



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118320548 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 12

(21) 申请号 202311735143.2

(22) 申请日 2018.05.21

(66) 本国优先权数据

201711081625.5 2017.11.07 CN

(62) 分案原申请数据

201810491397.7 2018.05.21

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72) 发明人 宋海涛 姜秋桥 王鹏 孙言

林伟 田辉平 张久顺 达志坚

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

专利代理师 郑特强

(51) Int. Cl.

B01D 47/06 (2006.01)

B01D 47/14 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/18 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/60 (2006.01)

B01D 53/58 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/68 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

C10G 11/02 (2006.01)

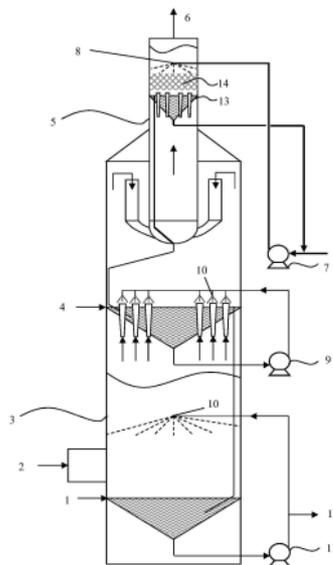
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

烟气洗涤方法和催化裂化方法

(57) 摘要

本公开涉及一种烟气洗涤方法和催化裂化方法。该烟气洗涤方法包括：将烟气引入烟气洗涤塔与含吸收剂的吸收液接触，并将与所述吸收液接触后的烟气在出塔前与清洁水接触。本公开提供的烟气洗涤方法简捷易行，可有效消除湿法洗涤塔烟气拖尾现象，解决蓝烟和烟羽下沉问题。



1. 一种烟气洗涤方法,其特征在于,该方法包括:将烟气引入烟气洗涤塔与含吸收剂的吸收液接触,并将与所述吸收液接触后的烟气在出塔前与清洁水接触。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述清洁水与烟气的比例为:0.001-0.5kg水/Nm³烟气。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述清洁水为选自新鲜水、中水和经过脱盐处理的废水中的至少一种;

优选地,所述清洁水的溶解性固体含量不高于由所述洗涤塔的烟气出口收集的烟气冷凝水的溶解性固体含量,优选地,所述清洁水的溶解性固体含量不高于0.01重量%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述烟气为选自FCC再生烟气、热电厂尾气、锅炉产生的废气、燃烧炉产生的废气和煅烧炉产生的废气中的至少一种;

所述烟气的温度为50-500°C,优选为100-300°C。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述烟气含有污染物,所述的污染物包括SO_x、NO_x、NH₃、CO、CO₂、Cl₂、HCl和固体粉尘中的至少一种;

优选地,所述烟气含有:浓度为20-10000mg/m³的SO_x,浓度为20-2000mg/m³的NO_x,以及浓度为10-1000mg/m³的固体粉尘;其中,