吸收区域和高温换热器之间循环主要吸收液的装置；(4)用于将离开高温吸收器的气体流导至现有的层间吸收器入口的管道；和(5)用于通过现有的层间吸收器循环辅助吸收液的装置，其中的残余 $\text{SO}_3$ 能够通过转移至辅助吸收液从离开主要吸收区域的气体流中去除，用于循环辅助吸收液的装置为一定大小的和/或经历流量控制工具，使得辅助吸收液与辅助吸收区域中的气体的质量流量比率介于约1.0和约7.0之间或介于约14和约18之间。

[0035] 本发明还涉及用于制备硫酸的方法，所述方法包括在包含过量氧气的气体中燃烧硫源以产生含硫氧化物的气体流，所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫，从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含 $\text{SO}_3$ 的转化气体。使转化气体在主要吸收(热回收)区域

与包含硫酸的主要吸收液接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至主要吸收液。以足以使当量水蒸气含量增加到至少约0.40摩尔/摩尔总当量进入所述主要吸收区域的气体中的硫氧化物气体含量的比例,将水蒸气引入相对于气体流的方向在所述主要吸收区域上游的含硫氧化物气体中。使主要吸收液在主要吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至主要吸收液中所产生的热被转移至热传递流体,从而将热传递流体加热到至少150°C。使离开主要吸收区域的气体流与包含硫酸的辅助吸收液在辅助吸收区域中接触,包含于进入所述辅助吸收区域的气体流中的残余SO<sub>3</sub>在辅助吸收液中作为硫酸回收。控制辅助吸收酸至辅助吸收区域的递送速率以保持介于气相局部平均温度和气体与之接触的辅助吸收液相局部平均温度之间的差值在所述辅助吸收区域的液体入口和液体出口处都不大于约35°C。控制进入所述辅助吸收区域的辅助吸收酸的浓度以向辅助区域提供净可供水量(net available water supply)水源,该供应足以保证离开辅助吸收区域的气体组合物在水含量上等于或超过共沸物组合物,并且在SO<sub>3</sub>含量上等于或低于共沸物组合物。

[0036] 本发明还涉及用于制备硫酸的方法,所述方法包括将所述含氧气体与干燥剂接触以提供干燥的含氧气体。将硫和干燥的含氧气体引入燃烧区域中。引入到所述燃烧区域的含氧气体的氧含量相对于引入到所述区域的硫为化学计量过量的。使硫与干燥气体的氧燃烧以产生含硫氧化物的气体流,所述气体流包含含有二氧化硫和氧气的燃烧气体。使包含燃烧气体的含硫氧化物的气体流与催化剂接触以将二氧化硫转化成三氧化硫,从而将所述含硫氧化物的气体流转化成包含SO<sub>3</sub>的转化气体。使所述转化气体在热回收吸收区域中与包含硫酸的吸收液接触,从而将硫酸从所述转化气体转移至吸收液。以足以使所述气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.55摩尔/摩尔总当量在气体流进入所述吸收区域中之前硫氧化物气体含量的比例,将水蒸气引入相对于含硫氧化物气体流方向在所述吸收区域上游的含硫氧化物的气体中。使吸收液在吸收区域和间接换热器之间循环,其中由三氧化硫与水的反应、硫酸的冷凝、和/或将三氧化硫吸收至所述吸收液中所产生的热被转移至热传递流体,从而将所述热传递流体加热到至少150°C。

## 附图说明

[0037] 图1为关于现有技术SO<sub>3</sub>吸收和包含主要和辅助逆流吸收区域的吸收能量回收系统,其中至多约三分之一的反应水通过蒸汽注入供应至进入主要区域的含SO<sub>3</sub>的流中的工艺流程图;

[0038] 图2为根据本发明的优选实施方案的SO<sub>3</sub>吸收和吸收能量回收系统,所述系统包含主要热回收逆流吸收区域和辅助逆流吸收区域,其中95-100%的反应和稀释水通过将蒸汽注入到进入主要区域的含SO<sub>3</sub>的流的工艺流程图;

[0039] 图3为类似于图2的工艺流程图,其中循环的吸收酸在返回到主要吸收区域的流和循环至辅助吸收区域的部分之间分开;

[0040] 图4为对于SO<sub>3</sub>、水和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,蒸气压对倒数绝对温度的对数曲线图;

[0041] 图5表示在干燥气体接触法硫酸工厂中,对于进入吸收器的典型含SO<sub>3</sub>的气体流的气体温度和气体露点,根据在吸收器之前,通过将饱和的大气蒸汽注入气体流而提供化学计量的反应水需求量的比例来绘制的曲线;

[0042] 图6为逆流SO<sub>3</sub>吸收热回收塔的示意图,连同用于将所述含SO<sub>3</sub>的转化气体递送至塔底部的气体流导管的纵向横截面不完全示意图,显示出将蒸汽有效注入气体流的喷嘴和导流板;

[0043] 图7表示根据在气体流被引入的逆流操作的SO<sub>3</sub>吸收系统中的气相温度而绘制SO<sub>3</sub>转化成硫酸、气相组成以及冷凝程度的曲线,所述气体流包含大约一摩尔当量的水蒸气每一摩尔当量的SO<sub>3</sub>;

[0044] 图8为对于本发明模拟方法实施方案的工艺流程图,所述方法具有单一的吸收区域,如实施例5中所涉及,为了示出在热回收塔的吸收区域中根据多个理论吸收塔板的SO<sub>3</sub>回收程度;

[0045] 图9为类似于图3的工艺流程图,其中热从循环至辅助吸收区域的吸收酸部分转移以产生蒸汽,以用于注入至进入主要区域的含SO<sub>3</sub>的气体流中;

[0046] 图10为类似于图9的流程图,但是调整由不是元素硫源产生的SO<sub>2</sub>流产生的SO<sub>3</sub>的吸收;

[0047] 图11为工艺流程图,显示从辅助吸收液中回收热以产生蒸汽以用于脱气、在脱气之前预热未脱气锅炉给水、进一步预热脱气锅炉给水并将预热脱气的给水递送至换热器,以用于在大于150°C的温度下回收吸收热;

[0048] 图12表示对于SO<sub>3</sub>吸收的主要吸收区域以及在图2、3或10中所示类型的热回收系统的典型气体温度、液体温度和雾浓度分布曲线;

[0049] 图13表示在相对于冷却气体流所需的液流的高液体流条件下,对于SO<sub>3</sub>吸收的辅助吸收区域以及在图2、3或10中示出类型的热回收系统的典型的气体温度、液体温度和雾浓度分布曲线;

[0050] 图14表示在低液体流动状态下,对于SO<sub>3</sub>吸收的辅助吸收区域以及在图2、3或10中示出类型的热回收系统的典型的气体温度、液体温度和雾浓度分布曲线;

[0051] 图15和16表示在优选的中级液体流动状态下,对于SO<sub>3</sub>吸收的辅助吸收区域以及在图2、3或10中示出类型的热回收系统的典型的气体温度、液体温度和雾浓度分布曲线;

[0052] 图17为对于SO<sub>3</sub>吸收和包含主要和辅助逆流吸收区域的吸收能量回收系统的工艺流程图,其可被操作而无需将水蒸气注入,但根据本发明方法的某些优选的实施方案来控制雾产生;

[0053] 图18为一般类似于图3方法的工艺流程图,不同的是,图18的方法无需将水蒸气注入转化气体或燃烧气体来操作;

[0054] 图19对包含主要吸收区域和位于主要区域上方的辅助吸收区域的逆流热回收吸收器的主要吸收区域中的气体入口的距离,绘制了在气体流中SO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>蒸气和水蒸气的组分流,其中主要吸收酸以99.5重量%浓度进入主要吸收区域,辅助吸收酸以98.5重量%浓度进入辅助吸收区域,并且辅助酸离开辅助区域流入主要区域的上部;

[0055] 图20对包含主要吸收区域和位于主要区域上方的辅助吸收区域的逆流热回收吸收器的辅助吸收区域中的气体入口的距离,绘制了在气体流中SO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>蒸气和水蒸气的组分流,其中主要吸收酸以99.5重量%浓度进入主要吸收区域,辅助吸收酸以98.5重量%浓度进入辅助吸收区域,并且辅助酸离开辅助区域流入主要区域的上部;

[0056] 图21对包含主要吸收区域和位于主要区域上方的辅助吸收区域的逆流热回收吸

收器的辅助吸收区域中的气体入口的距离,绘制了在气体流中SO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>蒸气和水蒸气的组分流,其中主要吸收酸以99.5重量%浓度进入主要吸收区域,辅助吸收酸以99.2重量%浓度进入辅助吸收区域,并且辅助酸离开辅助区域流入主要区域的上部;

[0057] 图22为根据热回收吸收区域逆流中的温度绘制的操作线浓度、操作线温度和共沸物组合物的图表;

[0058] 图23为类似于图11那样的可供选择的工艺流程图,显示出从辅助吸收液中热回收以产生能够被用作水蒸气源的蒸汽用于注入吸收区域上游的含SO<sub>3</sub>的气体流中;并且

[0059] 图24为对于SO<sub>3</sub>吸收和根据本发明优选的实施方案,包括高速率的蒸汽注入类似于图3、9、10、11和23那样的主要吸收区域的吸收能量回收系统的工艺流程图,并且显示出描述用于控制辅助吸收区域操作系统的示意图。

[0060] 对应的参考特征表明在多个图片的视图中对应的组分。

## 具体实施方式

[0061] 在接触法硫酸工厂中,包含SO<sub>2</sub>和氧气的气体流与促进SO<sub>2</sub>氧化成SO<sub>3</sub>的催化剂接触。通常,含SO<sub>2</sub>的气体流由元素硫的燃烧产生。然而,含SO<sub>2</sub>的流还可通过煅烧金属矿如黄铁矿,或通过燃烧其它含硫化合物,或通过废酸的再生而产生,其中SO<sub>2</sub>通过酸分解而生成。然后在转化气体中的SO<sub>3</sub>通过吸收进强硫酸中被回收。其中所得吸收热从吸收酸中通过转移至另一种流体而被回收,回收的热能够通过将水蒸气注入至进入吸收器的含SO<sub>3</sub>的气体流中而增多。

[0062] 在接触法硫酸制备工厂中,将水蒸气注入含硫氧化物的气体流中导致了SO<sub>3</sub>与水进行气相反应以在气相中形成H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。水蒸气能够被直接注入含SO<sub>3</sub>的转化气体中或至转换器上游的含SO<sub>2</sub>的燃烧气体中。在任何一种情况下,水蒸气与已存在于气体中或在其被形成之后的SO<sub>3</sub>反应。在本发明方法的各种优选的实施方案中,将水蒸气注入含SO<sub>3</sub>的转化气体中,而不是转换器上游的含SO<sub>2</sub>的气体中,并且更优选将水蒸气注入其中SO<sub>2</sub>和氧气的反应热被回收的换热器的下游。

[0063] SO<sub>3</sub>与水的气相反应是高度放热反应,这增加了气体的温度。气相反应也为平衡反应,其中转化成H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>随着温度相反地变化。当包含气相H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、SO<sub>3</sub>和水蒸气的气体流接触到硫酸时,发生了多个现象,每个现象产生大量的能量并因此增加了液相的温度。这些包括H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的冷凝、SO<sub>3</sub>的吸收、水蒸气的冷凝、SO<sub>3</sub>与水的液相反应、以及通常将显热从气相转移至液相。其中热由液相,即吸收酸转移至热传递流体,SO<sub>3</sub>与水的气相反应热、冷凝H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的热、冷凝SO<sub>3</sub>的热,以及吸收热,即SO<sub>3</sub>与水的液相反应热可全部以有用的形式回收。

[0064] 因此,将水蒸气注入含SO<sub>3</sub>的转化气体中或吸收器上游的含SO<sub>2</sub>的燃烧气体中,提供了能够以高温被回收的大量增强的能量,其中吸收器及其相关的酸冷却器在高温下操作。

[0065] 然而在本发明之前,蒸汽注入的程度已被如下的考虑所限制:如果蒸汽以大于约33%的化学计量所需的反应水的比例注入,即,如果蒸汽以足以使在进入吸收器的气体中当量湿气含量与当量SO<sub>3</sub>含量的摩尔比增加至大于约0.33的值的比例,那么将发生酸冷凝器过度的腐蚀和/或产生过多的硫酸雾。

[0066] 添加的用于与SO<sub>3</sub>反应的水在本文中有时被称之为稀释水,因为在常规的实践中,循环的吸收酸流用水以化学计量等于将SO<sub>3</sub>引入吸收区域的速率的速率来稀释。于是,当吸

收酸穿过吸收区域时,酸强度逐渐增加,并且从气体流中吸收SO<sub>3</sub>在液体中通过与稀释水反应以产生硫酸。因此,离开吸收器的酸处于吸收步骤的目标浓度,产生被分成从系统中移除的产物酸流和在引入吸收区域之前用水稀释的再循环酸流的吸收酸流。

[0067] 在吸收区域之前将反应水引入含SO<sub>3</sub>的气体流中减少了跨越吸收区域的酸浓度梯度。当100%的反应水以水蒸气的形式被引入SO<sub>3</sub>流中时,跨越吸收区域的浓度梯度被完全消除,即,没有像这样的稀释,然而相反在整个区域的液相中具有恒定的酸强度。如果将该浓度保持在太低的某个值,则在合金的吸收容器中经历过量的腐蚀。如果浓度太高,未吸收的SO<sub>3</sub>会穿过吸收器,从而降低收率,当气体在吸收器的下游冷却时产生大量的硫酸雾,和/或抑制在下游催化剂接触区域的转换。

[0068] 然而,根据本发明已发现通过引入增加比例的反应水,经由将水蒸气注入SO<sub>2</sub>或吸收系统上游的含SO<sub>3</sub>的气体流中,增加能够从吸收系统中回收的能量。此外,可操作所述方法以从吸收系统获得大量增强的能量回收而没有过度的腐蚀,并且没有过量的酸雾产生。这些有利的结果来自于影响将水蒸气引入SO<sub>2</sub>或含SO<sub>3</sub>的气体流中的吸收系统的响应的过程变量组合的鉴定、协调和控制。鉴于在吸收系统之前,根据引入该流稀释水的比例的含SO<sub>3</sub>气体流的组成和温度数据,并且鉴于根据温度的共沸组合物数据,选择适当的条件。

[0069] 增加由水蒸气注入至热回收吸收区域上游的气体中供应的稀释水的比例使最终从吸收系统中回收的能量能够大量的增加。该操作方式提供了由在气相中形成产物硫酸造成的高气体温度和高气体焓。在热回收吸收换热器中,硫酸的显热和蒸发潜热以有用的形式从气相中回收,通常通过产生中压蒸汽。根据本发明的方法,热回收的速率按照在美国以工业规模运行获得的从SO<sub>3</sub>吸收系统中有用的热回收最高的速率,增加了多达25%。例如,然而以0.3兆帕斯卡(3巴)计量或更大,通常0.7兆帕斯卡(7巴)计量或更大的中压蒸汽,其中所需的稀释水的1/3通过将蒸汽注入至在吸收器之前的气体流中提供,以0.48吨/吨在吸收系统中产生的净硫酸的速率产生;其中由蒸汽注入提供的反应水的比例增加至95-100%,能量回收的速率可增加至高达0.6至0.9吨中压蒸汽/吨产生的硫酸,并且在热回收吸收区域中的浓度梯度降低至0.2重量%或更低。其中100%或更多的反应水以注入至热回收吸收区域上游的蒸汽的形式被提供,在除去稀释剂容器上有更加显著的投资和维修费用节约。

[0070] 在图1中示出的为现有技术SO<sub>3</sub>吸收和吸收能量回收系统,其中至多约33%的稀释水通过将蒸汽注入至进入系统的含SO<sub>3</sub>的气体流提供。相对于流向系统的含硫氧化物的气体,在SO<sub>3</sub>吸收和吸收能量回收系统的上游,含SO<sub>2</sub>的气体流由在过量的空气中燃烧硫而产生。作为另外一种选择,含SO<sub>2</sub>的流可在冶炼厂,通常通过煅烧硫化矿产生。以至少化学计量等于SO<sub>2</sub>,包含未消耗的氧气的含SO<sub>2</sub>的流,穿过催化转化器,其中高比例的SO<sub>2</sub>通过与气体中的氧进行催化反应而转化成SO<sub>3</sub>,从而产生包含SO<sub>3</sub>的转化气体。SO<sub>2</sub>至SO<sub>3</sub>的氧化产生大量的反应热,其通过将所述含SO<sub>3</sub>的转化气体穿过一个或多个换热器,如废热锅炉、蒸汽过热器和/或节约装置而至少部分地回收。

[0071] 然后将转化气体递送至如图1所示的SO<sub>3</sub>吸收和吸收能量回收系统。该系统包含吸收器,如逆流吸收塔1,其中使SO<sub>3</sub>转化气体流与浓硫酸接触以用于向吸收液中以增量添加硫酸的形式,将SO<sub>3</sub>从气体流转化成液相。在吸收器中,液体和气体流在热回收吸收区域3内接触,所述区域包含用于促进介于酸相和液相之间的气体/液体接触和传质的装置。如图所

示,气体流和液体流逆循环过热回收吸收区域3。本领域的技术人员将理解的是,作为另外一种选择气体和液体可在顺流流体吸收器,如文丘里管塔中接触。

[0072] 吸收系统还包含用于从吸收酸中回收吸收能量的外部换热器5,和稀释器7,其中水被引入再循环酸流中用于与更多数量的SO<sub>3</sub>反应。富集硫酸的流经由酸出口9从塔中回收,借助于酸循环泵11,循环穿过换热器5和稀释器7,并在酸返回入口13返回塔中。

[0073] 通过在高温下操作吸收区域,产生高温酸流,其可被用于将热传递流体加热至高温。所述热传递流体通常被加热至大于约144°C的温度,例如在160°C至235°C的范围内。因此,其中换热器5为热回收系统(HRS)锅炉,蒸汽在那里可以超过0.4兆帕斯卡(4巴)计量,更典型超过0.5兆帕斯卡(5巴)计量,优选介于约0.5兆帕斯卡(5巴)和约1兆帕斯卡(10巴)之间的压力产生。蒸汽可以至多1.8至2兆帕斯卡(18至20巴)计量范围内的压力产生,其中根据当地服务需求和总体方法经济学调整。

[0074] 如图1所示,吸收器任选地且有利地包含两个吸收区域。在高温下操作主要热回收吸收区域3以产生高温吸收酸流,所述酸物循环过酸循环泵11循环穿过换热器5,以用于以有用的形式回收吸收能量。辅助吸收区域15位于在塔1中主要吸收区域的上方。在辅助酸入口17被引入的酸逆流穿过辅助吸收区域至所述主要吸收区域的气体出口。辅助吸收区域用来冷却气体流、从气相中冷凝残余的硫酸并通过吸收至辅助吸收酸从气体流中移除残余的SO<sub>3</sub>。如图1所示,辅助吸收酸向下流入主要吸收区域并变成流过主要区域的主要吸收酸流的一部分。

[0075] 离开辅助吸收区域15的消耗的气体流穿过除雾器19以去除残余的硫酸雾。其中热回收吸收系统包含层间车间的层间吸收器,离开除雾器的气体返回转化器的其它塔板中。在单程车间中,离开除雾器的气体被释放到大气中。

[0076] 在现有技术方法中,一部分稀释水作为水蒸气经由吸收塔气体入口23上游的注入口21引入到SO<sub>3</sub>转化气体流中。然而,因为担心腐蚀和雾产生,水蒸气被引入吸收器上游的气体中的比例已被限制在不超过约33%,即,水蒸气以这样的比例被引入:气体的总当量水蒸气含量的比率不超过0.33摩尔/摩尔在进入主要吸收区域3之前气体流总当量SO<sub>3</sub>含量。至少约67%的稀释水经由稀释器7被引入,通常以液体形式。作为另外一种选择,一些或所有余量的稀释水可通过较低浓度硫酸的交叉流经由辅助酸入口17供应。

[0077] 相比之下,在本发明的方法中,以足以使所述气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.40摩尔/摩尔总当量在气体流进入所述吸收区域之前硫氧化物气体含量的比例,将水蒸气引入吸收系统的上游。优选地,在气体流进入吸收区域之前,以足以使所述气体的当量水蒸气含量增加到至少约0.50摩尔,更优选至少约0.55摩尔,更优选至少约0.60摩尔,还更优选至少约0.70摩尔,并且最优选至少约0.80、0.90或0.95摩尔/总当量气体SO<sub>3</sub>含量的比例,将水蒸气引入。其中水蒸气相对于硫氧化物气体流的方向在转换器的上游被引入,这些比率可相对于总SO<sub>2</sub>含量测量。更一般来讲,它们可依据总当量硫氧化物气体含量来表达,即,SO<sub>2</sub>加上当量SO<sub>3</sub>。为了这些比率之目的,当量水蒸气含量包括在气相中已被转化成硫酸的水蒸气,并且当量SO<sub>3</sub>含量包括在气相已被转化成硫酸的SO<sub>3</sub>。

[0078] 本发明的方法可在“干气”工厂实施,其中硫燃烧空气相对于燃烧气流方向,通过在干燥塔硫燃烧器的上游接触硫酸干燥,或在“湿气”工厂实施,其中硫源在没有被干燥的环境空气中燃烧和/或其中硫源自身为水分源。在冶炼厂产生的SO<sub>2</sub>流通常为“湿”的,如通

过废硫酸分解产生的SO<sub>2</sub>流。一些硫源包含含氢的硫化合物,如硫化氢或硫醇,并且这些必然产生“湿”SO<sub>2</sub>气体以用于转化,“湿”SO<sub>2</sub>气体被转化成湿SO<sub>3</sub>气体源的。在干体工厂,水蒸气以足以提供整个当量水蒸气含量的速率,被引入含SO<sub>3</sub>的气体中。在湿气工厂,水蒸气以相当于介于目标当量水蒸气含量和已经存在于所述气体中水蒸气浓度之间的差值的速率被引入。在其中硫源可为H<sub>2</sub>S的本发明的那些实施方案中,100%的稀释水需求在燃烧气体中被提供,而无需补充注入水蒸气。一般来讲,本发明的改进和修改形式涉及在主要热回收吸收区域的质量流量比率,在主要和辅助吸收区域的酸浓度分布,选择进入所述主要吸收区域的转化气体的温度,在主要反应区气相组成的分布,以及用于控制已被硫燃烧工厂形成的酸雾的各种规定。优选地,它们同样被应用于无论哪里都可行的方法中,其中,硫源不是元素硫,如,诸如冶金源和H<sub>2</sub>S的源。在更多优选的实施方案中,硫源为元素硫或硫化矿。

[0079] 在一些干旱的地理区域,环境空气的相对湿度可使得硫燃烧接触法硫酸工厂的操作在甚至缺乏用于硫燃烧空气干燥塔下,可近似“干气”工厂。然而,为了本发明之目的,如果燃烧气体通过在包含超过0.005摩尔水蒸气/摩尔SO<sub>2</sub>的空气中燃烧硫产生,那么工厂可被认为是“湿气”工厂。本发明的方法是可应用的,但不限于干气操作,其中通过转换包含不超过0.005,更典型不超过约0.002摩尔水蒸气/摩尔SO<sub>2</sub>的SO<sub>2</sub>流获得SO<sub>3</sub>吸收。

[0080] 对于根据本发明优选的实施方案的SO<sub>3</sub>吸收和吸收能量回收系统示例性流程图示出在图2中。吸收系统包含含有热回收(主要)吸收区域103和辅助吸收区域115的吸收塔101。两者吸收区域均包含填料或其它用于促进气体/液体接触和介于气相和液相之间传质的装置。含SO<sub>3</sub>的转化气体经由气体入口123被引入塔的底部。气体向上流动通过主要吸收区域103逆流至向下流动的吸收酸。通过吸收SO<sub>3</sub>和从气相中冷凝H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>增强的,离开主要吸收区域的底部吸收酸在酸出口109从塔中被移除,并经由酸循环泵111,通过将热由吸收酸转移至热传递流体,经过用于以有用的形式回收吸收热的换热器105循环。离开换热器的酸在吸收系统中被分开以去除等于纯硫酸产物的部分,主要在热回收吸收区域中,加上任何由外部来源提供的酸(如,在辅助吸收区域中所用的或作为稀释介质的交叉流)。剩余部分经由塔酸返回入口113再循环至主要吸收区域103的顶部。

[0081] 离开主要吸收区域103顶部消耗的气体流向上穿过辅助吸收区域115逆流至辅助吸收酸中,所述辅助吸收酸经由在辅助吸收区域的顶部或顶部之上的辅助酸入口117供应至塔。如图所示,辅助吸收酸从辅助吸收区域的酸出口(底部)流到其中其变成主要吸收酸流部分的主要吸收区域。离开辅助吸收区域115顶部的废气穿过除雾器119以去除硫酸雾。因此气体要么返回转换器的更多塔板,要么从系统中消耗。

[0082] 为了本发明之目的,SO<sub>3</sub>吸收和吸收能量回收系统包含热回收吸收区域103、辅助吸收区域115(如果存在的话)、用于以有用的形式从离开热回收吸收区域的吸收酸回收能量的换热器105、酸循环泵111和热回收吸收区域被包含于其内的热回收塔101。在本发明的描述中,应当理解命名为主要热回收吸收区域的热回收吸收区域103不使辅助吸收区域115的存在成为必要。在方法的优选的实施方案中,蒸汽在换热器105中优选在至少约0.4兆帕斯卡(4巴)计量的压力下产生。通过将有用的能量从吸收酸在将其从(主要)热回收或辅助吸收区域(如果存在的话)去除后回收的任何其它换热器同样为SO<sub>3</sub>吸收和吸收能量回收系统的一部分。这些中的一些描述于本文。吸收和吸收能量回收系统也将包括任何用于从消耗的气体流中,在其离开(主要)热回收区域或辅助吸收区域(如果存在的话)之后,但在其

被引入 $\text{SO}_3$ 转换器其它塔板之前回收残余热的换热器。

[0083] 相对于硫氧化物气体流的流动,在热回收吸收区域的上游,像这样的热回收吸收系统不包括任何用于从任何硫氧化物气体流, $\text{SO}_2$ 燃烧气体或 $\text{SO}_3$ 转化气体中移除热的装置,或任何用于从其中 $\text{SO}_2$ 进一步转化成 $\text{SO}_3$ 已在热回收塔的下游产生的气体中回收热的装置。然而,除了在本文中其中另外详细说明的,此类装置的存在不排除体现本发明方法的硫酸方法。热回收吸收系统不包括任何可位于任何被引入和/或再循环至(主要)热回收区域或辅助吸收区域的酸流的稀释器。

[0084] 如图2所示,热回收吸收系统不包括稀释器。因此,在该优选的实施方案中,100%的稀释水经由水蒸气注入口121通过将水蒸气注入至转化气体中供应,并与在塔入口123上游转化气体进入导管129内的水蒸气注入区域127中的气体混合。然而应当理解,如果需要,由通过主要吸收区域上游注入供应的稀释水的比例可以足以使所述气体的当量水蒸气含量增加至范围介于0.40摩尔和约1.05摩尔/摩尔总当量在气体流进入主要吸收区域之前硫氧化物气体含量之间的值被控制。其中该摩尔比小于约1.00,附加的稀释水可要么经由与图1的稀释器7相当的稀释器,要么通过将气体流或酸流注入至主要吸收区域中添加。一般来讲,水蒸气经由注入口121,以足以使得进入所述主要吸收区域103的气体中当量水蒸气含量与当量 $\text{SO}_3$ 含量的摩尔比介于约0.40和1.05之间,优选介于约0.50和约0.98或1.00之间,优选介于约0.55和约0.98或1.00之间,更优选介于约0.60和约0.98或1.00之间,仍更优选介于约0.70和约0.98或1.00,最优选介于约0.80或0.90和约0.98或1.00之间的比例添加。

[0085] 当引入到主要吸收区域中时,含 $\text{SO}_3$ 的气体流温度为至少约260°C,更优选至少约270°C,还更优选至少约285°C,并且最优选至少约300°C。该流的温度优选不大于约345°C。因此,例如含 $\text{SO}_3$ 的流温度可介于约260°C和约345°C之间,介于约270°和约345°C之间,介于约290°C和约340°C之间,介于约300°C和约340°C之间,或介于约310°和约330°C之间,最适宜在约300°C至330°C附近,或介于约300°C和约320°C之间,并且至少超过其露点约40°C。

[0086] 在优选的实施方案中,如图2所示,气体流逆流穿过主要热回收吸收区域中的吸收液流。本领域的技术人员将理解的是,本发明还可在顺流吸收器中,如文丘里管塔,通过接触吸收酸和 $\text{SO}_3$ 转化气体实践。如本文所论述的优选的操作条件,涉及在图片中示出类型的逆流系统的操作。

[0087] 对于图2方法优选的控制策略包括通过调节酸流返回热回收吸收区域中,控制离开热回收换热器的酸的温度,和通过首先调节流体至蒸汽喷射器以及通过调节酸流入辅助吸收区域的浓度和流量,控制离开热回收吸收区域的酸浓度。

[0088] 对于热回收吸收系统中的最大热回收,含 $\text{SO}_3$ 的气体流被引入所述主要吸收区域中,而没有任何含硫氧化物的气体流组分在水蒸气注入区域和主要吸收区域之间任何中间冷凝。优选地,无论通过冷凝,显著的显热转移,或换句话讲,在气体流介于水蒸气注入区域和主要吸收热回收区域之间流动期间,没有显著量的热以任何形式从 $\text{SO}_3$ 转化气体流中被除去。优选地,水被引入任何换热器的下游以用于从转化气体中以大于30Btu转化气体中/磅当量的 $\text{SO}_3$ 回收有用的能量。

[0089] 吸收酸在优选至少约180°C,通常在170°C至220°C的范围内的温度下被引入所述主要吸收区域中。酸优选地在约200°至约240°C的范围内的温度下离开主要吸收区域。热吸

收酸从塔101中经由酸出口109被除去,并通过泵111循环穿过其中SO<sub>3</sub>热被吸收的间接换热器105,SO<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>O的气相反应热,以及H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的冷凝热被转移至热传递流体并以有用的形式回收。热传递流体被加热至大于约150°C,优选在约160°C至约235°C的范围内,更优选介于约180°C和约220°C之间的温度。因此,其中换热器105为锅炉,在其中蒸汽可在超过0.3兆帕斯卡(3巴)计量,优选超过0.5兆帕斯卡(5巴)计量,更典型介于约0.5和约1兆帕斯卡(5和约10巴)计量,还更优选超过0.7兆帕斯卡(7巴)计量,并且在某些情况下,高达1.8-2兆帕斯卡(18-20巴)计量的压力下产生。

[0090] 在通过主要吸收区域中,气体流通过与其接触的吸收酸的直接热交换来冷却,从而将出口气体流基本上冷却至入口酸流的温度。

[0091] 离开主要吸收区域的吸收酸的强度优选地在约99.1%至约99.8%,更优选范围介于按重量计约99.3%和约99.7%之间的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。在任何给定的出口酸浓度下,入口酸浓度必须根据稀释水的比例而变化,所述稀释水在其被引入所述主要吸收区域中之前,以引入到SO<sub>3</sub>转化气体流的水蒸气的形式被提供。其中100%的稀释水以气体流在其进入热回收吸收区域之前被提供,在热回收吸收区域中没有浓度梯度。其中部分稀释水在循环酸管路中提供,如与图1中以7所示的稀释器相当的稀释器,浓度梯度在跨越主要吸收区域发展。在最小条件下,即,其中进入主要区域的气体的当量水蒸气含量为约0.40摩尔/摩尔当量SO<sub>3</sub>含量,进入所述主要吸收区域的吸收酸的浓度可通常介于约99%和约99.5%之间。

[0092] 希望保持离开主要吸收区域的酸的强度越可行越好,以便在热回收锅炉以及在其中后者结构为合金构造的热回收塔外壳的下部最小化腐蚀。尽管吸收酸为99.3%至99.7%的浓度期望用于该目的,已进一步观察到在一些操作中,当酸浓度在主要吸收区域的底部达到该范围的上限时,吸收效率会变得不稳定,由于例如过多的SO<sub>3</sub>部分突破进入辅助区域,可能会抵消对酸雾形成的控制,或导致甚至收率降低和SO<sub>3</sub>排放。考虑到个别单元的特质,以及用来测量酸强度导电性仪器变化多端的标准,一般优选以高容量工业实践了保持在逆流热回收吸收区域酸入口/气体出口处的目标酸浓度不大于约99.5%。高于99.5%的轻微增长可为可接受的,其中离开所述主要区域的气体流的组成对于SO<sub>3</sub>含量以及通过调节酸至辅助区域入口的浓度或流量提供至辅助区域的稀释水监测。

[0093] 吸收酸以相对高速率循环穿过主要吸收区域。优选地,在主要吸收区域中液体与气体(L/G)质量流量比率为至少约3,通常介于约4和约15之间。根据进入所述主要吸收区域的气体流SO<sub>3</sub>的含量所表达的,L/G的质量优选地为至少约4或至少约15,并且高达约120,通常介于约20和约120之间,或介于约20和约70之间,更典型介于约25和约110之间,最优选介于约30和约100之间。

[0094] 离开辅助吸收区域的酸流优选不大于约35°C,更优选不超过约30°C,更优选不大于约25°C,还更优选不大于约20°C,并且任选不大于约15°C,或甚至不大于约10°C,冷于离开主要吸收区域(即,进入所述辅助吸收区域)气体的温度。通过辅助吸收区域的酸流相比于通过主要吸收区域的流量是低的。酸可以介于约40°和约110°C之间的温度被引入所述辅助吸收区域中,并且在约175°至约215°C的范围内的温度下从辅助区域中被除去。如下文进一步所述,雾的最优控制通过控制在辅助区域内介于气相和液相之间的温度插值或 $\Delta t$ 。在酸流的入口和出口控制 $\Delta t$ 可需要酸的入口温度被保持在优选范围的上部,如介于约65°C和约95°C之间,介于约75°C和约90°C之间,并且控制流量以便酸从辅助区域的出口温度不

会显著低于离开所述主要区域气体的温度。离开辅助吸收区域的辅助酸的酸强度一般保持接近于从热回收系统换热器再循环至主要吸收区域入口主要吸收酸的浓度,优选地等于共沸物或超过共沸物。控制进入所述辅助吸收区域酸的酸的浓度和流量以确保在离开所述主要区域的气体中吸收残余的SO<sub>3</sub>,并以期望的范围在辅助区域出口产生酸流。因此,其中进入主要区域的主要酸强度相对高,如通常其中高部分的SO<sub>3</sub>反应水被引入进入所述主要吸收区域的转化气体中的情况,水以较高速率供应至在进入辅助区域的酸中以便匹配在进入辅助区域的气体流中所预期的较高残余的SO<sub>3</sub>浓度。但是其中进入所述主要吸收区域的主要酸的强度相对低,如通常在不具有蒸汽注入的干气工厂的情况下(因此需要显著稀释从热回收系统换热器返回的主要吸收酸),水必须被供应至进入辅助区域的辅助酸中的速率可比较低,因为在进入辅助区域中气体残余的SO<sub>3</sub>同样被预期为比较低。

[0095] 一般优选的是,离开所述主要区域的酸具有介于约99.0%和约99.7%之间,更典型介于约99.3%和约99.6%之间的强度。因此,在其中大部分反应水通过将蒸汽注入转化气体供应的情况下,进入所述主要吸收区域的主要吸收酸强度一般在99.0%至99.7%,更典型99.2%至99.6%的范围内,并且离开辅助吸收区域的辅助酸的强度介于约99.0%和约99.7%之间,更典型介于约99.1%和约99.6%之间。但是在不具有蒸汽注入的干气情况下,进入所述主要吸收区域的主要酸的强度通过在换热器和主要区域酸入口之间引入水或相对稀释的酸,被稀释至约98.5%至约99.2%的范围,更典型介于约98.8%和约99.2%之间。因为在100%蒸汽注入的情况下,与入口主要酸接触的气体平衡SO<sub>3</sub>浓度必然比在干气不具有蒸汽注入的情况下,与入口主要酸接触的气体平衡SO<sub>3</sub>浓度略微更高,在前者情况下,在辅助吸收区域优选提供略微更多的反应水。因此,在约100%蒸汽注入的情况下,进入所述辅助吸收区域酸的强度通常介于约98.0%和约99.2%之间,优选介于约98.2%和约99.1%之间,然而在干气的情况下,进入所述辅助吸收区域酸的强度介于约98.3%和约99.2%之间,更典型介于约98.4%和约99.0%之间。

[0096] 对于进入和离开所述主要和辅助吸收区域两者的酸浓度范围,以及典型的最佳目标浓度示于下表1中。在中等操作条件下,即,其中部分反应水由蒸汽注入供应,如40%至70%,对于主要吸收区域入口、辅助吸收区域出口以及辅助吸收区域入口酸浓度优选的值一般将在表中对于约100%蒸汽注入和具有零蒸汽注入干气极限情况设定的值范围内。

[0097] 表1

	干气			~ 100%蒸汽注入		
	宽	优选的	目标最佳值	宽	优选的	目标最佳值
<u>主要</u>						
出口	99.0-99.7	99.3-99.6	99.5	99.0-99.7	99.3-99.6	99.5
进口	98.5-99.2	98.8-99.2	99	99.0-99.7	99.2-99.6	99.5
<u>辅助</u>						
出口	98.5-99.3	98.8-99.3	99.2	99.0-99.7	99.1-99.6	99.2
进口	98.3-99.2	98.4-99.0	98.7	98.0-99.2	98.2-99.1	98.5

[0100] 尽管辅助酸的流量相对于主要酸非常低,但是如果辅助酸与进入主要吸收区域的主要酸混合,辅助酸可导致一些程度的稀释。这继而在主要区域中形成浓度梯度,这可趋于增加腐蚀或有助于在主要区域形成雾。根据本发明,已发现主要吸收区域可用相对高的出

出口酸的酸的浓度操作,如以高达99.1%至99.2%范围,从而当辅助酸流入主要区域时,最小化任何稀释效应。作为另外一种选择,主要吸收酸的稀释可通过将离开辅助区域的辅助吸收酸转移至酸集合罐,而不是使其与进入主要区域的主要酸混合来阻止。然而,该供替代的方案牺牲了残余SO<sub>3</sub>吸收热的回收,并将显热由气体流转移至辅助区域的辅助吸收液。后者的能量源以图2的方法回收,尽管相对较小。

[0101] 如在下文中进一步详述的,优选调节在辅助区域中的L/G以在整个所述辅助区域中最小化气体/液体 $\Delta t$ 。

[0102] 在那些包含将蒸汽注入转化气体的本发明方法的实施方案中,能量不仅以相对高级形式,如以上文所讨论的蒸汽压力可回收,而且呈大量增加的量。在转化气体流中,有用的高价值能量回收超过1160KJ/千克SO<sub>3</sub>(500Btu/lb.SO<sub>3</sub>)。在其中基本上大于一半所需的稀释水在进入主要吸收区域的SO<sub>3</sub>转化气体流中以水蒸气的形式被提供的本发明的优选实施方案中,有用的高价值能量回收在转化气体流中,超过1220KJ/千克SO<sub>3</sub>(525Btu/lb.SO<sub>3</sub>)。在其中进入主要吸收区域的转化气体流中的当量水蒸气与当量SO<sub>3</sub>的摩尔比大于0.80的实施方案中,有用的高价值能量回收超过1280KJ/千克SO<sub>3</sub>(550Btu/lb.SO<sub>3</sub>),并且其中基本上100%的稀释水由气体流中的当量水蒸气提供,高价值能量回收可超过1330KJ/千克SO<sub>3</sub>(575Btu/lb.SO<sub>3</sub>)。

[0103] 根据从热回收系统锅炉中产生的蒸汽表达,呈蒸汽形式的能量回收可超过0.5吨蒸汽/吨产物硫酸,所述蒸气具有至少约0.4兆帕斯卡(4巴)计量,优选至少约0.5兆帕斯卡(5巴)计量的压力。优选地,蒸汽在此类压力下以至少约0.55吨/吨产物硫酸的速率产生。其中95-100%的稀释酸在吸收器之前,以蒸汽注入转化气体中的形式提供,能量回收为大约0.64吨/吨产物酸。在这些条件下的操作可需要适度增加热回收系统换热器的尺寸,即,相比于33%蒸汽注入,至多约25%的热交换表面积。

[0104] 还可操作并控制本发明的方法以增加能量回收获得的温度,如,通过在更高的压力下产生蒸汽。对于在较高的酸温度下操作,酸强度优选保持在最可行的水平以避免显著增加在塔底部和换热器中的腐蚀速率。适当调节辅助吸收区域中的平衡塔板数量和/或少量增加辅助吸收酸的流量,可补偿通过其中主要吸收酸温度和浓度均在可接受范围的高末端的主要吸收区域中SO<sub>3</sub>下降的稍微增加。过度增加辅助吸收区域中的L/G会导致进入区域的气体的骤冷,因此在雾产生上具有不利影响;但是稍微增加是可接受的,尤其是其中主要区域在优选的酸浓度高末端下操作,部分由于气体较高的SO<sub>3</sub>含量导致在辅助吸收区域下游区域增加的热产生,因此防止出口酸甚至在较高的L/G下变得太冷。然而,优选防止任何显著的SO<sub>3</sub>突破至辅助区域以致需要甚至稍微地增加辅助区域的L/G。由于至辅助区域的酸浓度不容易控制以响应SO<sub>3</sub>突破,优选保持在主要区域的条件以防止在离开主要区域气体的SO<sub>3</sub>含量上任何显著的偏离。另一个供选择的替代方案为以比在主要吸收区域底部普遍的酸强度较低的浓度引入辅助吸收酸。

[0105] 根据更多供选择的替代方案,在主要吸收区域,酸浓度可略微降低以最小化SO<sub>3</sub>下降,容许在辅助吸收区域保持较高浓度,并且离开辅助吸收区域的酸的温度保持等于或接近进入主要区域的酸的温度。如下文所述,该浓度分布与美国专利5,538,707中的图3相一致,所述专利表明雾形成被最小化,其中在辅助吸收区域接触任何SO<sub>3</sub>下降的酸等于共沸物或超过共沸物。在该供选择的替代方案中,在塔底部的较高腐蚀率可与在塔上部的较低腐

蚀率抵消。在此类实施方案中,较高的腐蚀容限被内置到设计中,并且塔底部的构造以及较低的腐蚀容限被用于塔的其余部分,可能保留与现有技术配置比得上的总体设备成本。

[0106] 通过在上文描述的范围内适当选择并组合工艺变量,获得从吸收系统能量回收的显著改善,而没有抵消将实质上折衷增强的能量回收提供的经济效益的吸收塔腐蚀或硫酸雾产生的惩罚。通过降低热回收塔和/或塔的主要吸收区域总体高度可获得的更多有益效果,所述塔还包含在主要区域之上的辅助吸收区域。优选较高的L/G操作改善了传质并降低在塔的热回收区域中平衡塔板的数目和/或理论传质单元的高度。这降低了与进入塔的SO<sub>3</sub>转化气体的流量有关的塔高度。此外,由于塔直径主要由气体流而不是酸流确定,随着增加L/G,无需增加直径。这些因素降低了对于新塔的资本投资需求并有利于改进不具有热回收系统,或具有无蒸汽注入操作的系统,或已经以足以使进入热回收吸收区域的气体流的当量水蒸气含量增加至仅33%或小于当量SO<sub>3</sub>含量。

[0107] 蒸汽注入速率操作的现有工厂。在热回收吸收区域以优选的温度条件操作不仅提供增强的热回收,而且还提供了在高温下增加量的回收。热回收吸收区域包含图2方法的主要吸收区域,或不具有辅助吸收区域的吸收系统唯一的吸收区域。尽管在高温下操作趋于增加在换热器和合金热回收塔底部的腐蚀速率,以如上文论述的在较高酸强度下的操作限制了吸收酸的腐蚀性并使高温操作不具有过度的腐蚀速率。

[0108] 为了在热回收吸收区域的入口获得含SO<sub>3</sub>的气体流温度优选260°C至345°C范围,离开转换器的气体在水蒸气注入区域127上游的废热锅炉、蒸汽过热器、节约装置等中被冷却至在约160°C至约250°C范围内的温度。优选地,在水蒸气注入区域或在气体流进入热回收吸收区域之前,沿着水蒸气注入区域下游的路径,没有来自气体流的冷凝。更优选,在水蒸气注入区域或在转化气体进入热回收吸收区域之前,沿着水蒸气注入区域下游的路径,没有来自气体流的大量的热移除。本领域的技术人员将理解,一些向环境中的热损失是不可避免的,但是以显著超过环境热损失的速率移除热的速率是优选避免的。

[0109] 在优选的温度条件下操作保证了SO<sub>2</sub>至SO<sub>3</sub>的反应热基本上在热回收吸收系统上游被分离,但是高的比例,如果不是所有,SO<sub>3</sub>与水蒸气的气相反应热,硫酸的冷凝热,以及SO<sub>3</sub>与水的液相反应热在热回收吸收系统中被回收。在吸收系统中能量的回收被最大化,其中蒸汽被引入含SO<sub>3</sub>的转化气体中而不是SO<sub>2</sub>燃烧气体中,尽管在湿气工厂中环境燃烧空气的组分没有实质上减损在吸收系统中能量的回收。根据在美国专利5,130,112中所述的供选择的替代方案,水蒸气可被引入节约装置上游的含SO<sub>3</sub>的转化气体中,从而以相对高压蒸汽的形式回收部分SO<sub>3</sub>与水的反应热。其中节约装置为冷凝节约装置,硫酸的一部分的冷凝热以相同的方式被回收。根据其它供选择的替代方案,蒸汽可在硫燃烧器和废热锅炉之间被注入含SO<sub>2</sub>的气体流中,或注入到进入转换塔板的含SO<sub>2</sub>的气体流或离开转换塔板的含SO<sub>3</sub>的气体流中。应当理解,本发明方法的某些实施方案包括用于增强吸收热回收的那些供选择的替代方案,前提条件是水蒸气以足以使所述气体水蒸气含量增加到至少约0.40摩尔/摩尔总当量在气体流进入热回收吸收区域之前的硫氧化物的比例,并且优选在热回收吸收区域入口,当量水蒸气含量保持至少0.40/摩尔总当量硫氧化物气体的比例,在热回收吸收器上游的某一点被注入。更优选,将水蒸气以足以使所述气体水蒸气含量增加到至少约0.50,至少约0.55,至少约0.60,至少约0.70摩尔,最优选至少约0.80摩尔,至少约0.90摩尔,或至少约0.95摩尔/摩尔总当量在气体流进入热回收吸收区域之前硫氧化物的比例注入,并且

优选地,在热回收吸收区域入口,当量水蒸气含量保持至少约0.50摩尔,至少约0.55,至少约0.60摩尔,至少约0.70摩尔,至少约0.80摩尔,或至少约0.90摩尔/摩尔总当量硫氧化物气体。

[0110] 更复杂的考虑影响酸雾问题。在图4中绘制的是水、 $\text{SO}_3$ 和硫酸根据温度的蒸气压。通过绘制以对数标度的蒸气压对以线性标度的倒数绝对温度提供线性构型。这些曲线是对于纯的组分,并且不表明 $\text{SO}_3$ 或水的蒸气压与硫酸的平衡,尤其是在吸收酸普遍的浓度下。但是在证明 $\text{SO}_3$ 的高度挥发性上,曲线确实表明对于高强度硫酸以相对极为贴近于共沸浓度操作吸收系统的愿望。

[0111] 如果酸强度在气体出口为共沸物,获得在热回收吸收区域 $\text{SO}_3$ 的最大回收。现已发现,在优选的热回收区域吸收区域下操作,酸浓度条件从共沸物高的一侧略微偏离。根据本发明发展的数据显示共沸物组合物在主要吸收区域普遍的温度下,为按重量计约99%,并且在例如图2所述的方法的辅助吸收区域优选普遍的温度下,为按重量计约99.2%。在略微高于共沸物的一侧操作能趋于增加未吸收的 $\text{SO}_3$ 可穿过吸收系统的程度,并可能在下游形成严重的酸雾问题,具有下游设备产生的腐蚀,其中设备的建筑材料根据它们将仅接触包含微量比例的 $\text{SO}_2$ 的干气所选择。然而,已进一步发现,酸雾通过根据如上所述的条件的组合操作可保持在适度的含量,并在下文进一步描述。进一步的酸雾控制可将离开热回收区域的气体流穿过辅助吸收或冷凝区域提供,如本文进一步所述的。通过这些措施,离开吸收塔的雾被降低至残余的雾可通过使用常规的除雾器元件被经济地移除的程度。

[0112] 不能接受的酸雾的产生可能已经预期由经由将水蒸气注入至主要吸收区域上游的转化气体流供应的基本上大于33%的稀释水引起。在气相中水蒸气的注入和硫酸的形成必然增加气体流的露点,这会预期加重了酸雾的形成。例如,如美国专利5,118,490的图2所示,雾形成随着进入吸收器的气体的露点超过其接触的酸温度的程度而增加,并且还随着介于气体和其露点的温度减少之间的差值而增加。因此,根据美国专利5,118,490的图2,通过蒸汽注入热回收吸收区域上游提供的稀释水程度上的增加,以及随之发生的在气体露点上的增加,具有对于加重的雾形成明显的可能性。在工业实践中,已忍受此类考虑作为增加作为蒸气在气体流中供应的稀释水比例至超约33%的妨碍物。

[0113] 然而,如图5所示,水蒸气的注入不向着其饱和点推动转化气体流。反而, $\text{SO}_3$ 和水的气相反应热抬高气相温度,这趋于阻止 $\text{SO}_3$ 转化成硫酸,从而根据通过注入至转化气体添加的水蒸气的比例,调节在露点上的增加。因此,其中空气的蒸汽与干燥 $\text{SO}_3$ 在绝热的条件下混合,当气体以当量 $\text{SO}_3$ 约0.33的摩尔比包含当量水蒸气时,介于气体温度和气体露点之间的差值上升至约44°C,当气体以当量 $\text{SO}_3$ 约0.50的摩尔比包含当量水蒸气时,增加至约53°C,并且最终在摩尔比约1.0时达到约58°C。在进入系统的气体内的气相中,除了获得 $\text{SO}_3$ 定量的转化成硫酸以外,在气相中增加的热发生效果将移动在气相中的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ 平衡比率至较低的值,并在气相中横穿热回收吸收区域分配 $\text{SO}_3$ 转化成 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。这趋于降低介于气相和液相之间的 $\Delta t$ ,并增加对于 $\text{SO}_3$ 吸收的驱动力,因此增加 $\text{SO}_3$ 在液相而不是在气相中转化成硫酸的程度。这些因素可用来限制酸雾的产生。

[0114] 虽然图5显示100%蒸汽注入有利于增加美国专利5,118,490图2中的雾产生相关性x-轴因数的分母,如果没有显著增加离开热回收吸收区域吸收酸温度,分子必须也增加。为了最小化该效应,当在热回收吸收区域酸出口,负载水分引入的含 $\text{SO}_3$ 的流接触吸收酸

时,热回收吸收区域优选在高的酸温度下操作以最小化骤冷。然而,在酸温度上的主要增加会显著加重在热回收系统锅炉中和合金热回收塔底部的腐蚀。因此,离开热回收塔的酸温度一般优选保持在对于现有技术蒸汽注入速率仅33%操作建立的范围内。

[0115] 偶然地,已另外发现,美国专利5,118,490的图2的半经验关系不能完全适用于本发明预期的高比例的蒸汽注入操作;或者,如果适用,在缺乏图5提出的数据的知识和理解下,不能提供对于蒸汽注入应用足够的指导。工厂测试在其中蒸汽注入至干燥转化气体适当的速率由33%增加至44%下进行,即,当量水含量与当量SO<sub>3</sub>含量的摩尔比由0.33增加至0.44。该测试的结果示出于表2中。已发现在其中高的稀释水部分在进入吸收器的气体流中作为蒸气提供的那些操作中,增加介于气体温度和气体露点之间差值的有益效果弥补升高气体露点的不利影响。

[0116] 表2

在离开雾消除元件的气体中雾的粒度	在离开除雾器的气体中的雾负载	
	0.33 摩尔当量 H <sub>2</sub> O/摩尔当量在进入热回收吸收区域的气体中的 SO <sub>3</sub>	0.44 摩尔当量 H <sub>2</sub> O/摩尔当量在进入热回收吸收区域的气体中的 SO <sub>3</sub>
> 3μ	0.9g/Nm <sup>3</sup>	1.4g/Nm <sup>3</sup>
< 3μ	5.9g/Nm <sup>3</sup>	3.0g/Nm <sup>3</sup>
< 1μ	2.3g/Nm <sup>3</sup>	1.3g/Nm <sup>3</sup>
总计	6.8g/Nm <sup>3</sup>	4.4g/Nm <sup>3</sup>

[0118] 这些值仅对于雾,并且没有反映蒸气载荷。

[0119] 从吸收系统的最大能量回收,在其中那个流进入热回收吸收区域之前,所有稀释水通过将水蒸气注入至SO<sub>3</sub>转化气体流中供应的实施方案中实现。正如上文所提到,这基本上消除了在热回收区域任何酸浓度梯度。尤其是在其中仅一个吸收区域的实施方案中,这需要仔细地平衡酸浓度,因为在共沸物之下操作会导致归因于在高温下硫酸的挥发性,并导致热回收塔金属合金的腐蚀,而在共沸物之上操作热回收吸收区域会导致SO<sub>3</sub>下降,即,未吸收的SO<sub>3</sub>穿过所述塔。SO<sub>3</sub>下降会导致当消耗的气体流被冷却时,下游雾的产生。

[0120] 已进一步发现,共沸物组合物与温度相反地变化。因此,根据热回收区域条件,在热回收区域和/或下游最小化雾产生的一种方法是在恒定的酸浓度下操作,所述浓度超过逆流热回收吸收区域气体入口处的共沸物,但是等于或接近在气体出口处普遍的适当较低酸温度的共沸物。尽管这限制了对于SO<sub>3</sub>吸收的推动力,但没有危害硫酸冷凝的速率。还保持SO<sub>3</sub>吸收效率可接受的,其中沿着在主要吸收区域中的酸相操作管线位置的酸强度坐标适当地超过对应温度坐标的共沸物浓度;前提条件是控制吸收液的酸浓度以便在整个热回收区域中,介于吸收液浓度和共沸物之间的差值不超过约1.0重量%,并且出口酸浓度被保持在等于或低于拐点,在拐点之上,如,99.5%-99.6%,已观察到在一些工业操作中,吸收效率变得不稳定或出人意料地变坏。随着SO<sub>3</sub>的监控,工业酸工厂能够可靠地在99.6%至99.7%的范围内操作。优选地,在整个热回收区域,介于酸浓度和共沸物浓度之间的差值不小于-0.2重量%,并且不超过+1.0重量%,更优选不小于0.0%,并且不超过+1.0重量%。该差值可如下定义:

$$[0121] \Delta az_i = [H_2SO_4]_i - [H_2SO_4]_I$$

[0122] 其中:

[0123]  $\Delta az_i$  = 在区域中的轨迹i处的差值；  
 [0124]  $[H_2SO_4]_i$  = 在轨迹i处实际整合平均 $H_2SO_4$ 浓度坐标；  
 [0125]  $[H_2SO_4]_{az}$  = 在轨迹i整合平均温度坐标的共沸物浓度；和  
 [0126] 轨迹i = 在区域内从穿越主要吸收区域底部的酸出口的水平面等距离的任何轨迹点

[0127] 因此，负差值表示实际的浓度低于在轨迹i温度下的共沸物，并且正的差值表示实际的吸收酸浓度高于在轨迹i温度下的共沸物。

[0128] 对于主要吸收区域操作优选的条件以图示在图22中示出。图22的曲线 $S_1$ 和 $S_2$ 为逆流主要吸收区域中对于吸收酸相可供选择的酸浓度操作线，即，在主要区域内，根据从所述区域的气体入口/酸出口的距离，浓度对位置的曲线图。曲线 $S_2$ 为基于比曲线 $S_1$ 略微较高的入口酸浓度。曲线T为在主要区域内酸相的温度特征图，而曲线Z根据在区域内温度的共沸物浓度的曲线图。因此，在任何从区域的底部给定的距离绘制的水平线在曲线 $S_1$ 或 $S_2$ 上相交于那个位置的浓度坐标，和在曲线T上那个位置的温度坐标，以及在曲线T温度上的共沸物组合物。可见，在区域的顶部，在曲线 $S_1$ 上介于入口酸浓度和在入口酸温度的共沸物浓度之间的差值为-0.1重量%，并且在曲线 $S_1$ 上介于出口酸浓度和处于酸出口温度的共沸物浓度之间的差值为+0.5重量%。通过比较，在曲线 $S_2$ 上相应的差值分别为+0.2重量%和+0.8重量%。曲线 $S_1$ 反映了在入口酸浓度上优选的下限，而曲线 $S_2$ 接近在描述的假设情况普遍的L/G下，在入口酸浓度上优选的最大值。

[0129] 当酸蒸气冷凝以及气体冷却形成对于正向反应更有力的平衡时，在气相中 $SO_3$ 转化成硫酸被推动向前。水蒸气的冷凝可趋于延迟气相的反应，但是 $H_2SO_4$ 远远更低的蒸气压有利于硫酸的冷凝以及 $SO_3$ 优先于水蒸气冷凝的气相转变。此外，在热回收区域保持酸浓度等于或超过共沸物提供了更多最小化雾形成的程度的优点，所述雾形成起因于在吸收区域气体出口处不管什么样的 $SO_3$ 的部分保持未吸收。如美国专利5,538,707的图3所示，其中酸浓度低于共沸物，并且出口气体流具有组合平衡 $SO_3$ 和带有归因于 $SO_3$ 下降，递增 $SO_3$ 压力的水蒸气分压的组成，出口气体的露点相比于单独的平衡组成增加了。这导致通常引起雾形成的气相的过度饱和。然而，其中有可比较的归因于下降的 $SO_3$ 递增，但是酸浓度等于或大于共沸物，出口气体的露点实际上由于 $SO_3$ 下降而降低，并且在这时，过度饱和的情况被避免了。应当理解，如果出口 $SO_3$ 和/或 $H_2SO_4$ 蒸气浓度是显著的，优选在热回收区域下游以避免在下游区域雾形成的方式采取其它措施以回收 $SO_3$ 。例如，如下文进一步详述的，离开所述主要区域的气体流可穿过用于吸收残余的 $SO_3$ 的辅助吸收区域。如下文进一步所述，可控制此类辅助区域的操作条件以最小化在后面的吸收区域或更远的下游的雾形成。

[0130] 作为另外一种选择，对于 $SO_3$ 吸收增加的净推动力可通过在热回收吸收区域之前，经由将水蒸气注入至含 $SO_3$ 的气体流，供应小于所有化学计量的水需求以恒定的热回收区域出口酸浓度建立。例如，蒸汽可以足以提高当量含水量与当量 $SO_3$ 含量的摩尔比至大于0.40但小于1.0的值的比例被注入至 $SO_3$ 转化气体中。然而，如果建立的酸浓度分布提供对于 $SO_3$ 吸收增强的推动力，那么在逆流吸收区域气体出口处的酸浓度可适当低于共沸物，导致相对高的蒸气压以及雾形成的风险，尤其是在热回收吸收区域下游普遍较低的温度下，如果发生任何 $SO_3$ 下降。在另一方面，如果进入逆流吸收区域的酸浓度被保持等于共沸物以便最小化接触出口气体流的酸的蒸气压，那么用显著小于100%水蒸气注入至 $SO_3$ 转化气体

的操作具有效果,不是增加,但是显著降低远离气体出口的整个吸收区域的区域对于SO<sub>3</sub>吸收的推动力。此外,经由酸循环管路而不是作为蒸气引入到SO<sub>3</sub>转化气体提供的稀释水的程度,招致在能量回收上的罚分。

[0131] 其中热回收吸收区域以上文示出的优选的L/G范围操作时,传质系数被改善了,因此有助于控制SO<sub>3</sub>下降并因此进一步有助于控制酸雾。此外,高的L/G导致穿过外部换热器下游酸侧的温度降,并因此增加对热传递流体热传递的推动力。通过适当选择填料,可获得优选相对高的L/G比率而无需过度增加热回收塔的直径或遭受相比于设计用于在相同气体速率和相对低的常规的L/G下操作的热回收塔的性能,增加的气体压力降。因此,在上文所述的优选高的L/G比率下操作,吸收酸液体的质量流量优选至少约3,7701bs/ft<sup>2</sup>·hr (18,440kg/m<sup>2</sup>·hr),更优选至少约45001bs/ft<sup>2</sup>·hr (22,100kg/m<sup>2</sup>·hr),通常介于约6000和约150001bs/ft<sup>2</sup>·hr之间(介于约29,500和约73,800kg/m<sup>2</sup>·hr之间)。气体通过热回收吸收区域的质量流量通常在介于约320和约1,1001bs/ft<sup>2</sup>·hr之间的范围(1,500-5,200kg/m<sup>2</sup>·hr),以约18cm H<sub>2</sub>O (7.1in.H<sub>2</sub>O)的压降通过热回收吸收区域。

[0132] 通过使用有结构的填料促进快速及有效的传质。例如,用于促进气体/液体接触和介于气相和液相之间传质的装置可包含以商品名FLEXERAMIC® 88KG或FLEXERAMIC® 28KG由Koch Knight LLC出售的有结构的填料。可供选择的塔填料包括7.6cm (3in) 的英特尔鞍形填料,如购自Koch-Glitsch的,和Flexisaddle LPD 7.6cm (3in) KG,同样购自Koch Knight LLC。

[0133] 概括地说,在热回收吸收区域中雾的形成通过组合由在吸收系统的上游,高比例蒸汽注入至SO<sub>3</sub>转化气体获得的高气体温度,在热回收区域酸出口处一般高的吸收酸温度以及高强度的吸收酸被最小化。图7示出了在优选的操作条件下,逆流热回收吸收区域中的温度特征图,包括在吸收区域的气体入口处,以足以增加当量水蒸气含量与气体流的当量SO<sub>3</sub>含量的摩尔比至大约0.95至1.0的比例将水蒸气注入至水蒸气注入区域123。在区域的底部,酸相当热,但是介于气相和液相之间仍有实质的Δ t。在其露点之上,气体冷却相当迅速,但当其接近并在低于露点下经过时,减小的Δ t以及潜热释放的效果导致气体冷却更加逐步,从而最小化气相中的过度饱和以及形成雾。其中过度饱和被避免,硫酸经历有序传送至液相,而不是突然冷凝并在气体流中形成雾。实际上,如在图12中进一步显示,在热回收区域的底部基本上没有雾形成。当气体达到其露点时,形成适度含量的雾,并且另一个递增的雾在其中大量的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>发生冷凝的吸收区域气体出口/酸入口附近产生。

[0134] 如在图12中进一步显示,在酸出口处液相温度达到最大,但在吸收区域底部酸出口之上,气体温度迅速达到液体温度,并且从酸出口到酸入口路径约三分之一处,两条输出线在同一水平上。

[0135] 对于本发明逆流热回收塔操作管线可通过参考图7而理解。在该图中的特征图实际上根据温度而不是在热回收区域中的流体流路径位置,绘制了基于当量SO<sub>3</sub>的气体组合物。然而,通过相关气体温度和在吸收区域中的位置,它们提供了在图7右侧“柱塔板1”下基于当量SO<sub>3</sub>热回收吸收区域操作管线的例证。在所例证的情况下,相对于转化气体流的方向,100%的稀释水通过将水蒸气注入至SO<sub>3</sub>热回收吸收区域上游的转化气体流中提供。硫酸的冷凝,以及任何大量潜热的移除,优选在气体流进入至吸收区域之前被避免。因此,气体流以315°C的温度进入热回收吸收区域。当其进入时,气体组合物显示在图的远右侧,即,

基于当量SO<sub>3</sub>，气体组合物包含约69摩尔%的SO<sub>3</sub>和约31摩尔%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与SO<sub>3</sub>的摩尔比为约0.45。当这为对于其中95至100%的稀释水在转化气体进入热回收吸收区域之前被添加的情况，本发明预期的操作范围一般包含引入其中硫酸蒸气与SO<sub>3</sub>的摩尔比至少约0.25，优选至少约0.30，更优选至少约0.35的气体流。当气体流逆流穿过吸收区域至吸收液时，图7显示气体的SO<sub>3</sub>含量逐渐下降。在吸收区域靠近气体入口和酸出口的区域，当气体前进通过吸收区域时，硫酸蒸气含量逐渐增多，而气体温度下降，直至达到气体在其露点的点。一旦气体已经冷却至等于或低于其露点温度，在气相中持续形成硫酸通过硫酸冷凝进入液相而抵消。因此，当气体温度为约260°C时，硫酸含量从基于SO<sub>3</sub>的峰值的约63摩尔%开始下降。尽管图7的曲线图描绘了适中的急剧下降，与图12相比展示了气相硫酸含量从63摩尔%下降至约15摩尔%发生在当气体向上移动越过热回收吸收区域底部大致三分之一处，这在图7的情况下为约1.5米(5ft.)的距离，或为0.75秒<sup>-1</sup>的空间速度。一般来讲，优选至少40%，优选至少50%在转换器中产生的SO<sub>3</sub>从气相中冷凝成硫酸，并且在其中发生硫酸从气相中冷凝的热回收区域的区域，空间速度为至少约0.3秒<sup>-1</sup>，优选介于约0.3和约1秒<sup>-1</sup>之间。

[0136] 在图7所示的峰值硫酸蒸气含量，剩余的SO<sub>3</sub>含量基于当量SO<sub>3</sub>为约33摩尔%，以便硫酸含量与SO<sub>3</sub>含量的摩尔比为约1.9。再次，这是对于其中95至100%的稀释水在转化气体进入热回收吸收区域之前被添加的情况。在本发明预期的操作范围内，控制水蒸气引入到含硫氧化物的气体流中的比例、硫酸强度、引入到所述吸收区域吸收液的温度以及在吸收区域中L/G的比率，使得硫酸蒸气与SO<sub>3</sub>的摩尔比在吸收区域中其气体入口和气体出口中间位置达到最大的至少约1.2，优选至少约1.5。

[0137] 在图7示出的操作中，在热回收吸收区域的气体出口/酸入口，气相包含约10摩尔%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和约4摩尔%的SO<sub>3</sub>，均基于引入到收区域的当量SO<sub>3</sub>，即，为约2.5的摩尔比。基于同样的基础，总H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>蒸气加上离开吸收区域气体流的SO<sub>3</sub>含量为约14摩尔%的进入吸收区域气体流的当量SO<sub>3</sub>含量。优选地，总H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>蒸气加上在气体出口处气体的SO<sub>3</sub>含量不大于约25%，更优选不大于约20%的进入吸收区域的气体流的当量SO<sub>3</sub>含量，在气体出口处气体流的SO<sub>3</sub>含量不大于进入吸收区域的气体流的SO<sub>3</sub>含量的约8%，并且在出口处蒸气流H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>与SO<sub>3</sub>的摩尔比不大于1.6。

[0138] 在本发明优选的实施方案中，酸雾的控制通过将离开热回收吸收区域的气体穿过用于回收在气体流中的残余SO<sub>3</sub>的辅助吸收区域促进。穿过辅助吸收区域的辅助吸收酸还用来冷却气体流并从气相中冷凝附加的硫酸至辅助酸中。应当理解，以本文所述的方式操作辅助吸收区域通常有效用于控制雾产生，不仅在其中热回收程度通过水蒸气的注入增强的吸收热回收系统的操作中，而且在常规的其中没有补充的水蒸气被注入至转化气体、燃烧气体或燃烧空气的干气或湿气硫酸工厂中。如本文所述的辅助吸收区域新型的操作原理不管热回收是否通过水蒸气的注入增强与否，基本上相同。

[0139] 图17示出了类似于图1的方法，不同的是没有水蒸气在气体入口123处，其进入两个区域热回收塔101之前，被注入至转化气体中。为干燥的或包含空气水分，衍生自燃烧空气的转化气体向上穿过包含填料或其它用于促进气体/液体接触和传质的装置的主要吸收区域103。SO<sub>3</sub>在主要吸收区域中由气相转移至液相，并且富集了硫酸的液体在酸出口109处离开热回收塔，并循环过循环泵111通穿过热回收锅炉105。在锅炉下游移除纯净的硫酸产物后，酸物循环过添加用于与来自转炉炉气(稀释器，未示出)的SO<sub>3</sub>反应的水而稀释，然后

在酸入口113处返回主要吸收区域的顶部。

[0140] 离开主要吸收区域103顶部的气体进入还包含填料或其它用于气体/液体接触和传质的装置的辅助吸收区域115的底部。气体流向上通过辅助区域115逆流至在酸入口117处进入塔的辅助吸收酸。然后气体流离开塔,在返回转换器或离开所述过程之前,穿过除雾器119。进入且离开辅助吸收区域的酸的优选浓度如上文所述,并且基本上与蒸汽注入和干燥实施方案均相同。在主要吸收区域气体入口/酸出口处的酸强度还优选如对于蒸汽注入操作所描述,但是至主要吸收区域的入口酸浓度相对较低,因为需要在从HRS锅炉返回酸流至主要吸收区域之前,引入稀释水。这可在主要区域的顶部推动酸浓度低于共沸物,从而增加在主要吸收区域的上端雾的形成,但是控制雾仍通过在上文所述的条件下操作辅助吸收区域实现。

[0141] 图18为对于其中转化气体流为干燥的或仅包含空气水分的另一个方法的流程图。该方法与图17的相同,不同的是产品酸移除点下游的酸流被分成在酸入口113处进入主要吸收区域的主要吸收酸流和穿过其中附加的吸收热被移除的辅助换热器131的辅助吸收酸,如在经由酸入口117返回到辅助吸收区域顶部之前,通过加热锅炉给水至降低辅助吸收酸温度至期望的约40°C至110°,优选约65°C至95°C,更优选约75°C至90°C的范围。如在图中表明的,产品酸可从换热器131上游或下游的辅助酸流中移除。除了缺少蒸汽注入以外,图18的方法比得上图3的(在下文中将详述)。

[0142] 现有技术参考文献在它们的关于在辅助吸收区域酸浓度上的教导而变化。美国专利4,996,038描述了示例性的操作,其中酸以99.5%的浓度进入所述辅助吸收区域,并且以99.8%的浓度离开。相比之下,涉及辅助塔板作为冷凝塔板的美国专利5,118,490,陈述离开冷凝塔板的酸流具有98.5至99.0%的浓度。美国专利5,130,112报道了酸流以约98.5%离开冷凝塔板,而美国专利5,538,707建议酸以98.8%的浓度离开辅助吸收区域。在本发明的方法中,可选择这些条件中的任何一个。

[0143] 然而,根据本发明,已发现为了更好的雾控制,在辅助区域气体入口/酸出口处相对高的酸浓度,如等于或甚至略高于共沸物,但在辅助区域气体出口/酸入口处适当较低的,足以保证由主要吸收区域进入的气体流基本上完全回收残余的SO<sub>3</sub>的浓度操作。因此,在辅助区域气体出口处的酸强度范围通常介于约98.7%至约99.2%之间,如98.8%至99.0%,其中进入主要吸收区域的主要酸具有在99.2%至99.4%,或98.5至99.0%,优选98.5至98.7%范围内的强度,其中进入主要吸收区域的主要酸处于99.4%至99.6%的范围内。在后者的情况下,在辅助吸收区域的酸入口/气体出口处酸相对较低的浓度对保证用于吸收在主要区域内并传递至辅助区域内的气体流中保持未吸收的相对更大部分的残余的SO<sub>3</sub>足够的推动力所必需的。进一步优选,L/G被保持在最小化介于酸和穿过辅助吸收区域的气体之间的 $\Delta t$ 的范围,并且具体地,离开辅助吸收区域,接触进入的气体的酸温度不显著地比在主要吸收区域中气体出口处的酸更冷。

[0144] 在辅助区域气体入口相对高的酸强度保证了辅助酸第主要遭遇离开所述主要区域的气体是等于或大于共沸物,以便在辅助区域内混合平衡蒸气与任何来自主要吸收区域的SO<sub>3</sub>下降不会导致过度饱和以及雾形成,但相反地,降低露点并有利于残余的SO<sub>3</sub>受控的吸收。在辅助区域气体出口处适当地降低酸浓度保证了残余的SO<sub>3</sub>有效的吸收,从而最小化由于在吸收器下游SO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O的反应形成雾的可能性。

[0145] 参见美国专利5,538,707的图3,在主要吸收区域和在辅助吸收区域的气体入口/酸出口处,用酸流以等于或高于共沸物的操作防止气体的露点由于在离开所述主要区域的气体流中不管什么样的SO<sub>3</sub>保持未吸收而升高。这可能是重要的,因为到目前为止,最大比例的酸雾通常在辅助区域中产生。如果离开主要吸收区域的气体在辅助吸收区域的下游部分与具有190°C至210°C的温度和浓度低于共沸物的辅助吸收酸接触,当气体的SO<sub>3</sub>含量与来自酸相的水蒸气反应时,露点急剧升高超过气体温度,从而形成相对低的酸强度的大量体积的硫酸雾和高腐蚀性。

[0146] 然而,在辅助区域气体出口/酸入口处,略微降低酸强度是可接受的并期望的。实际上在大多数情况下,进入辅助区域的酸强度稍微低于共沸物,以便提供对于吸收残余的SO<sub>3</sub>的推动力。在进入所述辅助吸收区域的酸浓度低于共沸物下,不会形成在美国专利5,538,707的图3中反映的损害,因为入口酸温度相当冷。在离开辅助区域的气体与引入的酸为饱和平衡的同时,相关的雾载荷是小的,因为温度低。正如上文所提到,至辅助区域的入口酸优选保持在约65°C至95°C的范围内,更优选在约75°至90°C的范围内,其中酸的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>蒸气压相对可以忽略。在出口气体中保持或形成的不管什么样的部分雾,能够通过常规的除雾器容易地移除。

[0147] 在辅助吸收区域获得SO<sub>3</sub>最大吸收的重要性可参见图19-21。图19示出了在逆流吸收方法中,来自主要吸收区域气体入口至气体出口的气体流中SO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>蒸气和H<sub>2</sub>O蒸气的组分流,其中基本上100%的稀释(反应)水通过将蒸汽注入至主要吸收区域上游的转化气体供应。并且主要吸收酸保持在99.5%的强度。已发现,硫酸蒸气基本上被转移至液体酸相,SO<sub>3</sub>基本上被吸收或与水蒸气反应以产生被转移至液体酸相的硫酸蒸气中,并且H<sub>2</sub>O基本上被吸收或与SO<sub>3</sub>反应以产生被转移至液体酸相的硫酸中。然而,在其中温度在200°C的范围内,并且主要吸收酸的浓度为99.5%的主要吸收区域的气体出口处的蒸气流中,保持SO<sub>3</sub>和硫酸两者的材料浓度。约3001b-摩尔/hr的SO<sub>3</sub>、约901b-摩尔/hr的硫酸蒸气和约71b-摩尔/hr的水蒸气保留在穿过主要吸收区域至辅助吸收区域的气体流中。

[0148] 图20示出了方法的实施方案,其中具有如图19所示的离开主要吸收区域的组成和约200°C的温度的气体流进入逆流辅助吸收区域至辅助酸的顶部,辅助酸以98.5%的浓度被引入。在约95°C的温度下离开辅助区域的气体流中,SO<sub>3</sub>流量已降低至约0.0031b-摩尔/hr,硫酸蒸气流量已降低至约0.061b-摩尔/hr,并且水蒸气载荷已降低至约0.161b-摩尔/hr。尽管在气体出口处酸的浓度,即98.5%低于共沸物在95°C出口温度下的酸浓度,SO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O蒸气负载太低而不能在系统上施加显著的下游雾载荷。此外,接近辅助区域的气体入口普遍较高的温度、酸浓度优选超过共沸物。

[0149] 相比之下,图21示出了基本上100%蒸汽注入的操作,其中进入主要区域的主要酸流具有99.5%的强度并且进入辅助区域的辅助酸具有99.2%的强度。残余的SO<sub>3</sub>组分流为0.031b-摩尔/hr,或其中辅助酸以98.5%进入辅助区域所获得的10x的含量,并且残余的硫酸蒸气组分流为0.81b-摩尔/hr,或以98.5%的12-14x的速率。水蒸气残余的组分流为0.011b-摩尔/hr,或略微低于在98.5%的速率,但是多得多的SO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>蒸气流保证在吸收器的下游基本上较多雾的形成。

[0150] 加载在下游工艺元件上的雾为实际上存在于气体流中液相雾,如在图12-16中体现的,加上随着气体冷却冷凝的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>蒸气的总和,包括由残余的SO<sub>3</sub>和在气体中的水蒸气形

成的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。这些在图20和21中体现。不会完全通过除雾器移除的任何实际部分的液相雾加载加上流过除雾器,与气体中水蒸气反应以产生附加的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的气体的SO<sub>3</sub>含量,在方法较低温度侧的装置和其中温度会下降至甚至显著地低于典型的离开辅助吸收区域气体的95°C温度的水平的吸收器的下游管道表面,从相对较低温度的气体流中冷凝。

[0151] 为了雾控制之目的,高度优选最小化介于辅助吸收区域入口和出口处气相和液相之间,并且更优选基本上在整个区域的Δt。高Δt导致由气相至液相的热传递相对于SO<sub>3</sub>和硫酸蒸气至液相的传质太快了,因此导致雾的形成优先于SO<sub>3</sub>和硫酸蒸气至液相的传质。在辅助区域接近气体入口的区域,这导致气体流的骤冷,导致在气相中细小硫酸液滴大量的沉淀。如图13-16所示和下文论述的,靠近辅助区域的气体出口处过度的Δt通常与不足的酸流和残余的SO<sub>3</sub>不充分吸收相关联,所述残余的SO<sub>3</sub>然后与辅助区域下游的气体中的水蒸气混合以在气体进一步冷却时形成雾。优选地,Δt在酸入口、酸出口处以及更优选在整个区域中不大于约35°C。还更优选地,酸入口的Δt、酸出口的Δt以及整个区域的Δt不大于约30°,还更优选不大于约25°C,或不大于约20°C。在最适条件下,入口和出口的Δt不大于约15°C,或甚至不大于约10°C。因此,设置辅助区域中的L/G以控制能量平衡,以便气体流从离开主要吸收区域的温度冷却,所述温度优选相对接近离开辅助区域的酸温度,至接近供应给辅助塔板的酸温度的温度。

[0152] 通过规定对于酸和气体两者期望的辅助区域入口和出口温度,根据下列关系,通过对于辅助塔板的能量平衡,有效地测定L/G。

$$[0153] G \cdot Cp_g (T_{\text{入}}^g - T_{\text{出}}^g) + H_{\text{Rx SO}_3} + H_{\text{浓H}_2\text{SO}_4} = L \cdot Cp_l (T_{\text{入}}^L - T_{\text{出}}^L)$$

[0154] 其中G和L为液体流和气体流,Cp<sub>g</sub>和Cp<sub>l</sub>为气体和液体的热容。还获得三氧化硫的反应热和硫酸的冷凝热(这些术语是不重要的,因为大多数三氧化硫和硫酸在主要阶段被冷凝了)。

[0155] 尽管在辅助塔板的上部酸强度一般低于共沸物,硫酸的挥发性在辅助区域的上部普遍较低的温度下低很多,以便SO<sub>3</sub>在气相中占主导地位,导致在雾中相当浓的酸。

[0156] 为了保持对于辅助吸收区域的温度特征图在上文所述的范围内,辅助吸收区域在相对低的质量L/G比率下操作,例如基于全部气体,介于约0.3和约2.0之间。已发现辅助吸收区域的温度特征图对L/G比率相当敏感。图13描绘了以高的液体流量,即,约2.2的L/G比率逆流操作的辅助吸收区域典型的温度特征图。如图所示,此类操作获得在辅助吸收区域气体入口处介于气相和液相之间非常大的Δt。气体流随后的骤冷导致大量的雾形成,如在特征图中进一步所示。因此,在这些条件下辅助吸收区域的效应,不是控制酸雾,而是形成酸雾。

[0157] 但是过于低的辅助吸收酸液体流也可形成雾。在约0.5的低L/G下操作描绘于在图14中绘制的温度特征图中。在该情况下,液体流量不足以充分地冷却气体流和/或吸收残余的SO<sub>3</sub>,导致从辅助区域气体入口逆流移动至气体出口逐渐增加的气体/液体Δt,并因此当流体温度偏离在气体通过的区域逗留时持续形成酸雾。

[0158] 图15示出了本发明使用中等或平衡的提供约0.8L/G的液体流的优选的实施方案。在该情况下,介于气相和液相之间的Δt从未大于约10-12°C。当气体冷却时,一些雾不可避免地形成,但是部分雾在能够随着使用常规的雾消除元件处理的范围以内。在雾上进一步下降可使用上文论述类型的有结构的填料实现。此类操作在图16中示出,其中Δt在整个辅

助吸收区域不大于约8-10°C，并且雾产生比在图15的情况下降低大约20%。

[0159] 一般来讲，基于总的气体流，优选辅助吸收区域以介于约0.3和约2之间，更优选介于约0.4和约1.5之间，最优选介于约0.4和约1.0之间的L/G操作，最佳的比率一般随着引入到辅助区域中的酸强度而增加。这些优选的比率应用于不管是否水蒸气被注入至进入主要吸收区域的转化气体，或反而转化气体为干燥的或仅包含空气水分。辅助吸收液的质量流量通常为至少约3801bs/ft<sup>2</sup>-hr (1850kg/m<sup>2</sup>-hr)，优选介于约415和约1,1301bs/ft<sup>2</sup>-hr之间(介于约2,000和约5,500kg/m<sup>2</sup>-hr之间)，而气相的质量流量为至少约2001bs/ft<sup>2</sup>-hr之间(1,040kg/m<sup>2</sup>-hr之间)，优选介于约400和约1,1001bs/ft<sup>2</sup>-hr之间(介于约2,000和约5,000kg/m<sup>2</sup>-hr之间)。为了最小化雾形成，优选进入所述辅助吸收区域的气体流以及进入所述辅助吸收区域的辅助吸收液流的相对流速，使得介于气相的局部平均温度和气体与之接触的辅助吸收液相的局部平均温度之间的差值在辅助吸收区域液体的入口或液体出口处不大于约35°C。例如，介于气相的局部平均温度和气体与之接触的辅助吸收液相的局部平均温度之间的差值，在辅助吸收区域的液体入口或液体出口处介于约15°C和约35°C之间。在辅助区域的气体入口/液体出口，尤其优选气体/液体的 $\Delta t$ 不大于约30°C，更优选不大于约25°C，更优选不大于约20°C，还更优选不大于约15°C，并且最适宜不大于约10°C。还优选这些相对流量使得介于气相局部的平均温度和气体与之接触的辅助吸收液相的局部平均温度之间的最大差值在区域内任何气体/液体接触的，由从液体入口至所述区域的恒定距离限定的轨迹之内，不大于约35°C，更优选不大于约30°C，更优选不大于约25°C，更优选不大于约20°C，还更优选不大于约15°C，并且最适宜不大于约10°C。换种方式说，在辅助吸收区域的任何地方，介于气相温度和气体与之接触的辅助吸收液相的温度之间的局部整合平均差值不大于约35°C，优选不大于约30°C，更优选不大于约25°C，更优选不大于约20°C，还更优选不大于约15°C，并且最适宜不大于约10°C，此类局部整合平均接触温度差值通过整合在区域内穿过任何气体/液体接触的，由从液体入口至所述区域的恒定距离限定的轨迹测定。

[0160] 在优选的L/G范围内，离开辅助吸收区域的酸温度可被保持在上文所述的范围内，即，约40°C至110°C，更优选约75°C至90°C，并且酸出口温度保持在约175°C至215°C的范围内。对应的气体温度通常比气体与之接触的酸温度高10°C至35°C。至逆流辅助吸收区域入口酸优选的浓度，即，接触离开辅助区域的气体流的酸浓度，如上所述且在表1中概述。在优选的范围内控制L/G用来在整个辅助吸收区域以最小水平控制介于气相和液相之间的 $\Delta t$ ，如在整个辅助吸收区域， $\Delta t$ 不超过约35°C。在离开辅助区域气体流中的酸浓度通过控制辅助吸收区域出口酸浓度、入口酸浓度和入口酸/出口气体温度来控制。出口气体的温度通过控制至所述区域入口酸温度来控制。

[0161] 尽管出口气体温度在上文概述的范围内是可接受的，可能的是通过在下部以40°C至110°C范围的温度引入辅助吸收酸进一步降低雾加载。然而，为了在优选的L/G比率下保持期望的 $\Delta t$ 特征，可能必须向辅助吸收区域增加填装的高度以便适应较低的入口酸和较低的出口气体温度。然而，由于出口气体流的温度低，在出口气体流中SO<sub>3</sub>、硫酸蒸气和水蒸气对雾负载的贡献小。

[0162] 通过比较图12与图13-16，可发现对于酸雾形成的主要部位是在辅助吸收区域，要么在其中液体流太高的上游部分，要么在其中液体流太低的下游部分。在任何一种情况下，

在辅助区域形成的雾远远超过在主要区域形成的雾。然而,辅助区域的主要目的是控制雾形成,这些特征显示有效的雾控制在整个辅助区域,仅在其中保持L/G恰当的平衡、入口酸浓度以及气体对液体的 $\Delta t$ 下实现。如果由于L/G不好的选择造成的酸流太高或太低,或者如果入口酸浓度不在期望的范围之内,辅助区域的操作达不到其存在的主要目的。通过在主要区域条件的不宜的选择,如通过用吸收酸低于共沸物操作,保持期望以避免雾问题的恶化,但雾控制的主要负担落在辅助区域的条件的管理和控制上。

[0163] 在以高速率将水蒸气注入至主要吸收区域的操作中,主要吸收酸通常在发烟硫酸一侧,即,在吸收区域酸出口和酸入口两者的共沸物之上。在区域出口处高酸强度是高度期望的,以便最小化通过其中酸物循环用于回收吸收的能量的换热器的Fe/Cr合金管的腐蚀速率。其中高比例的反应水通过注入水蒸气提供,如超过80%、90%或更高,穿过吸收器几乎没有浓度梯度,意味着入口(气体出口)酸强度同样通常等于或稍微在发烟硫酸一侧。

[0164] 由于离开主要吸收区域的气体基本上与进入主要区域的酸平衡,进入所述辅助吸收区域的气体还具有超过共沸物组合物,这意味着气体具有可感知的在主要吸收酸中没有被移除的残余的 $SO_3$ 浓度。除非 $SO_3$ 从气相中被移除,对于在离开辅助吸收区域的气体中雾的形成有实质的可能性。

[0165] 为了保证 $SO_3$ 已被完全从离开主要吸收区域的气体中去除,重要的是通过补充至少化学计量等于穿过主要区域的 $SO_3$ 下降,略微足以提供纯水供应至辅助吸收区域,即,等于进入辅助区域的气体的 $SO_3$ 含量,使进入所述辅助吸收区域的辅助酸低于硫酸的共沸物浓度。

[0166] 在该方面,辅助吸收区域的操作原理不同于如在McAlister等人的美国专利5,130,112中推荐的和在其图3中示出的主要吸收区域的操作原理。尽管McAlister的公开推荐进入逆流主要吸收区域的酸和离开那个区域的气体具有其中 $SO_3$ 浓度超过共沸物组合物,以便保证相对低的露点并因此当离开所述主要区域的气体被冷却时,最小化雾的形成,不同但是互补的原理应用在当气体离开辅助区域普遍低得多的温度下。当气体在通过过辅助区域冷却时,唯一保持超过露点的方式是从气体中移除 $SO_3$ ;并且,为此需要过量的水。

[0167] 图24为用于控制辅助吸收区域操作的系统的描述示意图,所述操作为以下的方式:保证在区域中最小的气体/液体温度差别或 $\Delta t$ ,和在辅助吸收酸中足以移除随着气体从主要区域出口流入的残余的 $SO_3$ 水供应。

[0168] 温度传感器(TS)测量离开辅助吸收区域115气体的温度(TS1),离开辅助吸收区域的辅助吸收液的温度(TS2),进入所述辅助吸收区域的辅助吸收液的温度(TS3)以及离开辅助吸收区域的气体的温度(TS4)。来自这些温度传感器的信号被反馈至 $\Delta t$ 控制处理器171。来自 $\Delta t$ 控制处理器的信号控制在辅助吸收酸进料管至辅助吸收区域上的控制阀门173,调节递送至吸收区域的辅助酸流,以便在辅助吸收区域酸入口和酸出口两者的气体/液体 $\Delta t$ 不大于约35°C,优选不大于约30°C,还更优选不大于约25°C,或不大于约20°C。在最适条件下,入口和出口 $\Delta t$ 不大于约15°C,或甚至不大于约10°C。

[0169] 接触进入主要吸收区域103的主要吸收酸的导电性传感器CS1向主要吸收酸导电性记录器/控制器(CRC1)和辅助酸强度控制处理器175都发送信号。响应于该信号,导电性控制器CRC1发送信号给调节控制阀门177以控制稀释水递送至以保持再循环至主要吸收区域103的吸收酸期望的强度的速率循环的主要吸收酸流的速率。任选地且有利的是,相对稀

释的酸,如93%酸的交叉流,可用作用于稀释的水源。

[0170] 水蒸气以足以使得进入吸收器的转化气体当量水含量为至少0.40摩尔,更优选至少0.50、0.55、0.60、0.70摩尔或0.80摩尔,最通常介于约0.55和约0.98摩尔之间,每摩尔进入主要吸收区域的气体的总当量硫氧化物含量的比例,通过水蒸气注入区域127的口121被注入至转化气体中。在当量水/当量硫氧化物比率接近0.98时,操作接近所有用于主要吸收区域的反应水通过在127处水蒸气的注入供应的点,免除通过阀门177引入水或稀释的酸的需要。通常,从吸收系统中移除的纯酸产生的平衡速率可通过控制在吸收塔池或分离酸泵罐(未示出)中的酸含量或导电性来保持。

[0171] 得自存储在辅助酸强度控制处理器175的平衡数据以及从CS1接收的导电性信号,处理器175计算离开主要吸收区域103并进入所述辅助吸收区域115中气体的硫酸蒸气、水蒸气和SO<sub>3</sub>蒸气含量,前提条件是:离开所述主要区域的气体流与进入区域的酸平衡。

[0172] 辅助酸强度控制处理器175还接收来自进入所述辅助吸收区域115的辅助酸流中的流传感器FS1,进入主要吸收区域103的转化气体流中的流传感器FS2和测量转化气体的SO<sub>3</sub>含量的转化气体流中在线分析仪179的信号。从这些三个信号,加上如由CS1导电性信号和存储的平衡数据测定的进入所述辅助吸收区域115的气体组合物,处理器175计算穿过辅助吸收区域的物料平衡,这决定了水必须添加至辅助吸收区域115的辅助酸流的速率,以便向辅助区域提供净可供水量以足以保证在水含量上,离开辅助吸收区域的气体组合物等于或高于共沸物组合物,并且在SO<sub>3</sub>含量上,等于或低于共沸物组合物。

[0173] 其中建立了稳态条件,可测量供应给硫燃烧器的元素硫或其它同质硫源的速率,并且物料平衡计算将该速率提供至处理器175,而不是通过在线分析仪179和流传感器FS2测量的气体流的组合。

[0174] 导电性传感器CS2测量进入所述辅助吸收区域的酸的导电性,并传输那个信号至辅助酸强度控制处理器175和与阀门181上的阀门定位器连通的导电性记录器/控制器CRC2,所述阀门控制稀释水(或交叉流稀释酸)引入到辅助酸流中的速率。处理器175还接收来自测量进入所述辅助吸收区域的酸温度的温度传感器TS3的信号。由已对于辅助区域计算的物料平衡,处理器175确定进入辅助酸吸收区域115的辅助酸的浓度足以负担得起净的水供应,这保证了离开吸收区域气体中的SO<sub>3</sub>已被消耗至当气体冷却时,足以避免过量的雾形成的水平。处理器将期望的浓度转化成如通过TS3测量的,在酸温度下的导电性,并传输信号至调节阀门181的导电性记录器控制器CRC2,以控制稀释水以建立离开辅助吸收区域的气体期望的组成的速率,递送至循环的辅助酸流的速率。处理器建立水添加的速率,所述速率保证离开辅助吸收区域的气体中SO<sub>3</sub>的抑制,而没有形成当辅助酸流入主要区域时,在主要吸收区域中酸强度实质上稀释的过量。

[0175] 已进一步测定,图24控制方案的原理可被应用于方法设计和启动方案,所述启动方案不必依赖测试设备、处理器和在图24中实施的反馈控制回路。物料平衡、热平衡和控制与图24有关概述的操作平衡关系受制于在设计、启动和方法操作上优先的决定。在平衡的稳态设计的操作下,辅助酸递送至辅助吸收区域的速率可以固定的水平建立,用于任何通过将元素硫或其它硫源递送至硫燃烧器的速率管理的操作的选择的速率,并控制如通过进入并离开主要吸收区域的酸的导电性测量的酸强度。从物料平衡和已知的平衡关系,以任何限定的操作速率,递送至辅助吸收区域的酸的流量可以固定的值建立,以控制在辅助吸

收区域的终点的  $\Delta t$  低于设计目标,使得不超过约35°C或不超过约30°C等,并且稀释水的加入速率可以固定的值建立,以控制该酸流的强度。

[0176] 其中主要和辅助吸收区域在本文所述优选的条件下操作,在离开辅助吸收区域的气体中实际的雾负载通常不大于约20g/Nm<sup>3</sup>。雾含量在常规的除雾器中可进一步降低到低至5.0mg/Nm<sup>3</sup>。此外,由于在离开吸收器的气体中相对低的雾负载,雾负载在离开除雾器系统的气体中可由约20g/Nm<sup>3</sup>降低至小于约0.1g/Nm<sup>3</sup>或小于约0.05g/Nm<sup>3</sup>,同时保持通过除雾器相对高的速度,如至少约300Nm<sup>3</sup>或至少约340Nm<sup>3</sup>或介于约340和约500Nm<sup>3</sup>/小时/平方米横切于气体流的方向除雾器元件表面积之间。

[0177] 恰当操作的辅助吸收区域的效果的例证可参见对于分别离开所述主要热回收吸收区域、辅助吸收区域和除雾器的工业规模接触法硫酸工厂的下文制表的雾和蒸气负载数据。

[0178] 雾数据-热回收系统

[0179]	测量的雾 ( mg/ACF )	除雾 器出口	第 2 塔板出口	第 1 塔板出口
	雾>3μ	0.255	228.6	870.3
	雾<3μ	0.158	409.7	2,631.8
	总雾	0.413	638.4	3,502.1
	蒸气	0.321	61.68	143.6
	总雾+蒸气	0.734	700.1	3,645.7

[0180] 可注意到,在辅助吸收区域优选的相对低的L/G比在主要区域优选的L/G低得多。因此,希望在辅助区域内提供每单元体积更大面积用于传质。以举例的方式,在鞍形填料的情况下,主要区域可有利的用标称7.6cm(3英寸)尺度的鞍形填料填装,而辅助区域可优选地用标称5cm(2英寸)尺度的鞍形填料填装。

[0181] 在描述于上文优选的条件下操作,可控制方法以产生不超过约20g,优选不超过约15、10或5.0g雾/标准立方米的离开吸收系统的消耗气体,甚至当超过80%,优选超过90%,并且最优选95-100%的稀释水被引入热回收吸收区域上游的SO<sub>3</sub>转化气体中,并且从吸收系统中有用的能量回收以超过1160KJ/Kg进入吸收器的SO<sub>3</sub>、1220KJ/Kg进入吸收器的SO<sub>3</sub>、1270KJ/Kg进入吸收器的SO<sub>3</sub>或甚至1330KJ/Kg进入吸收器的SO<sub>3</sub>(500Btu/lb SO<sub>3</sub>、525Btu/lb SO<sub>3</sub>、550Btu/lb SO<sub>3</sub>或甚至575Btu/lb SO<sub>3</sub>)时。考虑到其它方面,所述方法可在具有相对适度除雾器容量此的类条件下操作,如通过提供具有垂直于流向总横截面积的雾消除元件,使得穿过雾消除元件的线速度为至少200m/hr,优选至少300m/hr,更优选至少约400m/hr。例如,除雾器可具有大小,以便穿过元件的气体的线速度介于约250和约650m/hr之间,优选介于约400和约500m/hr之间。

[0182] 进一步根据本发明,在热回收吸收酸中的能量回收可用于部分超过其已被应用于现有技术的那些的目的。图3示出了本发明可供选择的实施方案,其以图2方法基本上相同的方式被操作,但是其中离开主要间接换热器105的酸介于包含从系统中被移除的酸纯产物的流,返回主要吸收区域103再循环酸流和包含穿过辅助换热器131的辅助吸收酸流的辅助酸(本文也称之为“辅助热回收液”)之间分开。热在交换器131中从辅助酸流转移至水流中,任选地产生低压蒸汽用于在主要吸收区域103上游的水蒸气注入区域127处,注入至SO<sub>3</sub>

转化气体流中。离开交换器131的冷却的辅助酸可被分开以提供产品酸部分和循环至辅助吸收区域115的酸入口117的辅助吸收酸部分。

[0183] 吸收酸换热器105和131可关于循环吸收液以如图3所示的串联,或并联操作。串联操作可为优选的,因为循环的酸温度和能量完全适合于产生用于在水蒸气注入区域127注入的蒸汽,甚至在用于产生蒸汽的最大可获得的热以期望的压力已被在主要换热器105中回收之后。然而,由于进入辅助交换器的酸温度在并联操作中更高,辅助的换热器所需的表面积更小,如同必须穿过辅助交换器的部分的酸。

[0184] 对于图3的方法优选的控制策略类似于图2的,不同的是离开热回收吸收区域的酸浓度可通过调节蒸汽流至蒸汽喷射器以及产品酸从吸收系统中被移除的容积流率来控制。

[0185] 图9示出了类似于图3的方法,不同的是在辅助热回收液循环回路中有两个串联的辅助换热器,并且在吸收系统中包含硫酸纯产物的硫酸流从交换器133下游的辅助酸流中被分开,而不是从如图2和图3所示的主要吸收酸的循环回路中分开。主要辅助换热器131产生用于在水蒸气注入区域127处注入至 $\text{SO}_3$ 转化气体流的蒸汽。在交换器131中,在以蒸汽形式产生至多100%的稀释水需求之后,酸流保持在对于辅助吸收区域超过优选的酸入口温度的温度。因此,相对于辅助吸收酸流,附加的能量以有用的形式在交换器131下游的辅助辅助换热器133中回收。

[0186] 在图9的流程图中,离开换热器105的吸收酸被分开以提供再循环至主要吸收区域的流和辅助吸收酸以及纯的产物流最终衍生出的辅助(辅助热回收液)流。图9的流程图在换热器131上游的辅助酸流中还包含稀释区域135。随着稀释或没有稀释,辅助酸流首先穿过主要辅助换热器131,其中产生空气蒸汽以用于在水蒸气注入区域注入至 $\text{SO}_3$ 转化气体流中。离开换热器131的辅助酸流然后穿过换热器133,其中热进一步被转移至锅炉给水以用于热回收系统锅炉105。将离开交换器133的辅助酸分开以提供在热回收吸收系统中组成硫酸纯产物的流和用作辅助吸收酸的流。后者在辅助吸收区域115顶部经由塔的酸入口117递送。

[0187] 通过在稀释器135中稀释辅助酸流,辅助吸收酸和酸纯产物两者可被独立地控制主要吸收酸的浓度和为较低的浓度。如果需要,可通过将离开辅助吸收区域的辅助酸转移至酸集合罐、干燥塔的酸进料罐、或其它目的地而不是使其流进主要吸收区域,避免主要吸收酸过度的稀释和从吸收系统中移除过量的水。应当理解,如果需要图1和图2中所示的工艺方案,后者选项同样是可获得的。

[0188] 图10示出了适应于由在冶炼厂,如铜矿石焙烧炉中生成的 $\text{SO}_2$ 产生硫酸的方法。图10的方法在大部分细节上类似于图9的方法,但是相对于辅助酸流稀释的安排不同。相对于辅助吸收酸流的方向,对于辅助酸的稀释区域137提供在辅助辅助换热器133的下游,而不是换热器131的上游。在其从辅助酸流分开之后,并且在其经由酸返回入口113进入塔101之前,在再循环主要酸流中提供另一个稀释区域107。在图9和图10两者中,更稀酸的交叉流可被用作水源用于酸循环回路中酸的稀释。

[0189] 图11示出了图9方法的另一个变型,其中 $\text{SO}_3$ 吸收能量被用来产生用于在除气器中汽提锅炉给水的蒸汽。来自除气器的排气流以低压包含水蒸气,其可被用作水蒸气源以用于注入吸收区域上游的含 $\text{SO}_3$ 的气体流中。在除气器中不可冷凝的排气流没有实质上稀释它们被引入的含 $\text{SO}_3$ 的流,并且没有干扰 $\text{SO}_3$ 的吸收效率或在吸收区域 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的冷凝。不可冷

凝物有利于在来自接触酸过程的尾气中处理。

[0190] 如图11所示,离开热回收吸收区域103的吸收液穿过主要换热器105,其中热从吸收液转移至锅炉给水以用于产生中压蒸汽。蒸汽可以本文所述的压力产生。将离开换热器105的吸收液分开以提供再循环至热回收吸收区域103的主要吸收液流和包含辅助吸收液和硫酸产物的辅助(辅助热回收)酸流。根据如图所示优选的实践,辅助酸流最终被分开以提供被发送到产物酸罐的纯酸产物,和剩余的液体,即辅助吸收液,其被引入所述辅助吸收区域115中以用于从离开主要吸收区域103的气体流中回收残余的SO<sub>3</sub>。

[0191] 在分割点和辅助吸收区域之间的流程中,辅助酸流过辅助除气器换热器163,其中热由辅助液转移至在换热器163和除气器165之间循环的水流中。水流在除气器中通常在接近空气的普遍的压力下,以基本上其沸点优选进入辅助除气器换热器163。在辅助除气器换热器中转移的热将显著部分的水流转化成蒸汽,并且离开换热器的液态水和蒸汽混合物被引入除气器中,其中其接触未脱气锅炉给水被用来从给水中汽提不可冷凝物。脱气的冷凝物从除气器的底部或底部附近排出,并且不可冷凝物从除气器的顶部以除气器排气流排出,所述排气流按水蒸气的体积计,通常包含至少约99.5%,更典型至少约99.8%,最通常介于约99.8%和约99.99%。

[0192] 来自除气器的排气物循环常以小于约34.5K帕斯卡(5psi)计量,更典型小于约13.8K帕斯卡(2psi)计量,最通常不超过约18in的水。该流在吸收器气体入口123上游的气体进口导管129处被有利地按路线发送至注入口121。如下文进一步论述的,在除气器排气流中的水蒸气的流量可足以提供将在气体流中的SO<sub>3</sub>转化成硫酸所必需的大部分的反应水。不可冷凝物从硫酸设备中无害地在尾气中排放。

[0193] 如图11所述的方法中,辅助酸(辅助热回收液)流相对于辅助酸流的方向,首先穿过辅助除气器换热器163上游的锅炉给水预热器167。锅炉给水预热器167包含间接换热器,其中热从辅助流转移至锅炉给水,优选在压力下加热锅炉给水至接近在锅炉中产生的蒸汽的压力下的平衡温度的温度。在本方法进一步优选的实施方案中,如同样在图11中示出的,在交换器167中加热的锅炉给水作为加压的给水递送至主要换热器105,其中中压蒸汽通过从离开热回收吸收区域的吸收液中转移SO<sub>3</sub>的吸收热产生。

[0194] 离开锅炉给水预热器167的辅助酸被导至除气器辅助换热器163。

[0195] 在离开辅助除气器换热器163后,将辅助酸分开以提供纯的产物酸流和可被递送至辅助吸收区域115的辅助吸收液流,其中辅助吸收液流接触离开主要吸收区域103的气体并冷却气体流,并在气体离开吸收系统之前,从那里吸收残余的SO<sub>3</sub>,并且要么返回到转换器其它塔板,要么作为尾气从接触酸设备中消耗。在如图11所示的进一步优选的实施方案中,附加的SO<sub>3</sub>吸收热通过将离开辅助除气器换热器163的酸在酸被分成纯产物流和返回到吸收器的辅助吸收酸流之前,穿过另外还有的间接换热器来回收。在图11的实施方案中,处理过的但未脱气锅炉给水在交换器169中通过将热由离开换热器163的辅助酸转移被预热。然后,离开未脱气锅炉给水预热器169的水流入除气器165。

[0196] 在新型方法尤其优选的实施方案中,如图11所示,引入到锅炉给水预热器167中的锅炉给水为离开除气器165的脱气水。因此,在图11中总的图表中,未脱气水在给水预热器169中被预热,将预热的水在除气器165中脱气,其中不可冷凝物使用辅助除气器换热器163中所产生的蒸汽汽提,并且脱气水在脱气锅炉给水预热器167中在压力下被加热至或接近

在吸收热回收交换器105的功用侧普遍的压力下气-液平衡温度。在每个这些步骤中,热源为通过脱气锅炉给水预热器167、辅助除气器换热器163和未脱气锅炉给水预热器169有效地逆流流入水流的辅助酸流。离开脱气锅炉给水预热器167的加压的水被递送至交换器105,用于通过将热从离开热回收吸收区域的吸收液转移,转化成中压蒸汽。

[0197] 得自辅助吸收液,用于预热未脱气锅炉给水并产生用于脱气的蒸汽的能量是充足的,来自除气器的排气流可提供大部分与包含在转炉炉气中的 $\text{SO}_3$ 反应所需的水蒸气。前提条件是,辅助除气器换热器163具有足够的热传递容量,在除气器165和换热器163之间循环的大部分的水流可被转化成蒸汽,从而在除气器废气中获得大量的水蒸气流。例如,可控制进入除气器的未脱气锅炉给水的流量和温度,以及在除气器换热器中从辅助吸收液热传递至水流的速率的组合,产生至少0.40摩尔,优选至少约0.55摩尔,优选至少约0.60摩尔,更优选至少约0.70摩尔,最优选至少约0.80摩尔在除气器排气流中的水蒸气/摩尔含硫氧化物气体流的总当量的硫氧化物气体含量。

[0198] 得自辅助酸的能量同样是充足的,锅炉给水可被预热至脱气温度,并且以超过主要吸收热回收锅炉105要求的水的体积被脱气。因此,脱气锅炉给水可从图11中示出的系统中被输出,并递送至生产设备中的其它地方,如用于从燃烧硫源以产生 $\text{SO}_2$ 产生的燃烧气体中回收能量的废热锅炉。

[0199] 此外,可操作图11的工艺方案,要么最大化水蒸气用于注入至热回收吸收区域上游的含 $\text{SO}_3$ 的气体的产生,并最小化蒸汽必须从其它源中以此目的输入的速率,要么最大化从吸收热回收系统中输出的脱气水锅炉给水流。其中大部分的辅助酸冷却载荷被分配至除气器辅助换热器,可产生最大部分的作为水蒸气以用于注入至吸收器上游的转炉炉气中的反应水。其中相对于除气器辅助换热器中热传递的速率,水向除气器流动的速率是较高的,可产生最大量脱气锅炉给水供使用于锅炉105,和/或用于从吸收系统中输出,以及用于生产厂的其它地方。根据后者供选择的方案,可控制流量以及进入除气器未脱气水的温度,以及在除气器辅助换热器中从辅助酸流热传递至水流的速率的组合,使得离开除气器的脱气锅炉给水至进入吸收区域中的当量三氧化硫的质量流量比率为至少约1.0,优选至少约1.5,更优选至少约2.0,通常介于约2.0和约3.0之间,从而允许大量的脱气锅炉给水输出至 $\text{SO}_2$ 燃烧气体废热锅炉或发电厂锅炉。根据方法被执行的具体设备的需要,包括硫酸离开和总体生产厂的水和能量平衡,从辅助酸流中作为蒸气以用于注入的回收的吸收热的比例可被适当地与用于从吸收热回收系统中输出的在脱气锅炉给水中消耗的吸收热的比例平衡。

[0200] 甚至在除气器排气流中以水蒸气的形式从辅助吸收液最大的能量回收下,将补充的低压蒸汽优选地引入除气器中,以便保证从锅炉给水中不可冷凝物的适当汽提。如果在除气器辅助换热器中蒸汽的产生速率不足以提供在除气器废气中,则用于注入至进入热回收吸收区域中的带有三氧化硫的气体流中给定目标的水蒸气流,提供给除气器的补充蒸汽可弥补不足,从而在除气器排气和注入混合区域中提供至少0.40、0.55、0.60、0.70或0.80摩尔水蒸气/总当量进入热回收吸收区域中的转炉炉气的三氧化硫气体含量。

[0201] 补充蒸汽通常以至少约13.8K帕斯卡(2psi)计量,优选至少约34.5K帕斯卡(5psi)计量,通常约55至约83K帕斯卡(8至约12psi)计量的压力被引入。补充蒸汽还有助于在除气器排气流中供应的用于注入至热回收吸收区域上游的含 $\text{SO}_3$ 的流的水蒸气的速率。

[0202] 补充蒸汽可被以固定的速率引入除气器中,或任选地,可控制补充蒸汽供应的速

率以控制反应水通过将除气器排气注入至吸收器上游的含SO<sub>3</sub>的气体流中递送的水的速率。例如,将低压蒸汽引入除气器中的速率可如在美国专利5,538,707中所述的控制,其公开内容以引用方式并入本文。在本发明方法尤其优选的实施方案中,将主要供应的补充蒸汽以固定的速率引入除气器中,同时,进入吸收区域的气体流中,将辅助供应的补充蒸汽以用于控制当量水蒸气与当量三氧化硫的比率控制速率引入排气流中。辅助补充供给优选被引入除气器内的排气流中,或介于除气器和在SO<sub>3</sub>气体进料导管129中用于水蒸气注入区域127的注入口121之间的排气流中。

[0203] 图23示出了对图11方法供选择的方案,其中SO<sub>3</sub>吸收能量被用来产生蒸汽用作水蒸气源,用于注入至吸收区域上游的含SO<sub>3</sub>的气体流中。如图23所示,离开热回收吸收区域103的吸收液穿过主要换热器或锅炉105,其中热从吸收液转移至锅炉给水以用于产生中压蒸汽。蒸汽可以本文所述的压力产生。将离开换热器105的吸收液分开以提供再循环至热回收吸收区域103的主要吸收液流和包含辅助吸收液和硫酸产物的辅助(辅助热回收)酸流。根据如图所示的实践,辅助酸流最终被分开以提供被发送到产物酸罐的纯酸产物,和剩余的液体,即辅助吸收液,其被引入所述辅助吸收区域115中以用于从离开主要吸收区域103的气体流中回收残余的SO<sub>3</sub>。

[0204] 辅助酸(辅助热回收液)流首先穿过锅炉给水预热器167。锅炉给水预热器167包含间接换热器,其中热从辅助流转移至锅炉给水,优选在压力下加热锅炉给水至接近在锅炉中产生的蒸汽的压力下的平衡温度的温度。在交换器167中加热的锅炉给水作为加压的给水递送至主要换热器105,其中中压蒸汽通过从离开热回收吸收区域的吸收液中转移SO<sub>3</sub>的吸收热所产生。

[0205] 在如图23所述的方法中,离开锅炉给水预热器167的辅助酸被导至闪蒸槽预热器180,其中热从辅助酸转移至来自闪蒸槽182的水流。在闪蒸槽预热器中转移的热在压力下加热水流,并且后者返回到闪蒸槽,其中压力被降低以导致显著部分的加热的水流蒸发并形成低压蒸汽。该低压蒸汽在吸收器气体入口123上游的气体进口导管129被有利地按路线发送至注入口121。来自闪蒸槽182的水蒸气的流量可足以提供将在气体流中的SO<sub>3</sub>转化成硫酸所必需的高部分的反应水。

[0206] 在图23的实施方案中,锅炉给水(如涡轮发电机冷凝物)通过从离开闪蒸槽预热器180的辅助酸转移热,在预热器169中首先预热。然后,加热的冷凝物任选地被引入除气器165中并闪蒸。任何补充的水也可被引入除气器165中以用于脱气。脱气的冷凝物从除气器的底部或底部附近排出,并且不可冷凝物从除气器的顶部,以除气器排气流排放。尽管在图23中未示出,除气器排气流可与从闪蒸槽182按路线发送至在吸收器气体入口123上游的气体进料导管129上的注入口121的低压蒸汽混合。离开除气器165脱气的冷凝物然后流向锅炉给水预热器167。如图23所示,来自除气器165部分的脱气的冷凝物可任选地被转移至闪蒸槽182。

[0207] 在离开预热器169后,将辅助酸分开以提供纯产物酸流和可被递送至辅助吸收区域115的辅助吸收液流,其中辅助吸收液流与离开主要吸收区域103的气体接触并冷却气体流,并在气体离开吸收系统之前,从那里吸收残余的SO<sub>3</sub>,并且要么返回到转换器℃至塔板,要么作为尾气从接触酸设备中消耗。

[0208] 因此,在图23中总的图表中,涡轮发电机冷凝物在给水预热器169中被预热,并任

选地被脱气,预热的脱气水在锅炉给水预热器167中,在压力下被加热至或接近在吸收热回收交换器105的效用侧普遍的压力下气-液平衡温度,并且来自闪蒸槽182的液态水在闪蒸槽预热器180中,在压力下被加热。在每个这些步骤中,热源为辅助酸流。离开锅炉给水预热器167的加压的水被递送至交换器105,用于通过将热从离开热回收吸收区域的吸收液转移,转化成中压蒸汽。

[0209] 得自辅助吸收液,用于预热锅炉给水并产生蒸汽的能量是充足的,闪蒸槽可提供大部分与包含在转炉炉气中的 $\text{SO}_3$ 反应所需的水蒸气。如果需要,可引入补充的低压蒸汽,以便提供给定目标的水蒸气流用于注入至进入热回收吸收区域的带有三氧化硫的气体流中。

[0210] 图6示出了用于将蒸汽注入至吸收系统上游的 $\text{SO}_3$ 转化气体流中的系统。在图中按照图示示出的为热回收塔101、主要吸收区域103和 $\text{SO}_3$ 转化气体进料导管129。空气蒸汽从源139(如,图10的主要辅助换热器131),经由在导管喷嘴143,并且承载在扣紧于在导管喷嘴上的凸缘147上的凸缘145内同轴对齐的聚四氟乙烯密封的注射喷嘴141供应至水蒸气注入区域127。导管喷嘴位于导管129中的弯管149上。蒸汽和转化气体的混合,相对于气体流的方向,通过在注射喷嘴下游的导管129的内壁上导流板151促进。优选地,混合足以防止局部组成的梯度和可能形成其中硫酸会冷凝的冷点的温度梯度。导流板151或静态混合插片和导管129为适当地构建的,例如,如在美国专利公开4,929,088所描述的并可设有耐腐蚀的涂层。支柱153支撑导管129,但从那里热隔离以避免形成硫酸可能冷凝的冷点。支柱位于辅助弯管155的下游,接踵用于收集任何酸冷凝物积聚的凹陷157。酸砖或瓷砖159在凹陷的底部排成一行,其为倾斜的以提供与排水沟阀门161连通的低点,通过排水沟阀门,任何酸冷凝物可通过可与阀门连接的存液弯或密封被定期地移除。

[0211] 进一步根据本发明,用于回收 $\text{SO}_3$ 吸收热的方法在现有的包含层间吸收器,并且已被改进以提供热回收吸收区域的接触法硫酸工厂中操作。热回收吸收区域通过安装新的吸收器提供,所述吸收器为成比例的并被构造成能在高温下操作以产生高温吸收酸,由高温吸收酸热在新的换热器中通过将热转移至另一种流体而被转移,从而加热另一种流体至大于约150°C的温度。其中期望提供如图所示,如在图2、3或9-11中的辅助吸收区域,现有的层间吸收器可适合于包含辅助吸收区域。

[0212] 然而,已发现中间塔优选地不在其已通常被起初设计的吸收液与气体的质量流量比率下操作。其中中间塔已被设计用于按体积计,从包含通常7%至12% $\text{SO}_3$ 的气体流中吸收 $\text{SO}_3$ ,塔通常为成比例的,并被构造成能在液体与气体质量流量比率介于约6和约10之间下操作。然而,根据本发明,已发现在此类L/G范围内以及上文所述的温度下操作辅助吸收区域,导致过量的雾产生,在一些情况下,导致大量的雾产生。然而,令人惊讶地,已进一步发现在现有的中间塔操作的辅助吸收区域雾产生问题,可通过在要么明显地低于,要么明显地高于中间塔起初被设计、成比例和构造的L/G的L/G下操作,被大部分解决。不愿服从具体的理论,据信在介于约1.0和约7.0范围相对低的L/G下操作,使所述气体流在相对高的温度下穿过辅助吸收区域,避免了在塔起初设计的L/G下遭受的骤冷和显而易见的雾形成。在另一方面,在介于约14和约18范围内相对高的L/G下操作,虽然未必避免骤冷效应,但提供了大量的当其被产生时,降低雾的液体流,并在辅助吸收液中,在气体流离开辅助吸收区域之前捕获雾酸。尽管这些解释可能为在事实之后的尝试,事实为对于雾产生问题将与它们

通常在中间塔设计的L/G一样不利的预测没有根据,并且甚至对于要么更高的L/G要么更低的L/G,更不用说它们都将提供对所述问题基本的解决方法的预测更没根据。

[0213] 本发明进一步涉及用于改进现有的接触法硫酸工厂的方法,所述工厂包含现有的层间吸收器,用于在硫酸中高温下回收SO<sub>3</sub>吸收热。根据所述方法,安装新的吸收器以用于接收包含三氧化硫的转炉炉气。新的吸收器包含主要吸收区域,所述主要吸收区域被设计用于高温吸收主要吸收液中的SO<sub>3</sub>以在其中产生附加硫酸,所述吸收液在包含硫酸。构建新的吸收器并成比例地在高温下操作,并产生高温吸收酸。

[0214] 改进的方法还包括安装设计用于将SO<sub>3</sub>吸收热从主要吸收液转移至另一种流体的高温换热器,并因此将另一种流体加热到至少150°C的温度。优选地,高温换热器包含吸收热回收锅炉,其中蒸汽以至少约0.4兆帕斯卡(4巴)的压力产生。提供装置以用于在新吸收器的主要吸收区域和高温换热器之间循环主要吸收液。此类循环装置包含通常在新的吸收器中具有足以产生至少3,770lb/ft<sup>2</sup>-hr(18,440kg/m<sup>2</sup>-hr)吸收液质量流量的容量的高体积酸泵,将新吸收器的酸出口连接至新换热器入口的酸流管道,以及将换热器出口连接至新吸收器的主要吸收入口的酸流管道。

[0215] 安装气体流管道以用于将离开新的高温吸收器的气体流引导到现有的层间吸收器的入口。以前提供的用于将所述含SO<sub>3</sub>的转炉炉气供应至中间塔的气体管道被再导至新的吸收器,具有在管道构型上无论什么样的版本为该目的所需要的。

[0216] 进一步提供装置用于将辅助吸收液循环通过现有的层间吸收器,其中的残余SO<sub>3</sub>可通过传送至辅助吸收液从离开主要吸收区域的气体流中被移除。有利的是,可将离开吸收热回收换热器的吸收液分开以提供再循环至主要吸收区域的主要吸收液和递送至现有的中间塔顶部的辅助吸收液。在此类实施方案中,用于循环越过中间塔的装置因此包含安装用于从分开点导至辅助吸收液至中间塔顶部的管道,所述中间塔与安装用于在用于回收吸收热的新吸收器和新的换热器之间循环吸收酸的泵组合。

[0217] 用于循环辅助吸收液的装置为具有大小的,和/或受制于控制工具,使得在辅助吸收区域的辅助吸收液与气体的质量流量比率介于约1.0和约7.0之间,或介于约14和约18之间。

[0218] 进一步根据本发明,已发现可实现甚至更高的中压蒸汽产生的速率,其中吸收系统用包含提高浓度的三氧化硫,如按体积计,在11%至13%的范围内的入口转炉炉气流操作。此类高的硫氧化物含量可通过转换产生于冶炼厂的SO<sub>2</sub>,或在降低比率的过量空气下操作实现。由于在气体流中降低的显热损失至不可冷凝物,中压蒸汽可以至少0.4兆帕斯卡(4巴)计量的压力,以至少约0.50吨/吨硫酸的量产生,所述硫酸由进入吸收区域的SO<sub>3</sub>所产生。其中气体浓度在上文所述的优选升高的范围,并且大于70%的所需的反应水在热回收吸收区域之前,作为水蒸气被注入转炉炉气流中,以0.4兆帕斯卡计量或更高的蒸汽可以至少约0.55吨/吨纯硫酸产物的量产生。其中大于80%的反应水作为蒸气在热回收吸收器之前被注入,以大于或等于0.4兆帕斯卡计量的蒸汽可以至少约0.60,更优选至少约0.65,并且最优选地至少约0.70吨/吨纯硫酸产物的量产生。明显地,蒸汽可在0.4至约0.9吨/吨纯硫酸产物的范围内产生。

[0219] 在高气体浓度下操作可在其中吸收热回收系统用作用于中间接触法酸设备的层间吸收器是尤其引人注目的。高气体浓度以及降低的过量空气均有助于离开转换器并穿过

热回收吸收系统的气体流中略微更高的残余的SO<sub>2</sub>含量。然而,其中气体被导至返回到转换器塔板并从转换器塔板至最终吸收器时,在最终硫酸产率上的净损失变得微不足道的至一点没有。

[0220] 如上所述的本发明的各种实施方案可有利地实施于层间接触法硫酸工厂中,其中热回收吸收器用作层间吸收器,具有或不具有辅助吸收区域,如在图2、3和/或9-11中举例说明的。然而,应当理解,热回收系统还可实施于单程制酸厂,其中热回收吸收系统用作唯一的吸收系统。在后者的情况下,其它可供选择的方案为将离开热回收吸收器的气体流导至冷凝塔板,其中基本上100%的气相酸和残余的水以及SO<sub>3</sub>以浓硫酸的形式被冷凝。在这些实施方案中,冷凝热传递表面可由对于本领域已知的用于冷凝浓硫酸的材料构建。

[0221] 下列实施例进一步示出了本发明之目的。

[0222] 实施例1

[0223] 在如图2所述的方法中,干燥的SO<sub>3</sub>转化气体流在165°C的温度下,以50标准立方米/秒(106,000标准立方英尺/分钟)的流量,并包含11.6%摩尔SO<sub>3</sub>,0.6%摩尔SO<sub>2</sub>,4.2%摩尔O<sub>2</sub>和83.6%摩尔N<sub>2</sub>穿过间接换热器,通过传送至过热的蒸汽以回收SO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>的反应热。SO<sub>3</sub>气体流在165°C下离开蒸汽过热器,以约0.2兆帕斯卡(18psia)的绝压被递送至水蒸气注入区域127中,如图2所示。在注入区域127中,以至少约0.1兆帕斯卡(1巴)的压力超过在气体管线中的压力的蒸汽被以4.3Kg/s(5701bs/min),以足以建立当量水蒸气与气体流中当量SO<sub>3</sub>至约0.95至1.0的摩尔比注入至气体流中。在水蒸气注入区域中,SO<sub>3</sub>和水蒸气的气相反应热将气体流的温度增加至312°C。

[0224] 转化气体经由在主要热回收吸收区域103下方的气体入口123引入图2的热回收塔101中。气体向上流过吸收区域逆流至主要吸收酸,所述主要吸收酸通过混合从换热器105再循环的主要吸收酸部分与从辅助吸收区域115的酸出口向下流的辅助吸收酸而形成。具有99.5%强度和200°C温度的再循环吸收酸经由酸返回入口113,以大约560Kg/s(74,0001bs/min)的流量,返回到在塔101内的主要吸收区域103,同时辅助吸收酸从辅助吸收区域的酸出口以约48.5Kg/s(6,4001bs/min)的速率和大约190°C的温度向下流动。当主要吸收酸向下流过吸收区域103时,硫酸由气相冷凝成液相,并且SO<sub>3</sub>由气相吸收至液相中,其中SO<sub>3</sub>与水反应以形成附加的硫酸。主要吸收酸离开吸收区域并经由酸出口109,在232°C的温度下以大约630Kg/s(83,0001bs/min)的流量从塔中移除。由于水蒸气以当量水蒸气与在进入吸收区域的转化气体中的当量SO<sub>3</sub>的摩尔比为大约1.0足够的速率已被引入转化气体中,所以酸强度在整个塔中,以及经由出口109离开塔的热吸收酸保持在99.5%。

[0225] 从塔出口109离开的酸物循环穿过热回收系统锅炉105,其中热由酸转移以产生具有0.9-1兆帕斯卡(9-10巴)的压力,0.6吨蒸汽/吨纯酸的速率的蒸汽,所述纯酸由硫酸冷凝以及在热回收吸收区域103处SO<sub>3</sub>的吸收所产生。除了移除在吸收中产生的纯硫酸的侧流以外,离开换热器105的酸经由返回入口113被返回到主要吸收区域。纯酸产物为大约25Kg/s(2,1001bs/min)。

[0226] 辅助吸收酸经由入口117,以60°C的温度,大约48.5Kg/s(6,4001bs/min)的流量和98.5%的强度被引入热回收塔101内的辅助吸收区域115中。离开所述主要热回收吸收区域103顶部的消耗的气体向上流过辅助吸收区域115,逆流至辅助吸收酸,从而将残余的SO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>从气体流转移至辅助吸收酸。气体流离开吸收区域的顶部通过除雾器119,并且气体以

70°C的温度和约44.3标准的立方米/秒(94,000SCFM)的流量离开。干燥的出口气体流包含大约0.001摩尔%SO<sub>3</sub>、0.6%SO<sub>2</sub>、4.2摩尔%氧和95.2摩尔%氮。

[0227] 实施例2

[0228] 在如图3所述的方法中,操作类似于实施例1的操作,不同的是主要吸收区域在较高的L/G下操作,并且在通过主要吸收区域有相应的下游的酸侧温度升高,而在通过换热器105有下游的酸侧温度下降。离开主要吸收酸换热器105的吸收酸被分成经由酸返回入口113返回到主要吸收区域的主要吸收酸流,纯酸产流,和在辅助酸换热器131中冷却至60°C的辅助吸收酸流。作为另外一种选择,离开换热器105的酸流被分成主要吸收酸流和穿过换热器131的辅助酸流,并且其后被分成纯产物流和返回到辅助吸收区域115的辅助酸流。

[0229] 在图3的实施方案中,再循环吸收酸在约200°C下以710Kg/s(94,000lbs/min)的速率进入主要吸收区域,其中,吸收酸与约48.5Kg/s(6,400lbs/min)离开辅助吸收区域115底部的酸混合。吸收酸以约790Kg/s(104,000lbs/min)的速率和226°C的温度离开主要吸收区域的底部,并且纯硫酸产物保持在约13.5Kg/s(1,800lbs/min)。如在实施例1中,酸强度在整个主要吸收区域为99.5%。气体侧温度、流量和组成与实施例1相同,作为辅助酸温度、流量和组成。

[0230] 图3的较高L/G操作提供在主要吸收区域增强的传质,并略微降低在热回收塔的底部和换热器105的腐蚀可能性。

[0231] 实施例3

[0232] 在图9的方法中,来自废酸工厂的包含过量氧气的润湿SO<sub>2</sub>流穿过催化剂床以将SO<sub>2</sub>转化成SO<sub>3</sub>。将附加水蒸气引入在蒸汽注入区域227中的气体流中以产生在入口123处进入热回收塔101,并在315°C的温度下流入主要吸收区域103的气体流。在蒸汽注入后,当转化气体被引入吸收区域时,所述转化气体以103Kg摩尔/s(13,623lb摩尔/hr)流动并包含0.4体积%SO<sub>2</sub>、5.4体积%SO<sub>3</sub>、2.3体积%氧、72.7体积%氮、5.6体积%水蒸气、11体积%CO<sub>2</sub>和2.5体积%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。吸收酸以99.5%的强度,107Kg摩尔/s(14,100lb摩尔/hr)的流量和204°C的温度离开主要吸收区域。在穿过换热器105后,将酸流分开以提供返回到热回收吸收区域103的再循环酸流和包含辅助吸收酸的辅助流。辅助流在稀释区域135用水稀释以将酸强度降低至99.2%。稀酸穿过间接换热器131,其中热由酸流转移以用于以略微高于大气的压力产生蒸汽,以用于在气体进料导管129内的水蒸气注入区域127中注入至转化气体流中。离开换热器131的酸穿过其中其被进一步冷却的辅助辅助换热器133,如,通过将热转移至锅炉给水。其后,将酸流分开以产生以8.4Kg摩尔/s(1,113lb摩尔/hr)的速率、99.2%的浓度和71°C的温度从吸收系统中被移除的纯产物部分。处于相同浓度和温度剩余的酸部分包含以98.4Kg摩尔/s(13,000lb摩尔/小时)的速率回收至酸入口113的辅助吸收酸。

[0233] 具有0.9兆帕斯卡(9巴)的蒸汽在换热器105中以0.45吨/吨在吸收系统中产生的纯硫酸的速率产生。

[0234] 离开辅助吸收区域消耗的气体穿过除雾器119,并以89Kg摩尔/s(11,770lb摩尔/hr)的速率和70°C的温度离开吸收系统。所述消耗的气体包含0.5体积%SO<sub>2</sub>、12.7体积%CO<sub>2</sub>、2.7体积%氧和84.1体积%氮。

[0235] 实施例4

[0236] 在图10的方法中,来自硫燃烧工厂,包含过量氧气的润湿SO<sub>2</sub>流穿过催化剂床以将

$\text{SO}_2$ 转化成 $\text{SO}_3$ 。附加水蒸气在蒸汽注入区域127被引入气体流中以产生在入口123处进入热回收塔101，并以293°C的温度流入主要吸收区域103的气体流。当气体引入到吸收区域中时，所述气体包含0.2体积% $\text{SO}_2$ 、4.3体积% $\text{SO}_3$ 、9体积%氧、79.2体积%氮、3.7体积%水蒸气和3.5体积% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。气体流向上流过主要吸收区域103，逆流至主要吸收酸，所述主要吸收酸在区域的顶部，通过混合由吸收酸换热器105再循环的酸和辅助吸收区域115的酸出口向下流动的辅助吸收酸形成。在整个主要吸收区域的酸强度为99.5%。离开主要吸收区域的主要吸收酸经由酸出口109离开塔101的底部以用于循环通过换热器105。

[0237] 离开换热器105的酸被分成经由酸返回入口113返回塔的再循环部分和串联穿过两个辅助换热器131和133的辅助部分。在交换器133下游和辅助吸收酸塔入口117上游的稀释器137中，相对于辅助吸收酸流的方向，添加水以将进入所述辅助吸收区域的酸强度从99.5%降低至99.2%。稀释热升高辅助酸温度至71°C。在稀释区域和塔入口117之间，包含硫酸纯产物的硫酸流以7Kg摩尔/s (9201b摩尔/hr)的速率被去除，留下辅助吸收酸流以14.8Kg摩尔/s (1,9601b摩尔/小时)流入辅助吸收区域。

[0238] 在换热器105中，具有0.4兆帕斯卡(4巴)压力的蒸汽以0.86吨/吨纯硫酸产物的速率产生。

[0239] 离开辅助吸收区域消耗的气体穿过除雾器119，并以78.2Kg摩尔/s (10,3301b摩尔/hr)的速率和71.1°C的温度离开吸收系统。消耗的气体包含0.2体积% $\text{SO}_2$ 、10.2体积%氧和89.6体积%氮。

[0240] 实施例5

[0241] 进行了如图8所示的方法的模拟。在蒸汽注入后，引入到系统中的 $\text{SO}_3$ 转化气体具有与描述于实施例3的冶炼方法的气体相同的组成。显然，该实施例的方法在某些方面类似于图3的方法，但仅包括单一的吸收区域，即，仅有热回收吸收区域且没有辅助吸收区域。对方法进行分开的模拟，其中吸收区域包含一个、两个或三个气-液平衡塔板。

[0242] 在每种情况下，进入逆流热回收吸收区域203的转化气体具有如在实施例3中相同的组成、温度和流量。在每种情况下，循环的吸收酸以99%的浓度离开热回收吸收区域，并随后首先穿过换热器205，其中酸被冷却至183°C，并且蒸汽可以中压产生。然后，将穿过交换器205的酸分开以提供循环的流和纯产物流。纯产物在183°C的温度下为1,0861b摩尔/hr。

[0243] 循环的酸流以13,0001b摩尔/hr的速率穿过辅助换热器231，其中酸被冷却至60°C，然后被再引入热回收吸收区域203上方塔的顶部。由于所有循环酸流返回到塔的顶部，同样地没有辅助吸收区域。对于每种情况，离开每个平衡塔板的气体流的组成示出于表3中。表3A报告了单一平衡吸收塔板的模拟，表3B为由两个平衡吸收塔板组成的系统的模拟，表3C为在单个塔中包含三个平衡吸收塔板的系统的模拟，并且表3D为在单个塔中包含四个平衡吸收塔板的系统的模拟。

[0244] 表3A

气体/ 蒸气	进入吸收塔板 1 的气体组合物	气体组合物和离开温度				
		塔板 1	塔板 2	塔板 3	塔板 4	除雾器
SO <sub>2</sub>	0.42Kg 摩尔/s ( 55.7lb-mol/hr )	0.42Kg 摩尔/s ( 55.6lb-mol/hr )				0.42Kg 摩尔/s ( 55.6lb-mol/hr )
SO <sub>3</sub>	5.6 (742.3)	0.11 (15)				0.11 (15)
O <sub>2</sub>	2.37 (312.8)					2.37 (312.8)
CO <sub>2</sub>						11.3 (1499.7)
N <sub>2</sub>	75 (9901)					75 (9901)
H <sub>2</sub> O	0.6 (768)	0.11 (14.6)				0.11 (14.6)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.6 (343.5)	0.32 (43.4)				0.32 (43.4)
总计	103 (13, 623.4)					89.6 (11, 842)
温度	315 °C (600 °F)	183 °C (362 °F)				183 °C (362 °F)
雾						
SO <sub>3</sub>		4.5g/Nm <sup>3</sup>				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		16				
产生的酸						
强度		99%				
体积		99.3Kg 摩尔/s ( 13,128.7lb- mol/hr )				
温度		183 °C ( 362 °F )				

[0246] 表3B

气体/ 蒸气	进入吸收塔板 1 的气体组合物	气体组合物和离开温度				
		塔板 1	塔板 2	塔板 3	塔板 4	除雾器
SO <sub>2</sub>	0.42Kg 摩尔/s ( 55.7lb-	0.42Kg 摩尔/s ( 55.9lb-	0.42Kg 摩尔/s ( 55.6lb-			0.42Kg 摩尔/s ( 55.6lb-

	mol/hr )	mol/hr )	mol/hr )			mol/hr )
SO <sub>3</sub>	5.6 (742.3)	0.3 (39)	0.0001 (0.0125)			0.0001 (0.0125)
O <sub>2</sub>	2.37 (312.8)					2.37 (312.8)
CO <sub>2</sub>						11.3 (1499.7)
N <sub>2</sub>	75 (9901)					75 (9901)
H <sub>2</sub> O	0.6 (768)	0.24 (32.1)	0.0006 (0.085)			0.0006 (0.085)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.6 (343.5)	0.72 (96)	0.0001 (0.0137)			0.0001 (0.137)
总计	103 (13, 623.4)					89 (11, 769)
温度	315°C 600°F	201°C 394°F	90°C 194°F			90°C (194°F)
[0248] 雾						
SO <sub>3</sub>		1.17g/Nm <sup>3</sup>	3.8mg/Nm <sup>3</sup>			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		35.2	51			
产生的酸						
强度			99%			
体积			106.8Kg 摩尔/s ( 14113.2lb-mol/hr )			
温度			201°C ( 394°F )			

[0249] 表3C

气体/蒸气	进入吸收塔板1的气体组合物	气体组合物和离开温度				
		塔板1	塔板2	塔板3	塔板4	除雾器
SO <sub>2</sub>	0.42Kg 摩尔/s ( 55.7lb-mol/hr )	0.42Kg 摩尔/s ( 55.9lb-mol/hr )	0.42Kg 摩尔/s ( 56.1lb-mol/hr )	0.42Kg 摩尔/s ( 55.7lb-mol/hr )		0.42Kg 摩尔/s ( 55.6lb-mol/hr )
SO <sub>3</sub>	5.6 (742.3)	0.34 (45.5)	0.00017 (0.022)	0.000006 (0.00075)		0.000006 (0.00075)
O <sub>2</sub>	2.37 (312.8)					2.37 (312.8)
CO <sub>2</sub>						11.3 (1499.7)
N <sub>2</sub>	75 (9901)					75 (9901)
H <sub>2</sub> O	0.6 (768)	0.28 (36.7)	0.0001 (0.0122)	0.0001 (0.0166)		0.0001 (0.0166)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.6 (343.5)	0.83 (109.6)	0.0016 (0.217)	0.0001 (0.016)		0.0158
总计	103 (13, 623.4)					89 (11, 769)
温度	315°C	204°C	95.9°C	65.5°C		65.5°C

[0250]

[0251]

	(600°F)	(400°F)	(204.6°F)	(150°F)		(150°F)
<b>雾</b>						
SO <sub>3</sub>		13.6mg/Nm <sup>3</sup>	6.8mg/Nm <sup>3</sup>	0.23mg/Nm <sup>3</sup>		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		40.1	81	5.9		
<b>产生的酸</b>						
强度				99%		
体积				106.8Kg 摩尔/s ( 14113.5lb-mol/hr )		
温度				204°C ( 400°F )		

[0252]

表3D

[0253]

气体/蒸气	进入吸收塔板1的气体组合物	气体组合物和离开温度				
		塔板 1	塔板 2	塔板 3	塔板 4	除雾器
SO <sub>2</sub>	0.42Kg 摩尔/s ( 55.7lb-mol/hr )	0.42Kg 摩尔/s ( 55.9lb-mol/hr )	0.42Kg 摩尔/s ( 56.1lb-mol/hr )	0.42Kg 摩尔/s ( 56.1lb-mol/hr )	0.42Kg 摩尔/s ( 55.7lb-mol/hr )	0.42Kg 摩尔/s ( 55.6lb-mol/hr )
SO <sub>3</sub>	5.6 (742.3)	0.37 (49.4)	0.0002 (0.0275)	0.000007 (0.00093)	0.000003 (0.00041)	0.000003 (0.00041)
O <sub>2</sub>	2.37 (312.8)					2.37 (312.8)
CO <sub>2</sub>						11.3 (1499.7)
N <sub>2</sub>	75 (9901)					75 (9901)
H <sub>2</sub> O	0.6 (768)	0.3 (39.2)	0.0001 (0.0138)	0.0001 (0.0187)	0.0001 (0.0118)	0.0001 (0.0118)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.6 (343.5)	0.885 (117.0)	0.002 (0.253)	0.0001 (0.0187)	0.0001 (0.01009)	0.0001 (0.010)
总计	103 (13, 623.4)					89 (11, 769)
温度	315°C ( 600°F )	205°C ( 402°F )	97.8°C ( 208°F )	67.2°C ( 153°F )	60.5°C ( 141°F )	60.5°C ( 141°F )
<b>雾</b>						
SO <sub>3</sub>		14746g/Nm <sup>3</sup>	8.38mg/Nm <sup>3</sup>	0.28mg/Nm <sup>3</sup>	0.125mg/Nm <sup>3</sup>	
H <sub>2</sub> SO		42.8	94	7.0	3.76	

[0254]	4					
	产生的酸					
	强度				99%	
	体积				106.8Kg 摩尔 /s ( 14113.4lb- mol/hr )	
	温度				205 °C ( 402°F )	

[0255] 实施例6

[0256] 在图11的方法中,运转硫燃烧接触法硫酸工厂以提供含 $\text{SO}_2$ 的燃烧气体流,其穿过转换器以用于将 $\text{SO}_2$ 转化成 $\text{SO}_3$ 。经由注入口121在注入区域127内,将水蒸气引入转炉炉气流中以产生气体流,其在入口123处进入热回收塔101并在315°C的温度下流入主要吸收区域103中。吸收区域103包含填料或其它用于促进气体/液体接触的装置,通过所述装置,气体流向上逆流流入包含按重量计99.5%的向下流动的硫酸的主要吸收液中。离开主要吸收区域103的气体流向上通过辅助吸收区域115,在其中宿舍哦胡气体流与辅助吸收液接触以用于从气体流中去除残余的 $\text{SO}_3$ 。然后辅助吸收液以98.5重量%至99.2重量%的硫酸浓度进入所述辅助吸收区域的顶部,并以约99.2重量%至99.5重量%的浓度从辅助吸收区域的底部流入主要吸收区域。

[0257] 离开主要吸收区域103底部的吸收酸经由泵111循环穿过包括锅炉的主要换热器105,其中热由吸收酸转移以大约125psig,即0.85兆帕斯卡(8.5巴)计量的压力产生蒸汽。吸收酸在204°C的温度下离开吸收热回收锅炉105,并被分开以提供再循环至主要吸收区域103顶部的主要吸收液,和包含再循环至辅助吸收区域115顶部的辅助吸收液的辅助酸流。

[0258] 介于分开点和在Eric吸收区域顶部的酸入口之间,辅助酸流串联穿过三个串联的间接换热器,即换热器167、163和169。换热器167为对于脱气锅炉给水至主要换热器105的预热器,换热器163辅助于除气器165,并且换热器169为相对于锅炉给水的流向,对于除气器上游的未脱气锅炉给水预热器。

[0259] 在换热器167中,辅助酸流从204°C冷却至165°C,从而将脱气锅炉给水从108°C加热至178°C,大约在锅炉105中在8.5巴蒸汽压下产生气-液平衡温度。离开预热器167的加压的水优选直接转移至锅炉105中,如图所示。

[0260] 在换热器163中,辅助酸从165°C冷却至115°C,从而在108°C恒定的温度下蒸发介于换热器163和除气器165之间的大部分循环水。将离开交换器163的混合液态水/蒸汽混合物返回除气器165中,其中蒸汽用来帮助从脱气锅炉给水中汽提不可冷凝物,所述锅炉给水优选从如图所示的换热器169的水出口接收。

[0261] 在换热器169中,辅助酸流从115°C冷却至64°C,从而将未脱气锅炉给水从40°C加热至108°C。离开交换器169的辅助酸可在必要时被用水或更稀(如93重量%)硫酸的交叉流,在稀释器137中,在将辅助吸收液返回辅助吸收区域115的顶部之前稀释。

[0262] 处理过的但未脱气锅炉给水以4,3201b.摩尔/小时供应,并在给水预热器中从40°加热至108°C,并随后连同混合液态水和离开除气器辅助换热器163的蒸汽流引入到除气器165中。在10psig(0.07兆帕斯卡)计量的压力下饱和的补充蒸汽以1321b.摩尔/小时的速率

同样引入到除气器中。引入到除气器中的蒸汽用来从由交换器169流入除气器的未脱气锅炉给水中汽提不可冷凝物,从而产生包含大约99.9体积%的水蒸气、余量不可冷凝的排气流。任选地,将附加低压蒸汽引入除气器中以控制除气器排除气体的水蒸气含量预定的比率至进入主要吸收区域103的转炉炉气流当量三氧化硫含量。

[0263] 包含换热器163中所产生的蒸汽的除气器排出气体加上从外来源补充蒸汽经由注入入口121被回收至注入区域127,以用于与引入主要吸收区域103中的转炉炉气混合。水蒸气以7001b.摩尔每小时的速率包含于回收至注入区域的除气器废气中。这当中,大约5501b.摩尔/小时由通过将辅助吸收酸从165°C冷却至115°C转移的热来产生。

[0264] 来自除气器的冷凝物以3,3001b.摩尔/小时的速率从除气器的底部流向主要换热器105的效用侧入口,其中蒸汽以3,3001b.摩尔/小时的速率在8.5巴的压力下产生。适度附加递增的冷凝物,5521b.摩尔/小时从热回收吸收系统中被输出,用作在接触法硫酸工厂其它地方,或其中硫酸工厂坐落的生产厂的其它地方的锅炉给水。

[0265] 蒸汽在换热器105中于8.5巴的压力下产生,产生速率为0.64吨/吨的纯硫酸产物。

[0266] 在该实施例的实施方案中,显然包含在辅助吸收液中的大部分的能量被花费在产生用于注入至进入热回收吸收区域的转炉炉气流的水蒸气上。

[0267] 实施例7

[0268] 实施例7的方法的操作在其总体流程图上与实施例6的基本上相同,但是在辅助吸收液中包含的热能的分布上有显著的差异。

[0269] 实施例7的操作在主要吸收区域103、用于产生中压蒸汽的主要换热器105和脱气锅炉给水预热器167中与实施例6相同。其中未脱气锅炉给水穿过交换器169至除气器165,并且来自除气器165的脱气锅炉给水穿过脱气锅炉给水预热器167至SO<sub>3</sub>吸收热回收锅炉105的水侧流程图同样是相同的,同样为脱气锅炉给水在预热器167的压力下被加热的温度。

[0270] 然而,实施例7的方法比实施例6方法所做的,从除气器辅助换热器163中的辅助酸流提取远远更低部分的热。因此,在交换器163中转化成蒸汽的进入除气器的水部分在实施例7中比在实施例6中远远更低。因此,在除气器废气中仅约2091b.摩尔水蒸气/小时的组分结果可归因于除气器辅助换热器的操作。其它4911b.摩尔/小时的组分由以1321b.摩尔每小时,10psig蒸汽的固定的补充流和在排气流中控制以提供总的水蒸气含量为7001b.摩尔每小时的辅助补充蒸汽供应的组合获得,所述排气流回收至注入入口121处以用于与注入混合区域127中的转炉炉气流混合。

[0271] 然而,由于更少的经由换热器169引入的给水被蒸发,实施例7的方案比实施例6的实施方案所做的提供了大得多的脱气的冷凝物的供应。因此,在供应3,3001b.摩尔/小时脱气锅炉给水至给水预热器167和吸收热回收锅炉105后,除气器以108°C输出另一个5,5931b.摩尔/小时脱气锅炉给水用于接触法酸设备的其它地方或生产厂的其它地方。

[0272] 蒸汽在主要换热器105中以介于0.56短吨/短吨纯硫酸产物的速率产生。

[0273] 所有补充蒸汽被回收要么作为在产物硫酸流中的工艺用水,要么作为脱气锅炉给水,所述锅炉给水用于在主要热回收系统换热器中或接触法制酸厂的其它地方或更广泛的生产设备中产生蒸汽。

[0274] 根据以上内容,可以看到达到了本发明的多个个目标并且得到了其它的有利结

果。

[0275] 在不脱离本发明范围的条件下,可对上文进行各种修改,这意味着可将包含在上文描述中的和附图所示的所有内容理解为例证性的而非限定性的。

[0276] 当介绍本发明或其优选实施方案的要素时,冠词“一个”和“所述”旨在表示一个或多个要素。术语“包含”、“包括”和“具有”旨在表示包容性并且表示除列出要素以外还可以有其它要素。

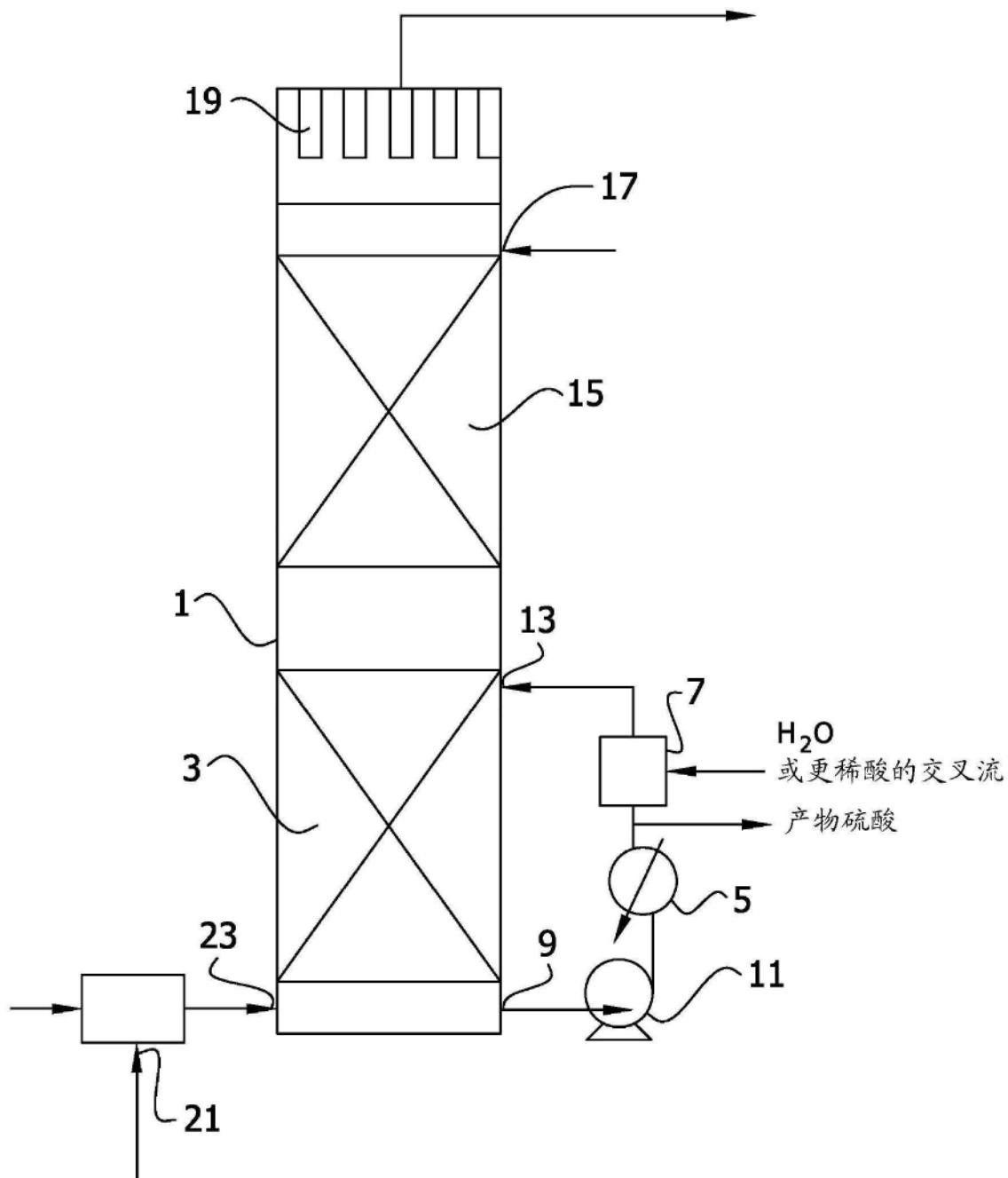


图1

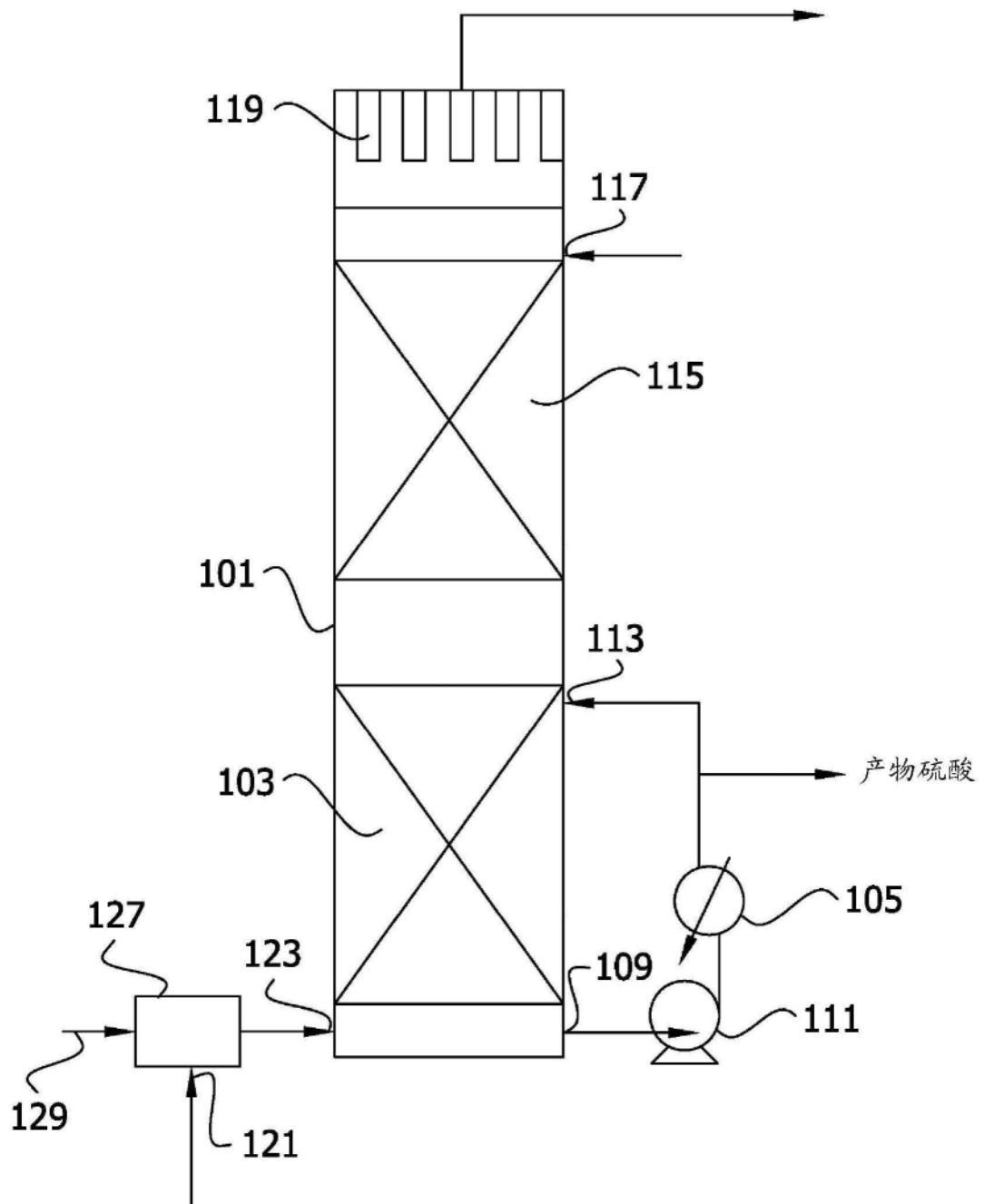


图2

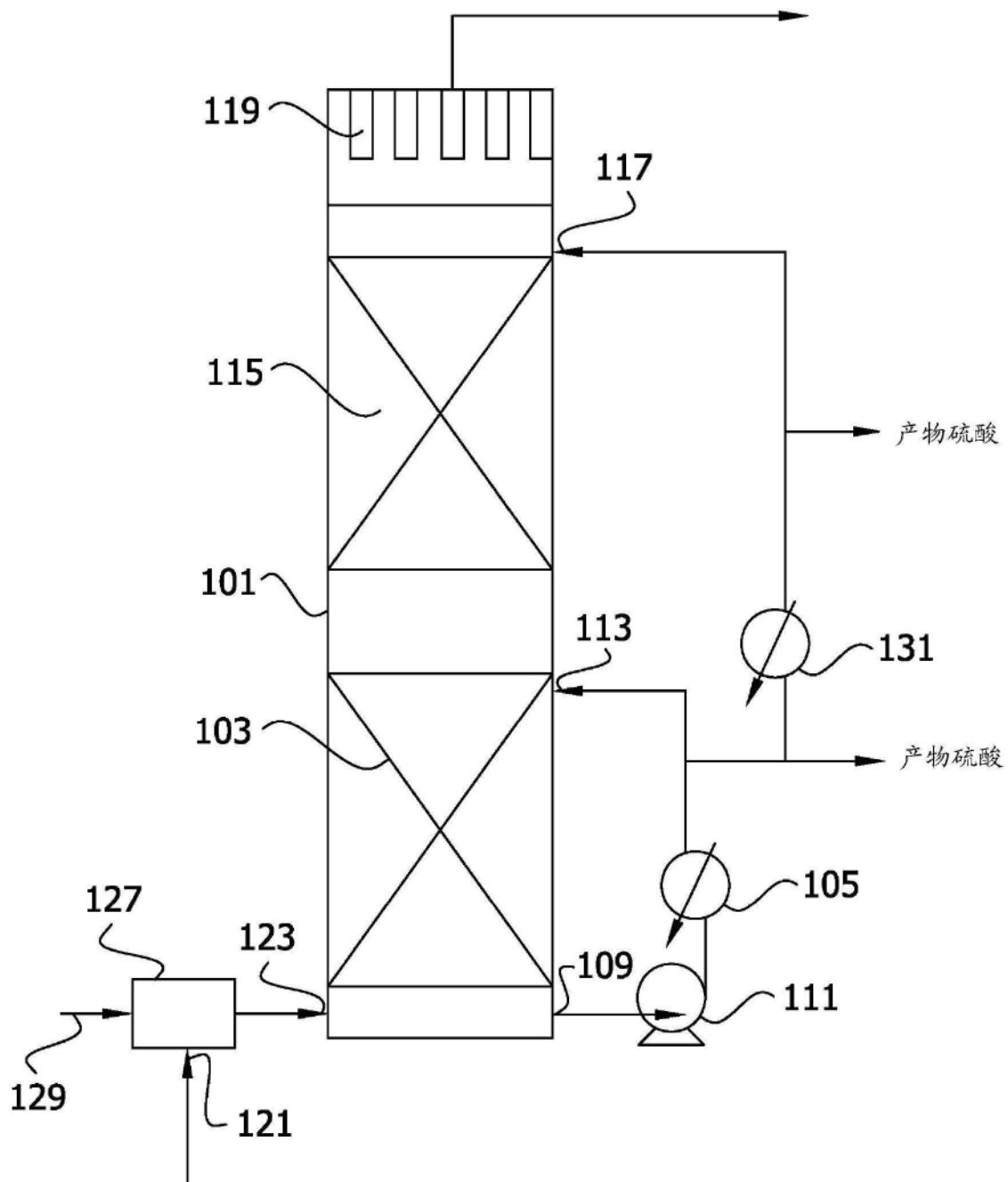


图3

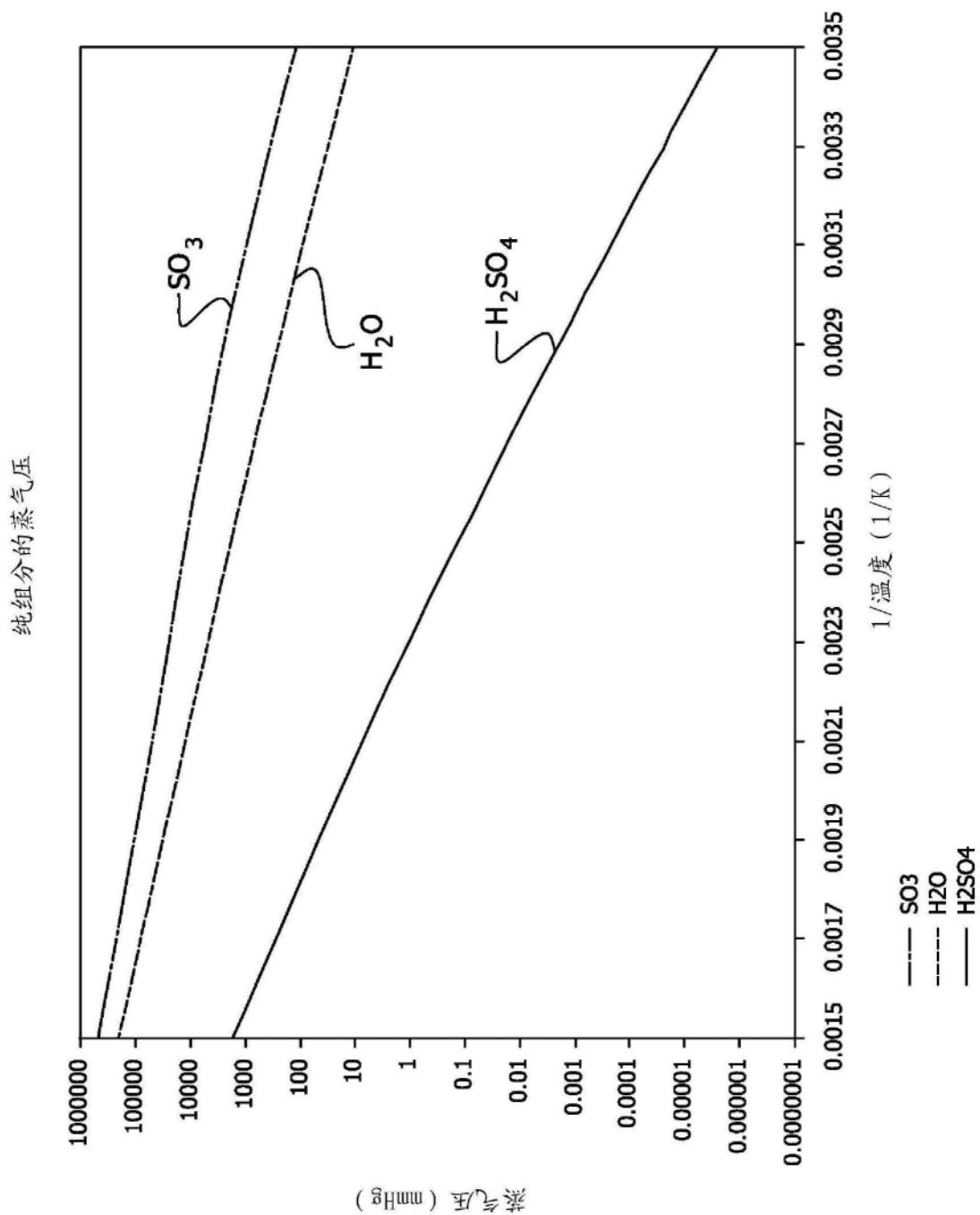
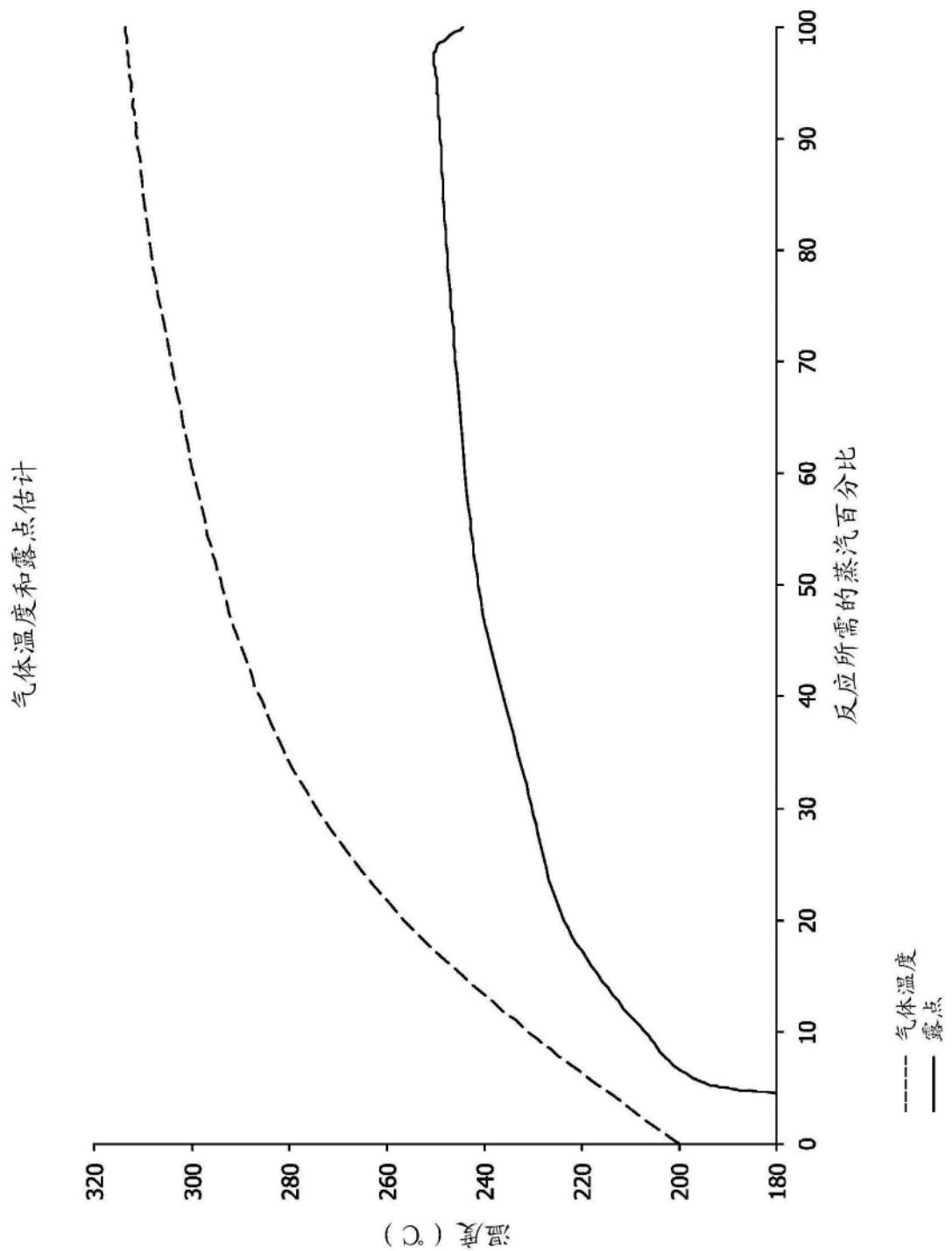


图4



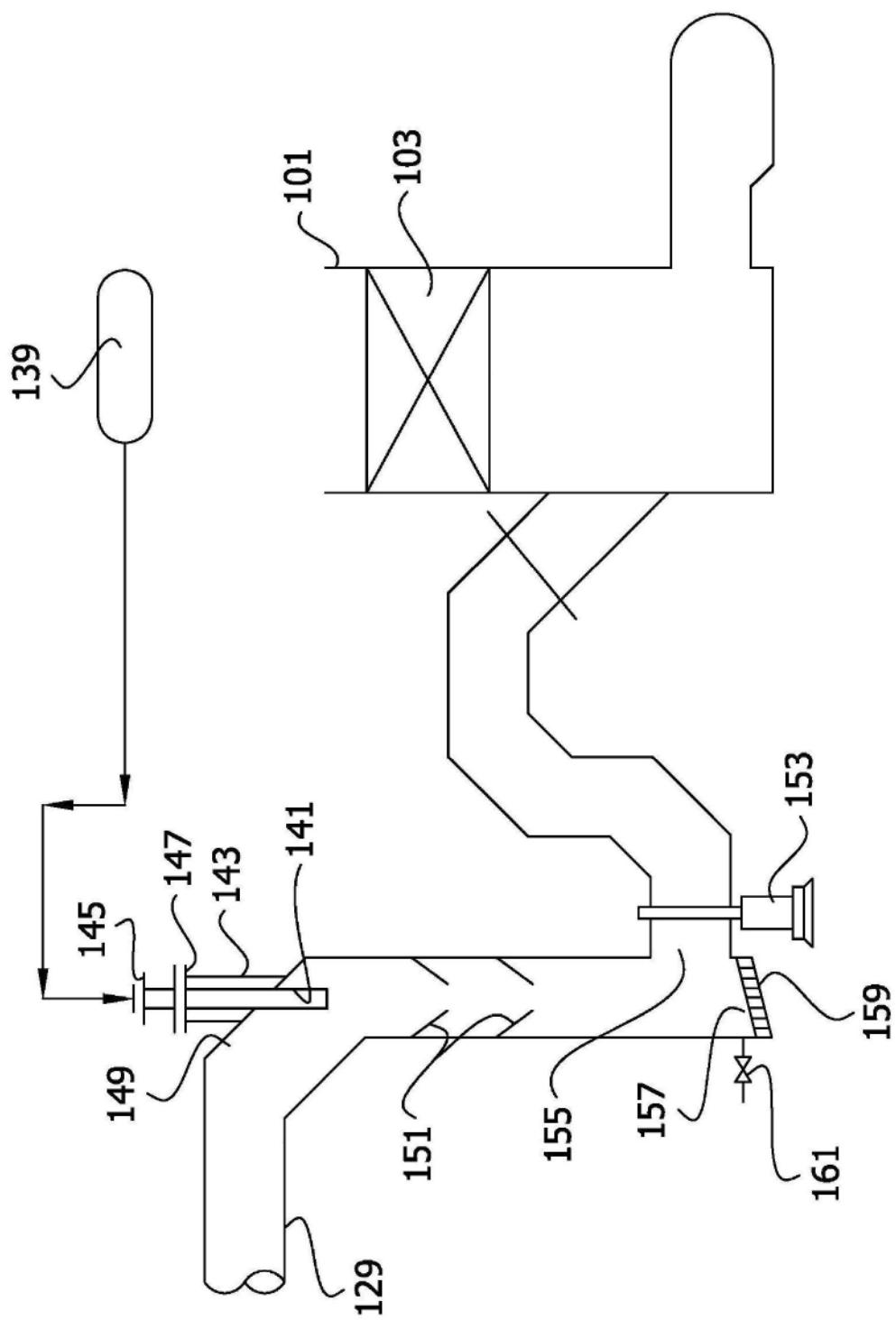


图6

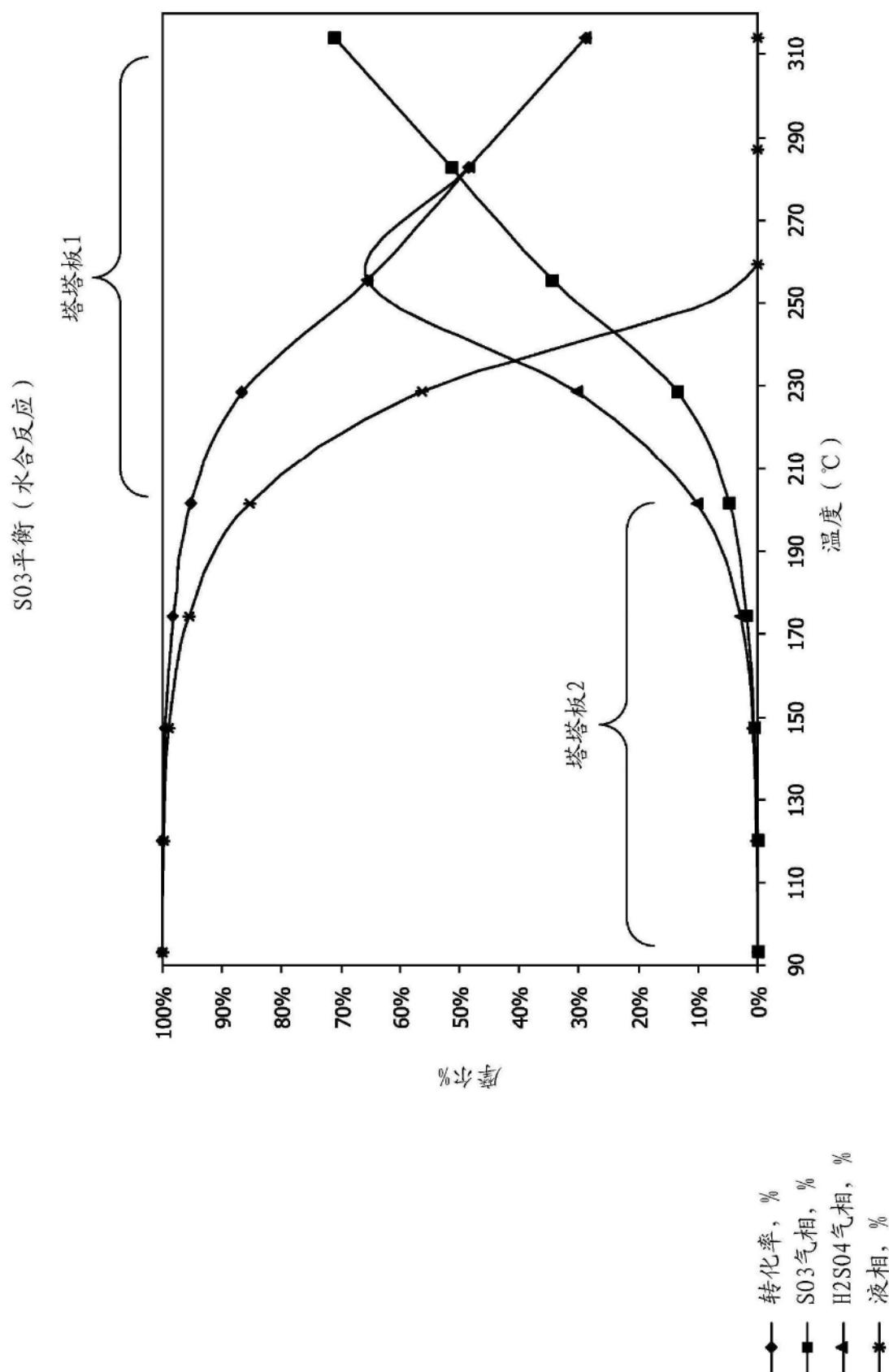


图7

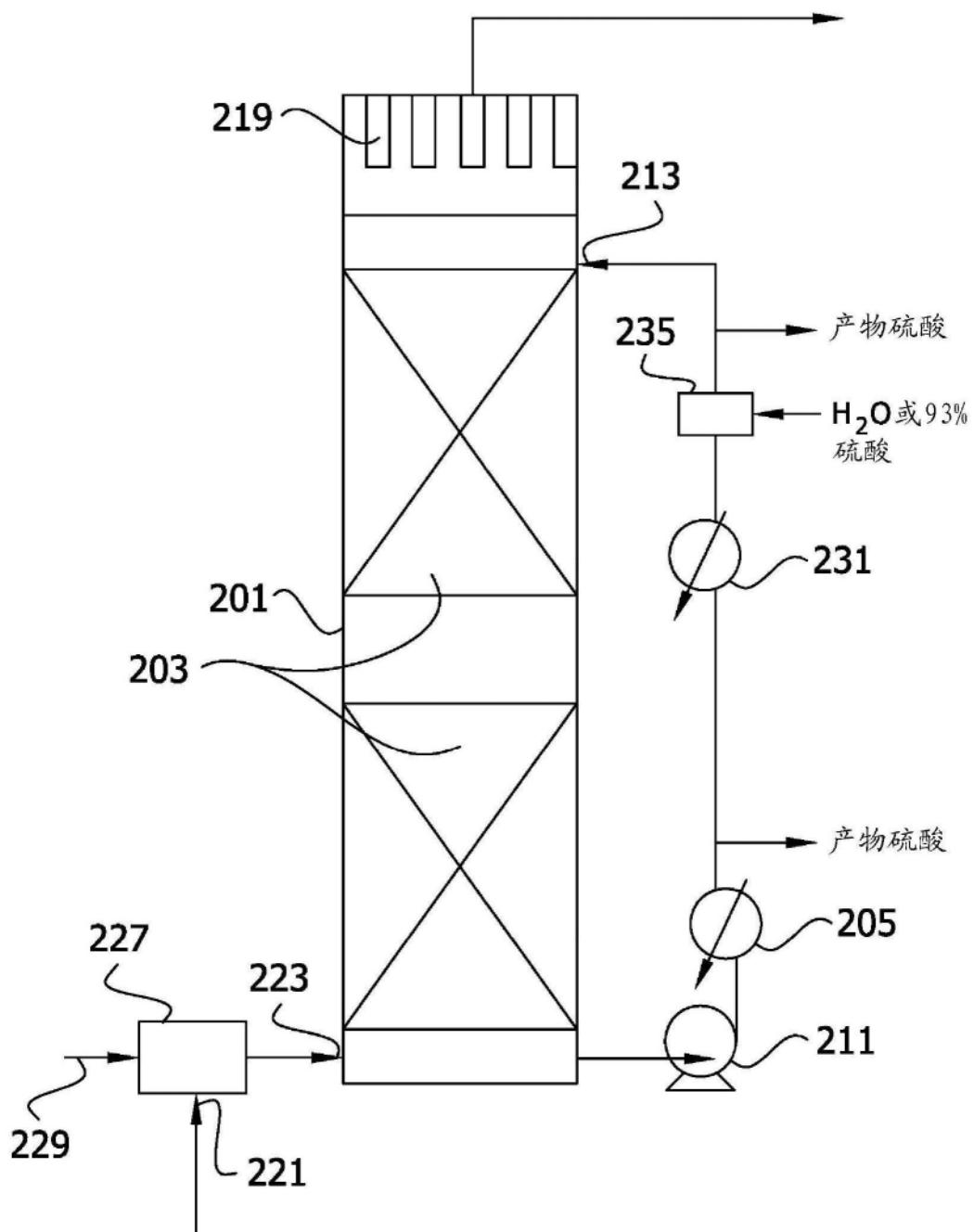


图8

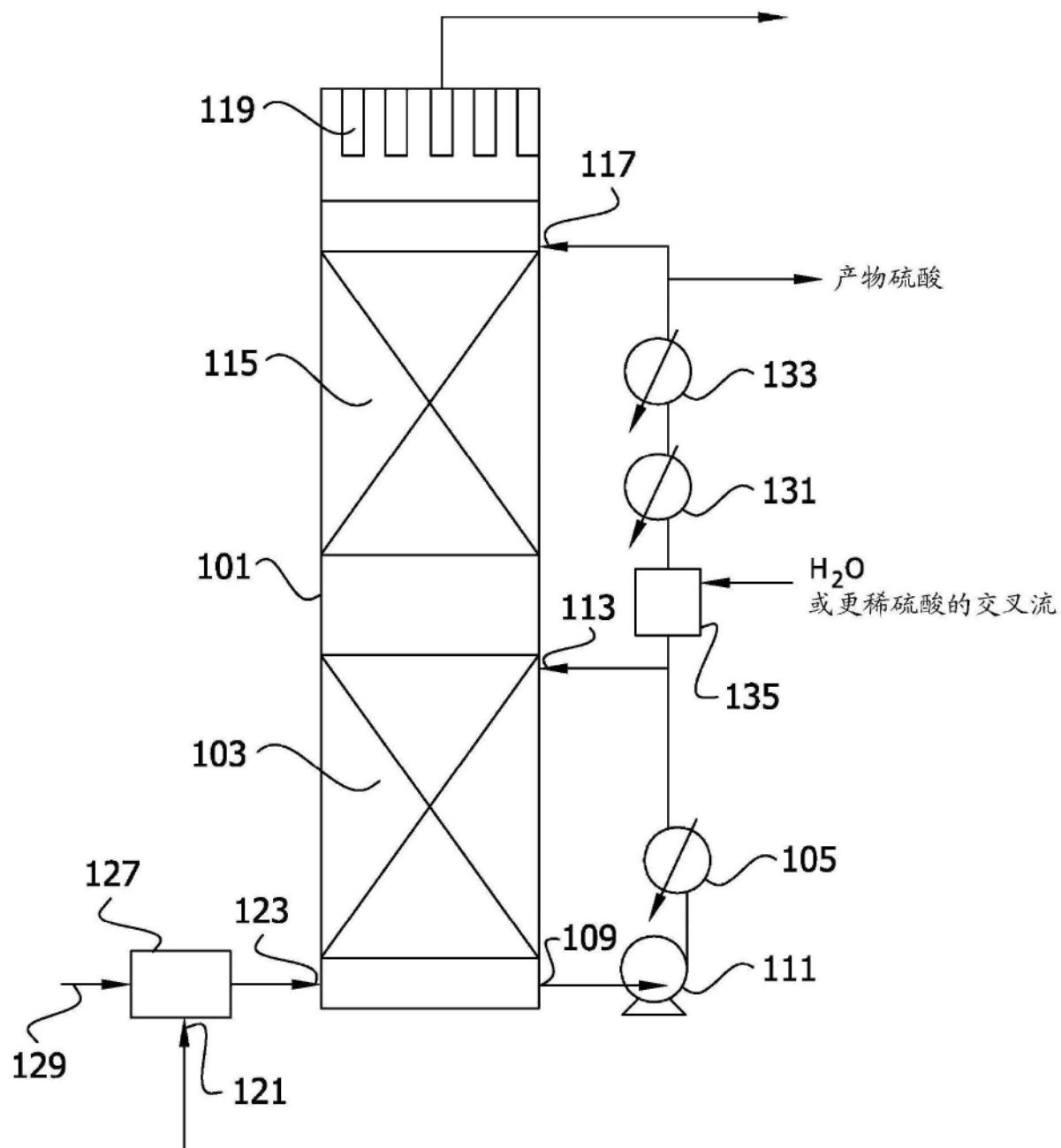


图9

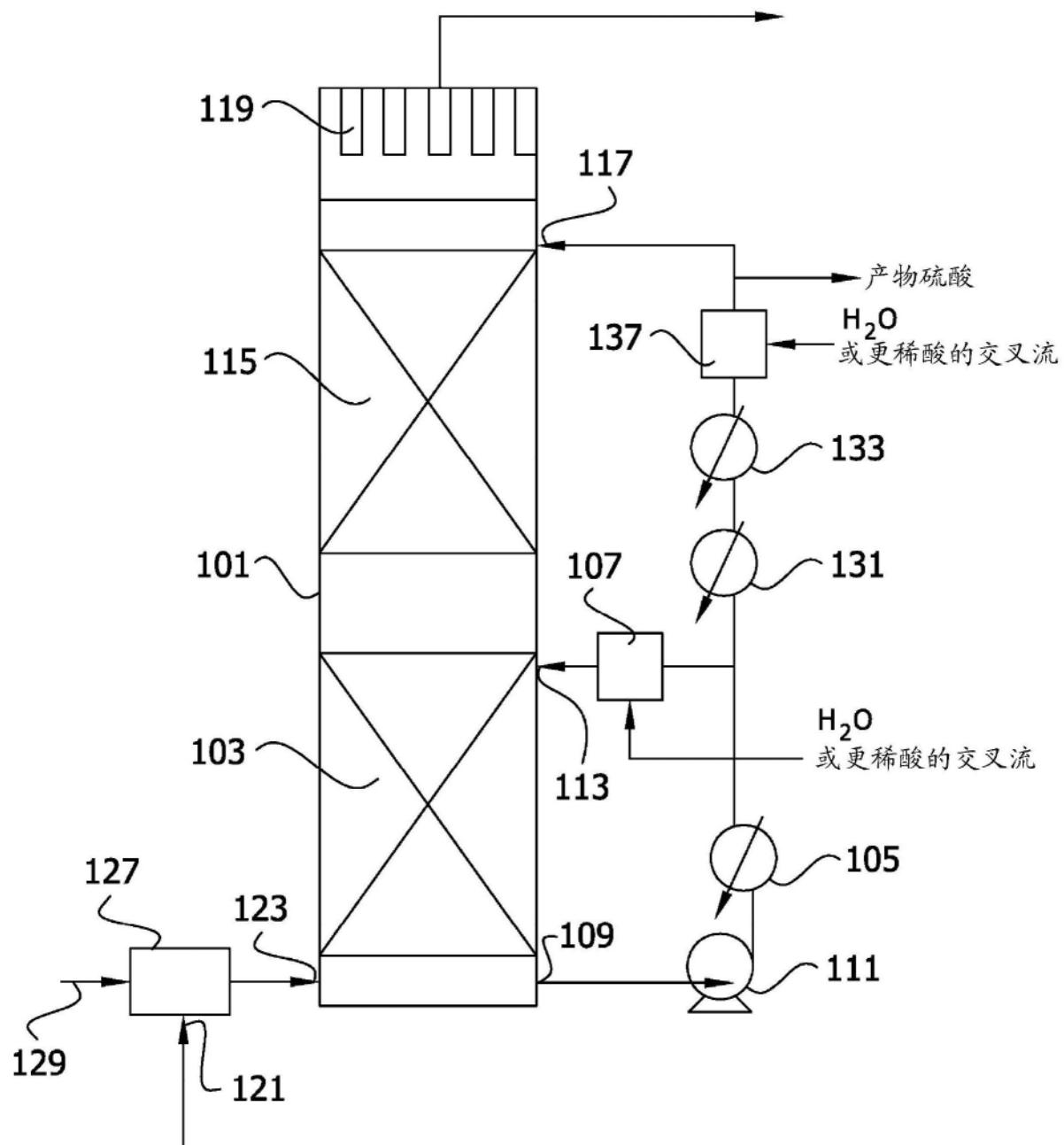


图10

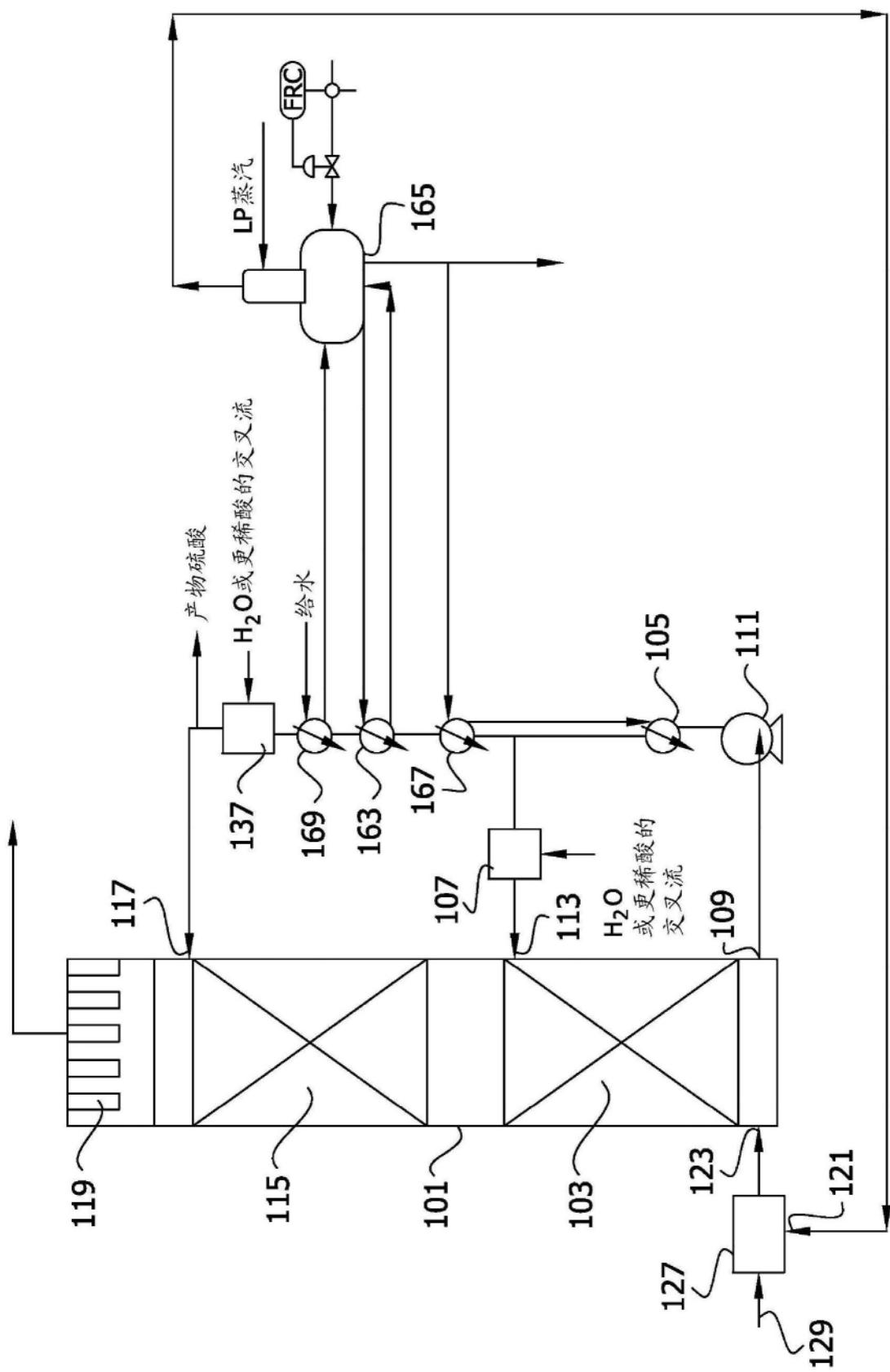


图11

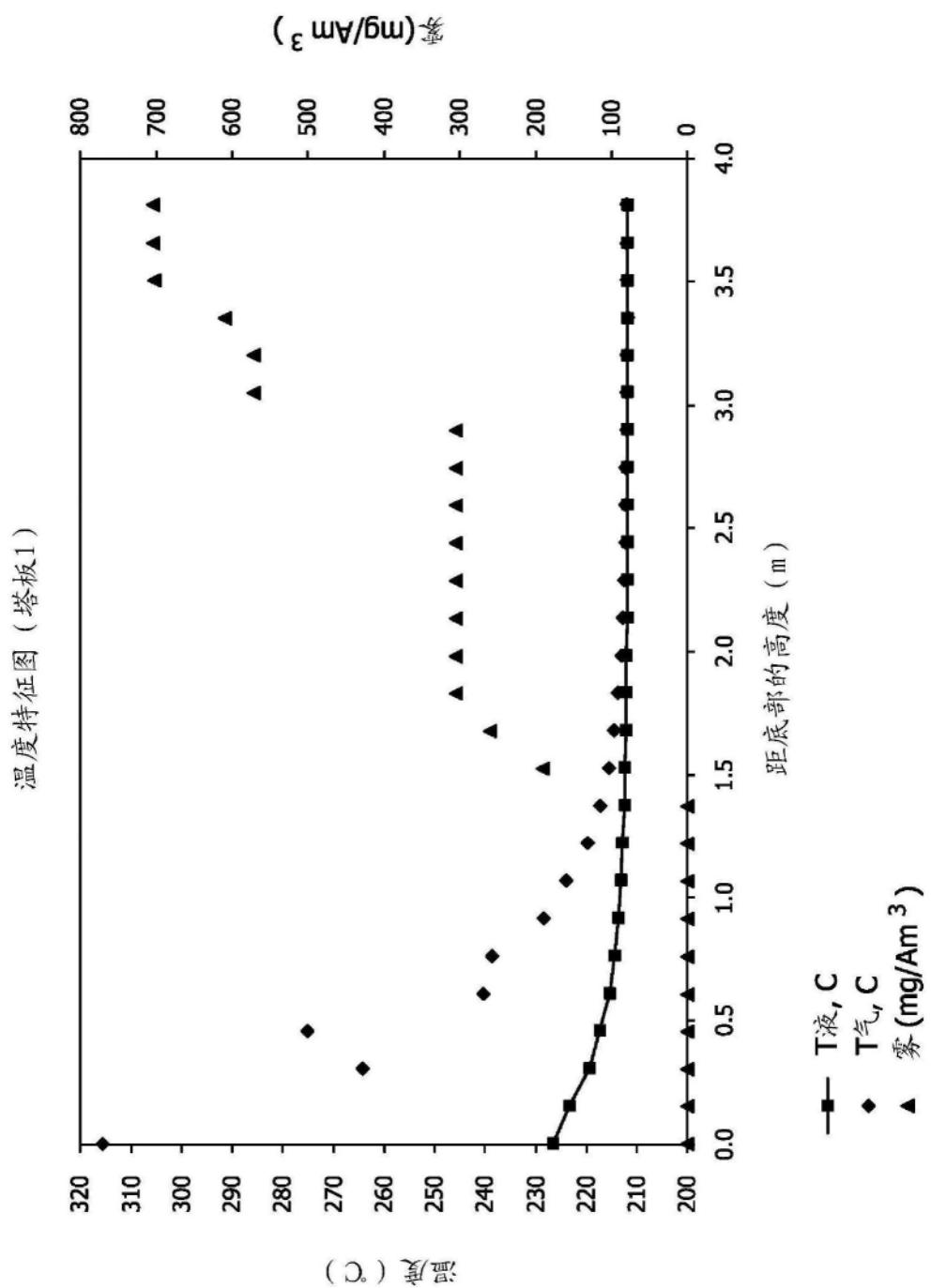
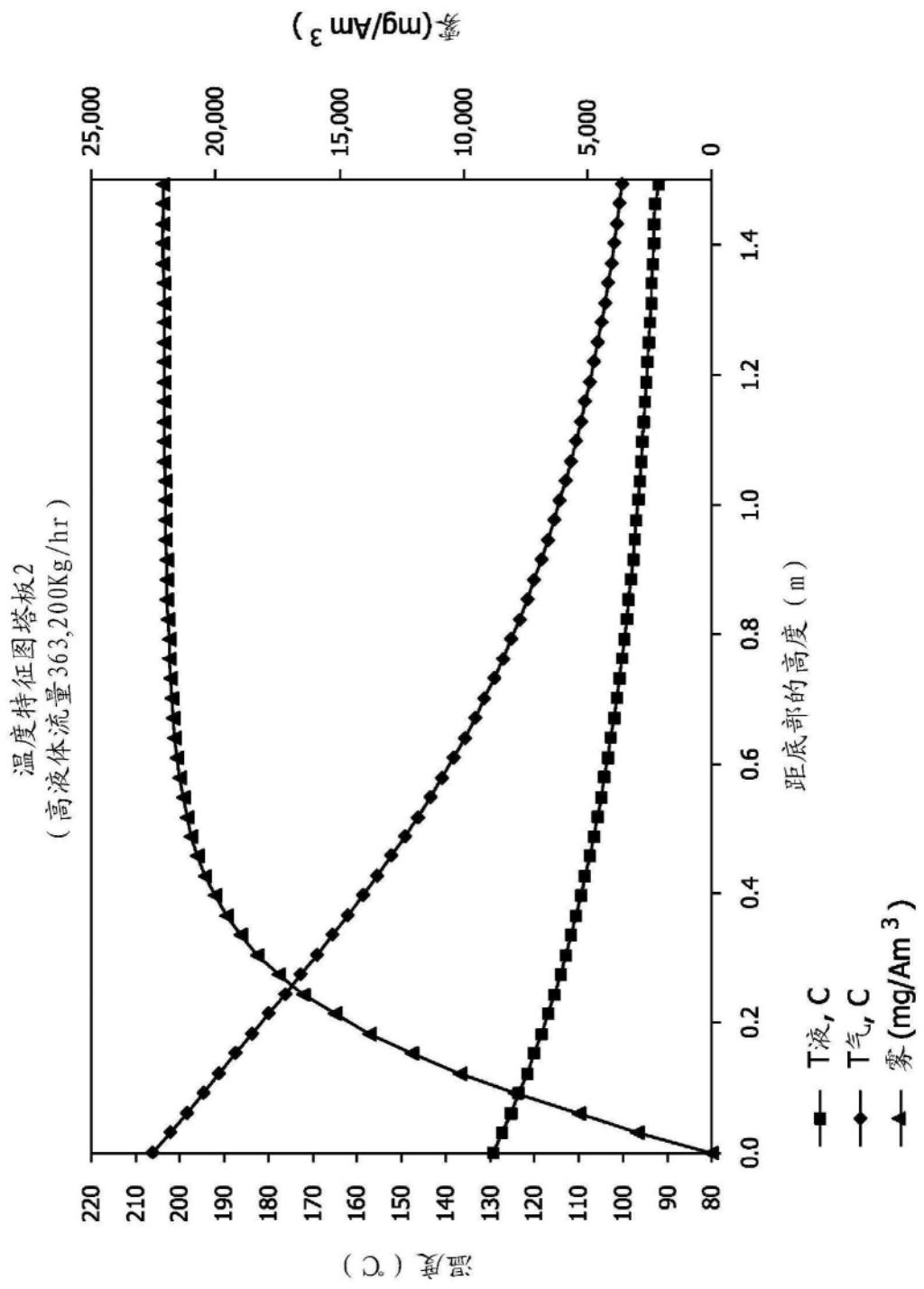


图12



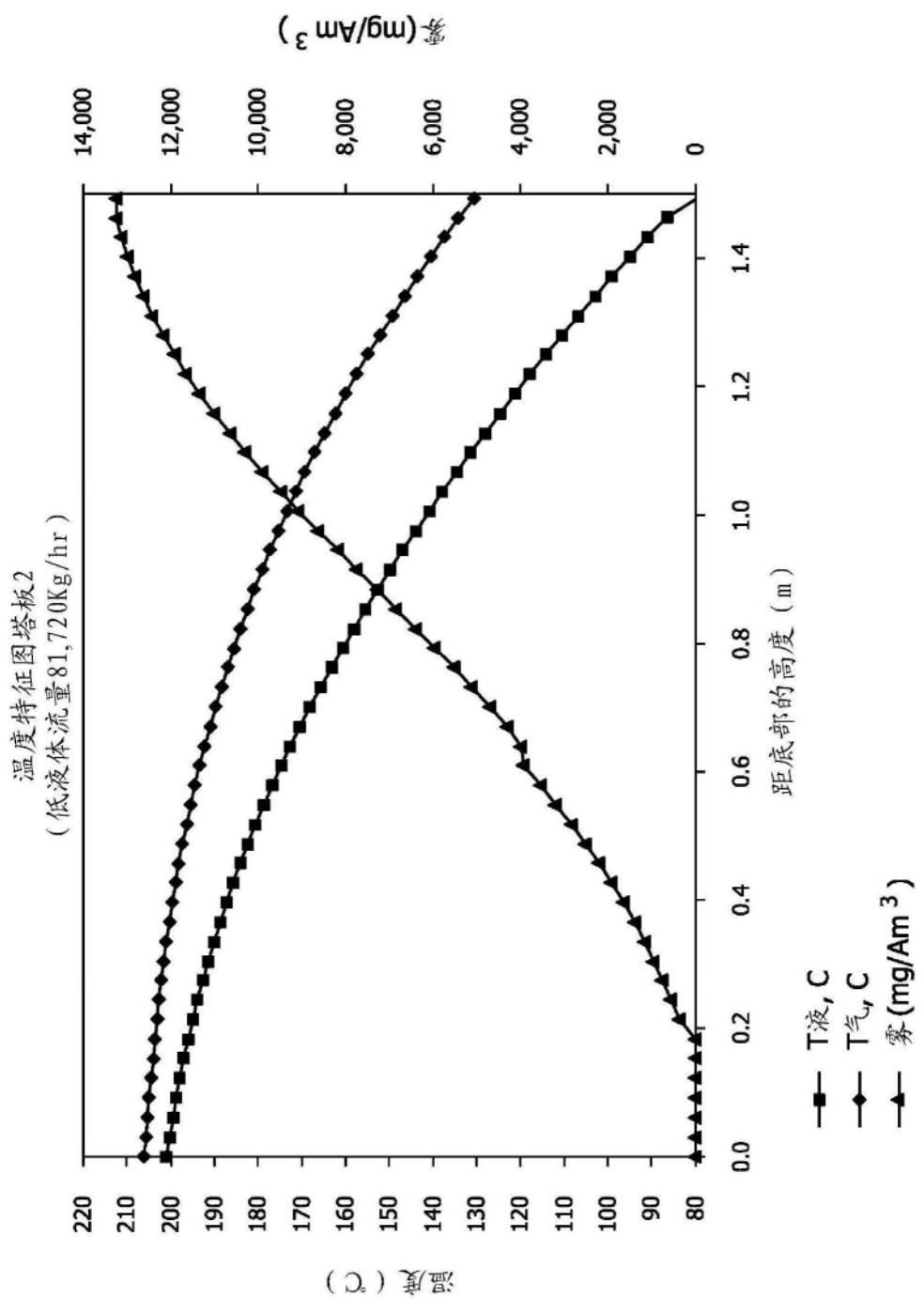
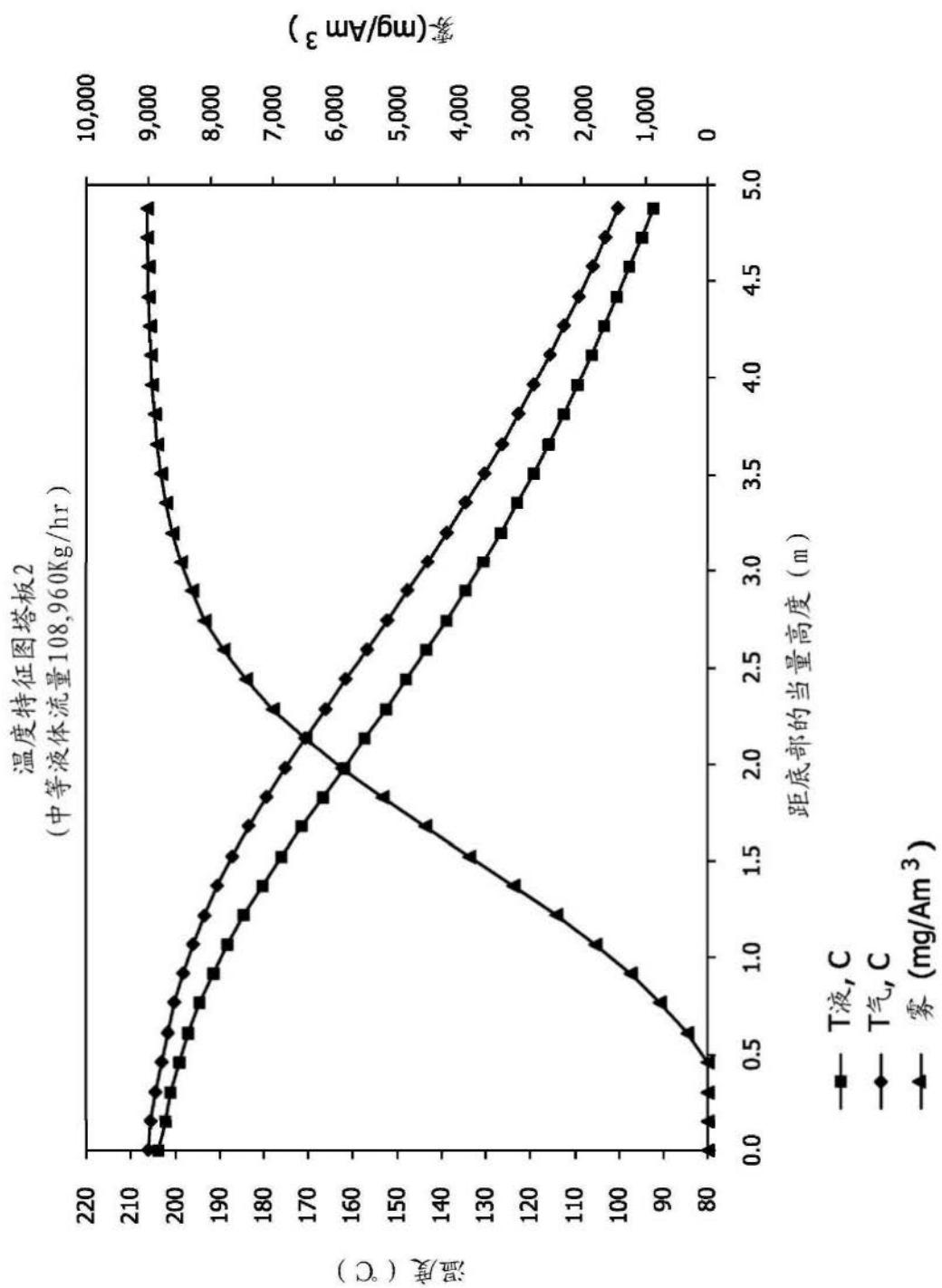
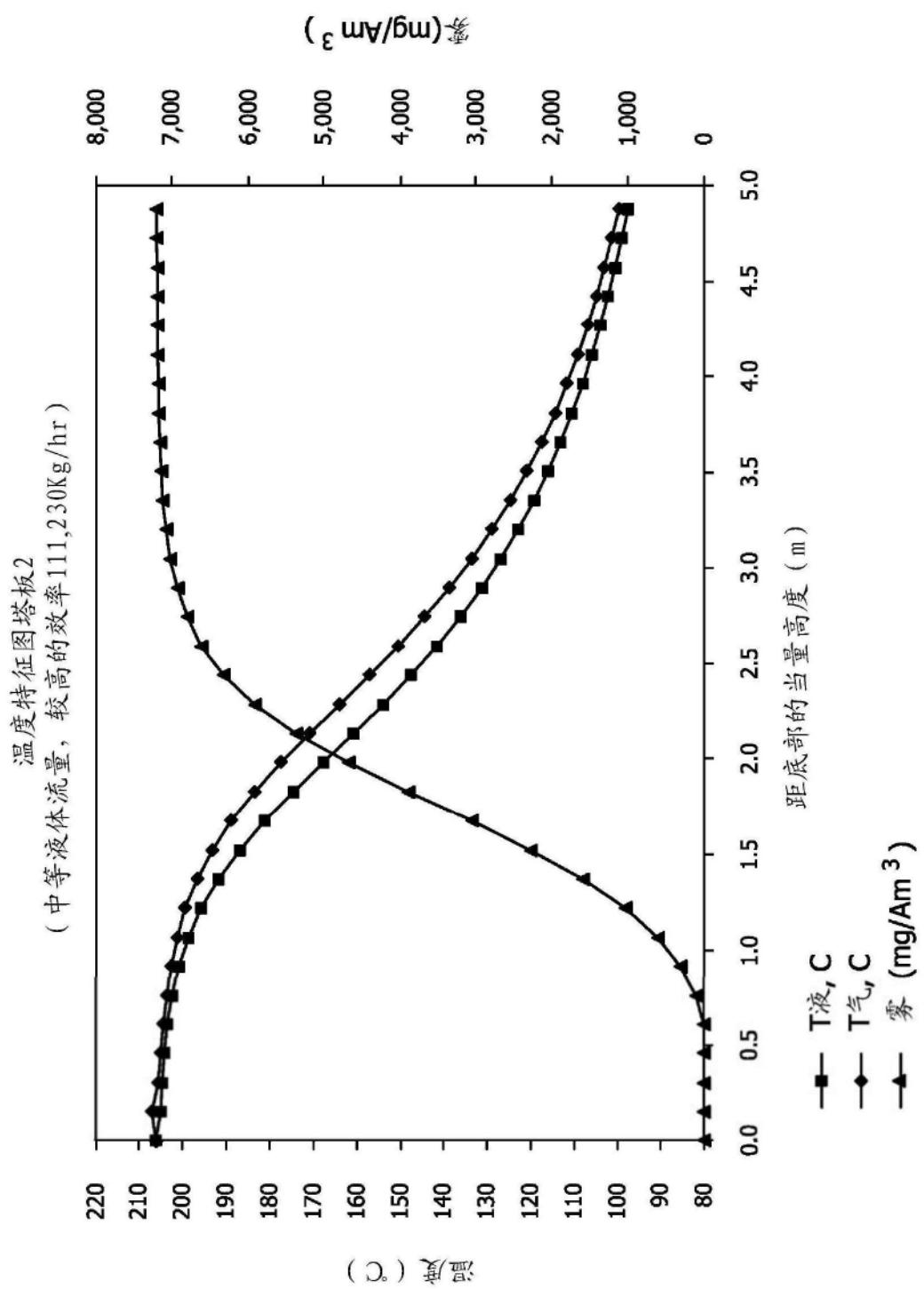


图14





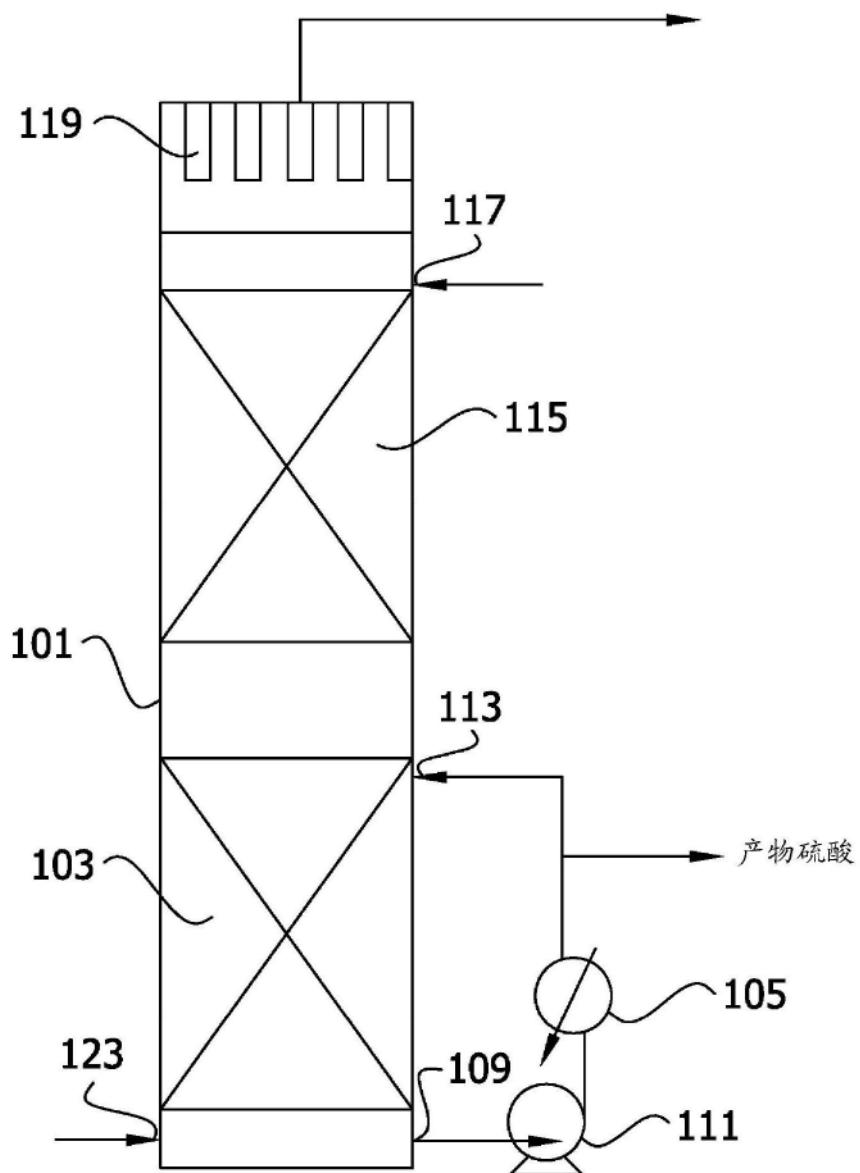


图17

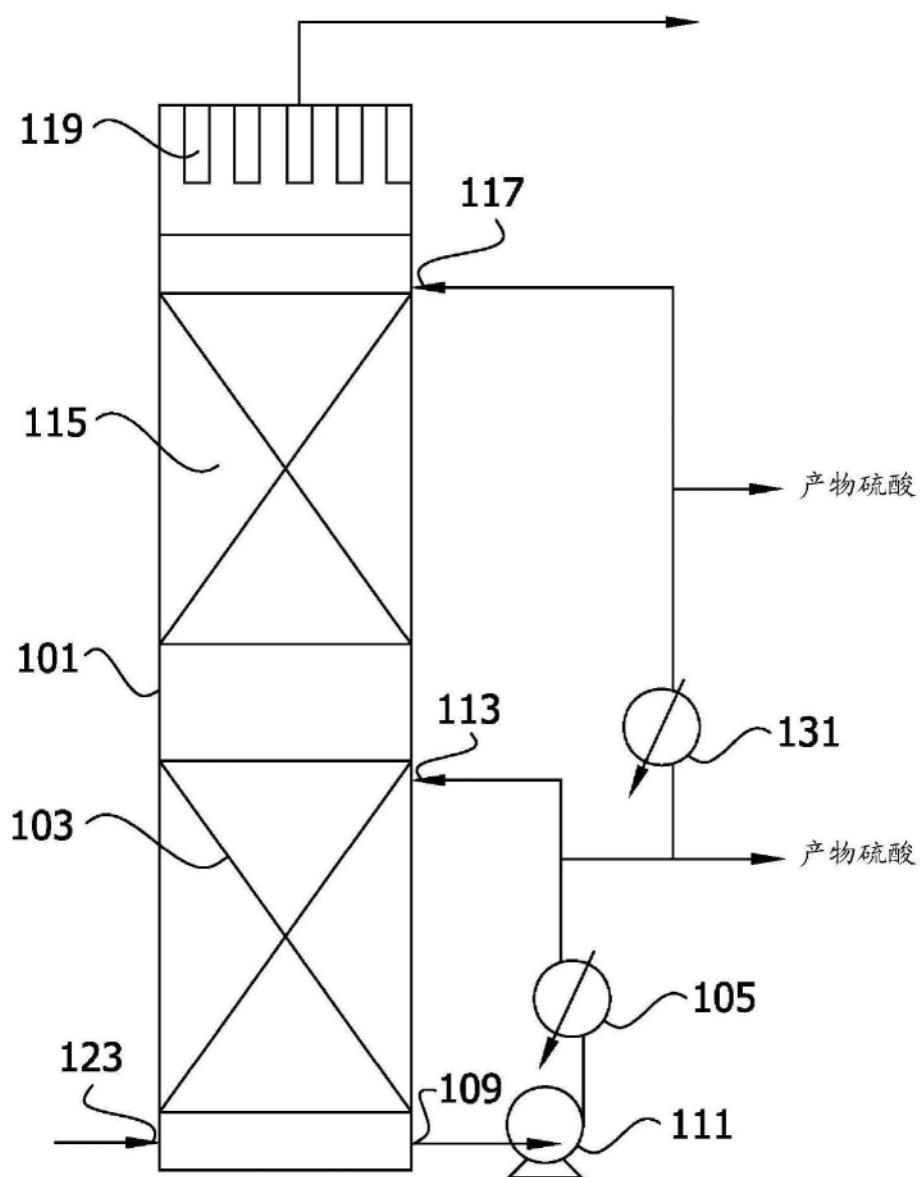


图18

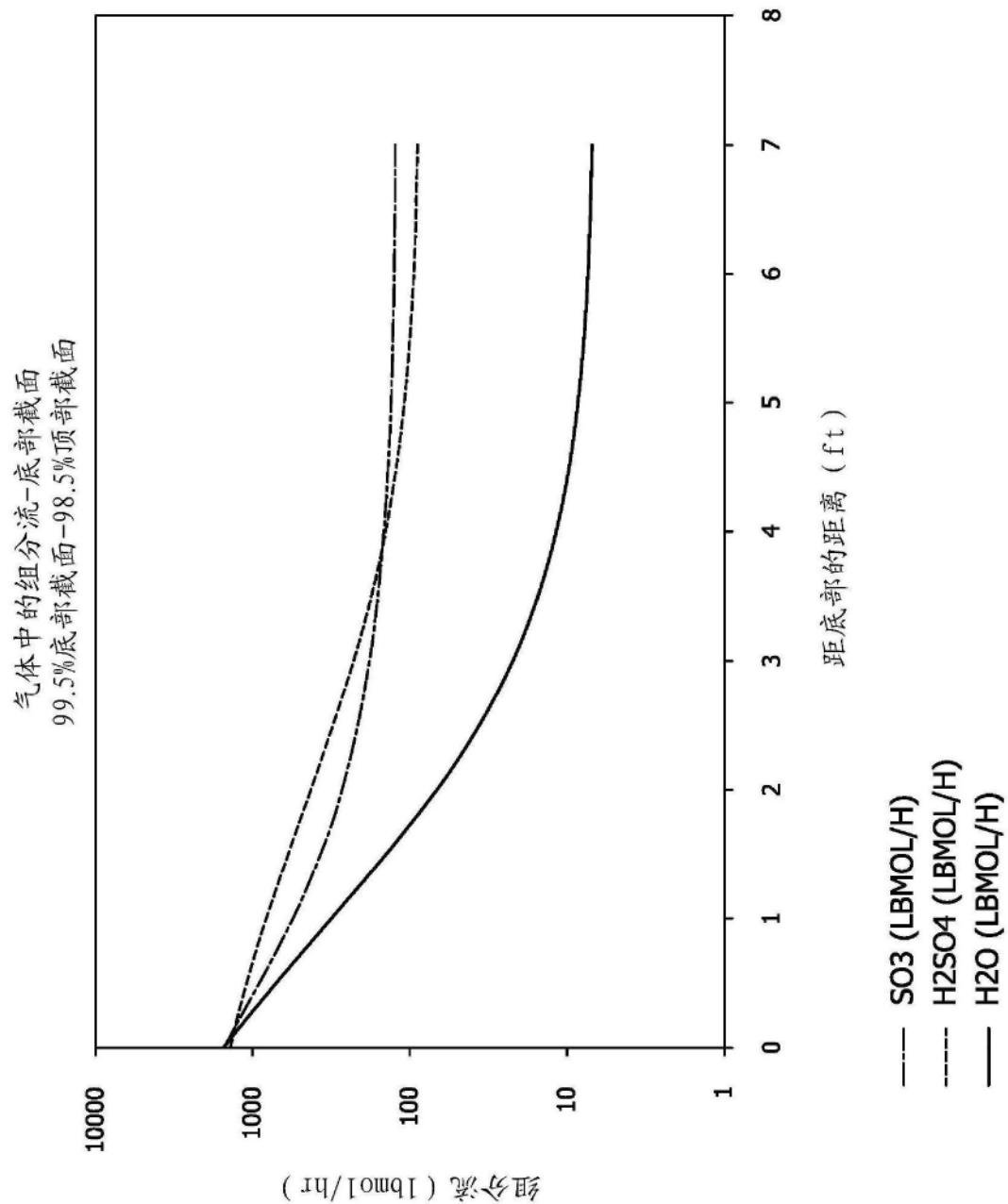


图19

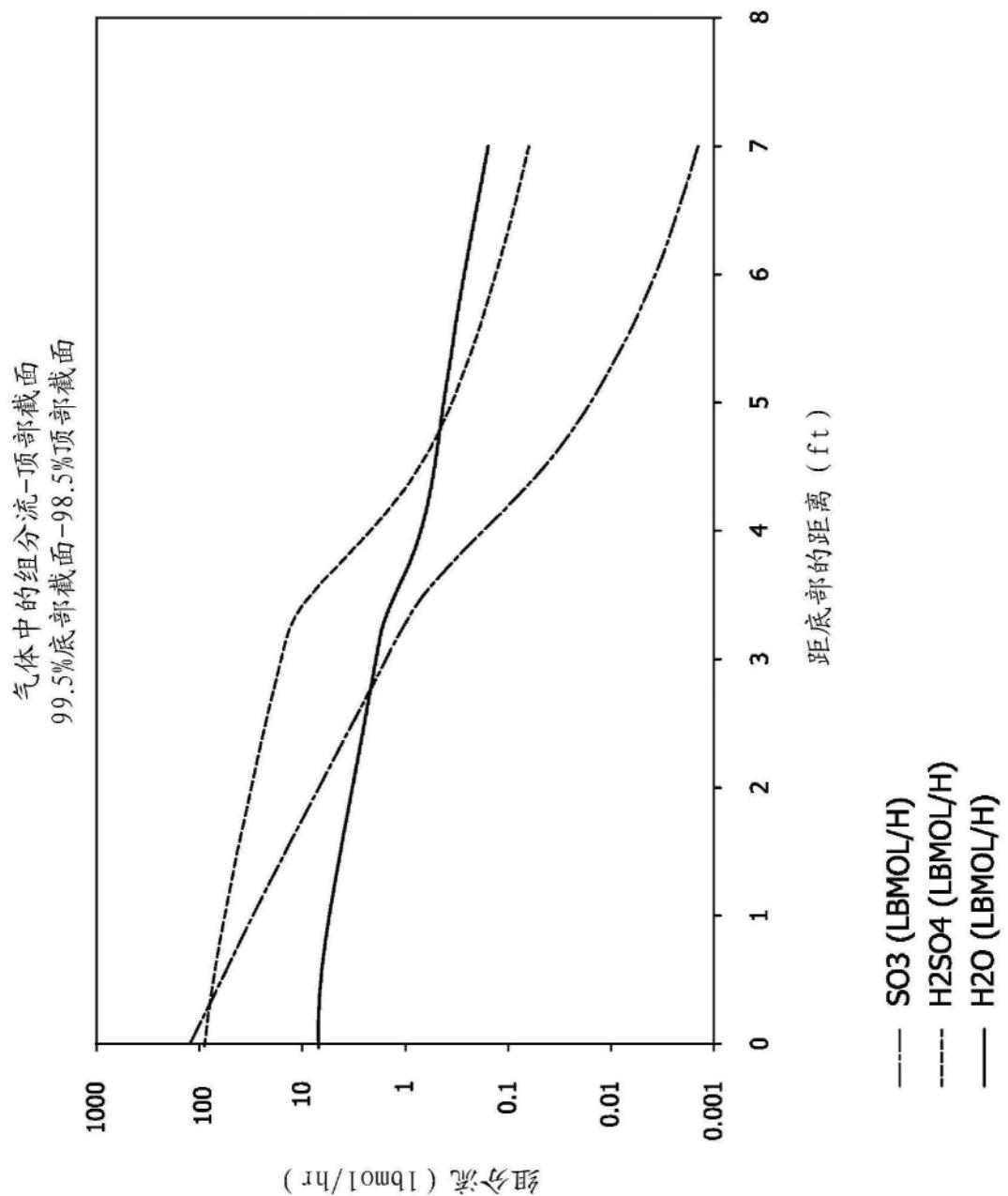


图20

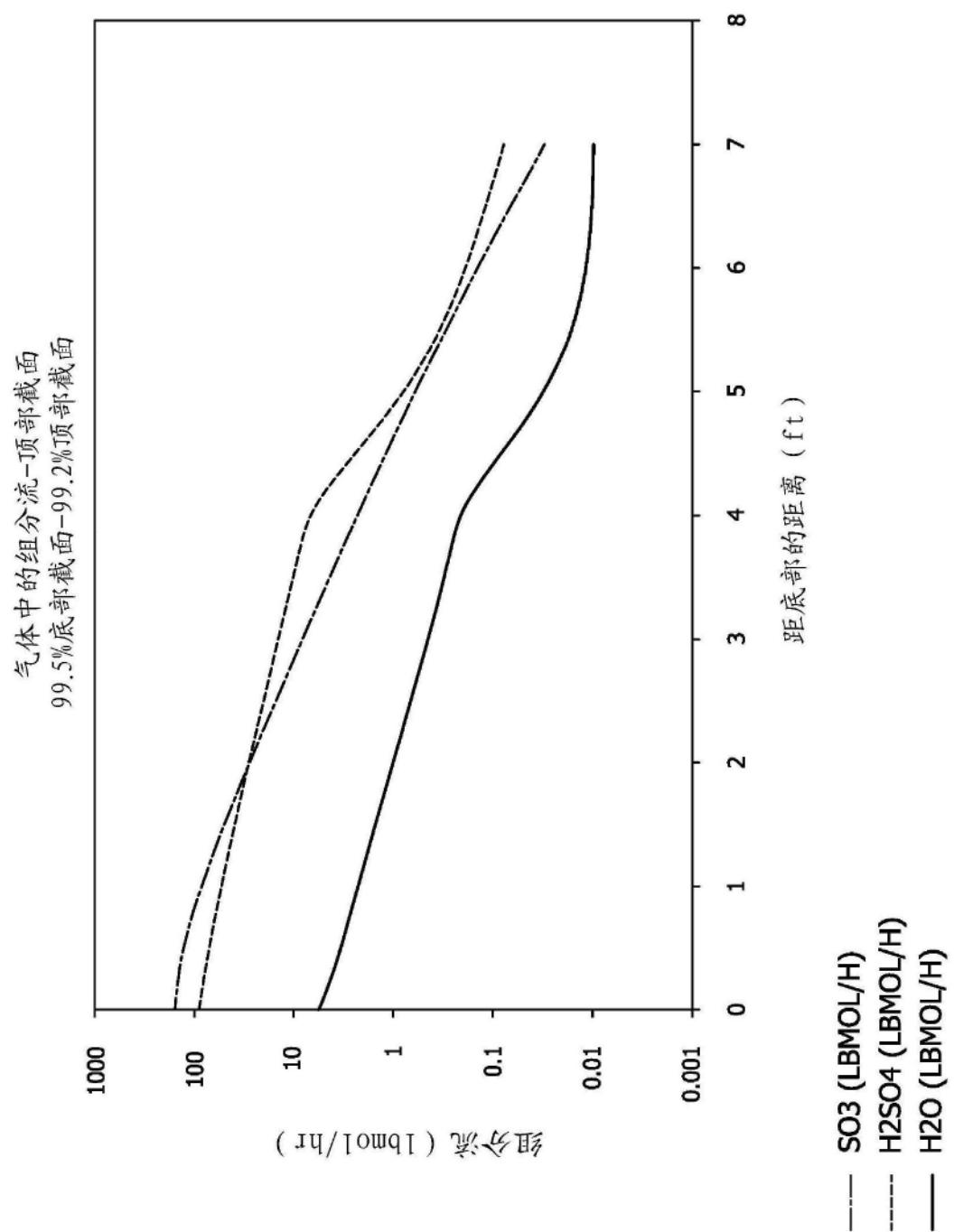


图21

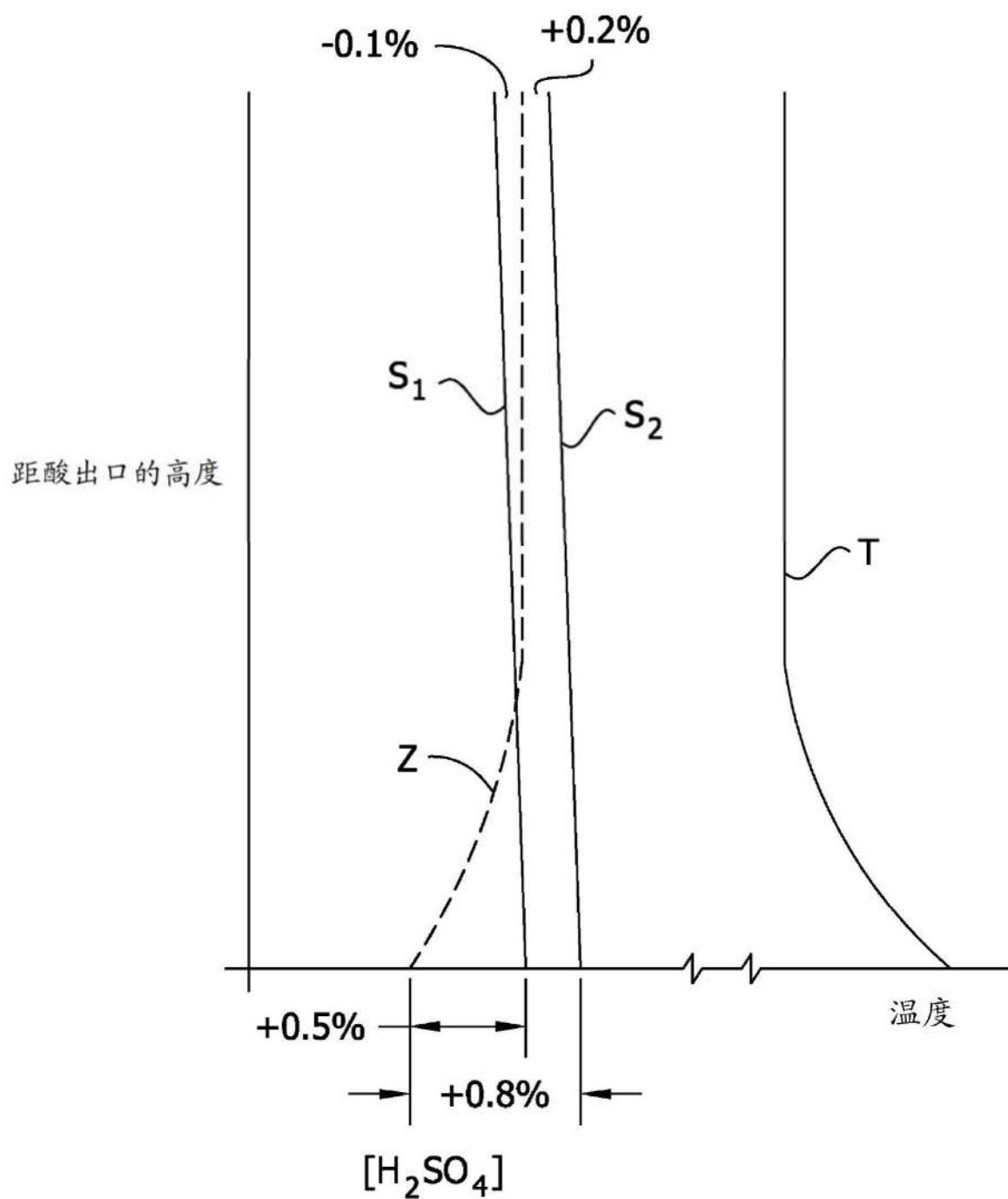


图22

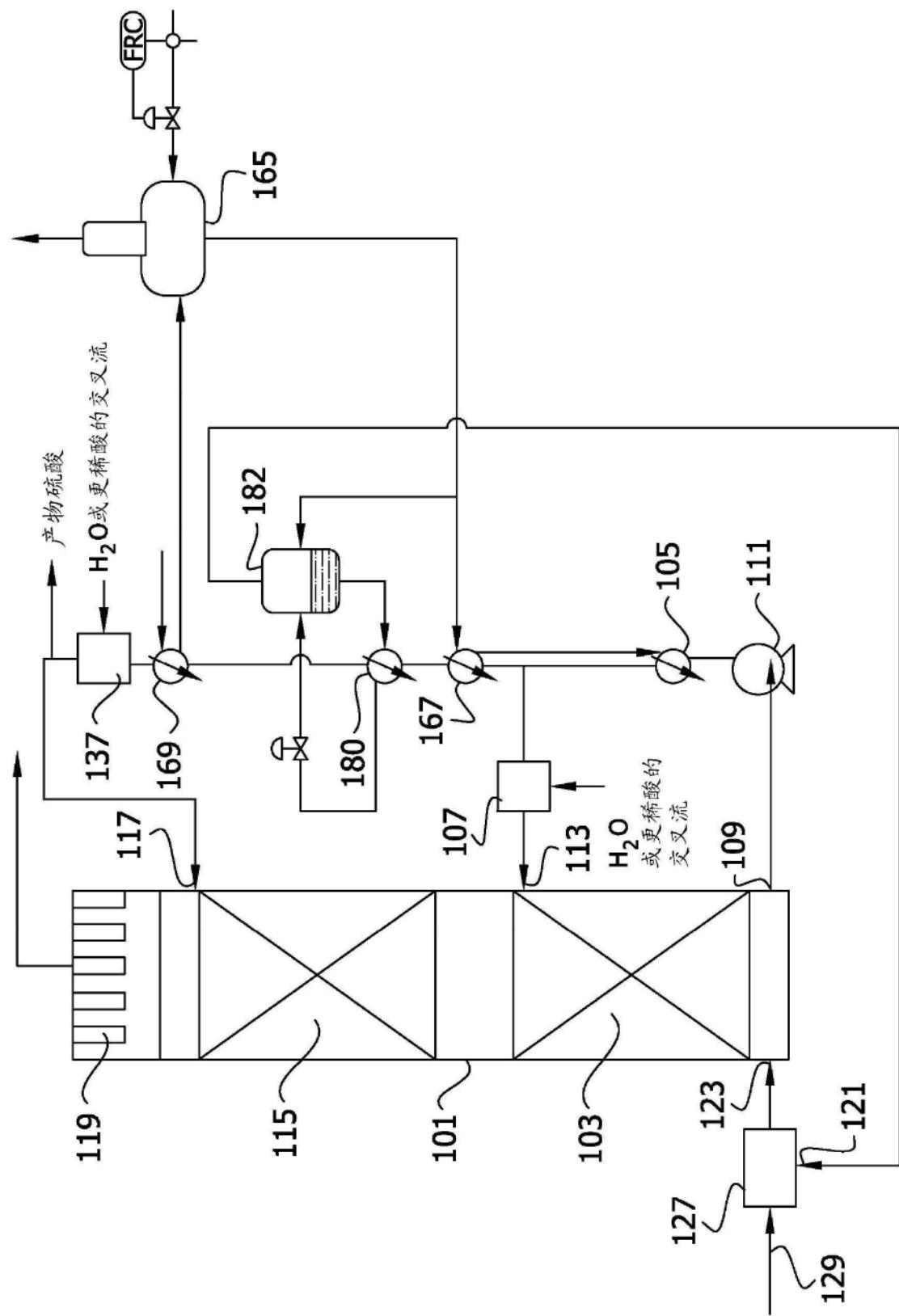


图23

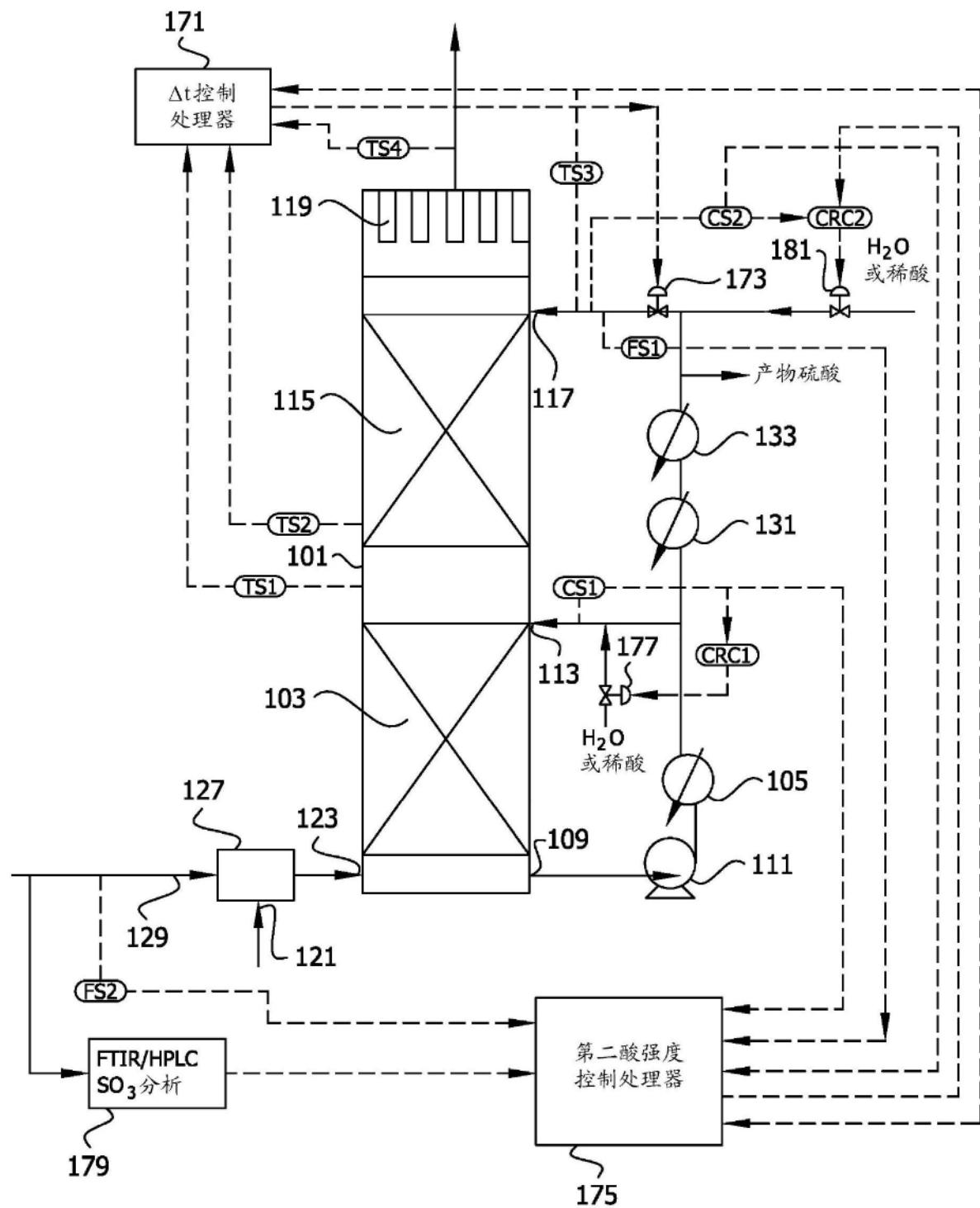


图24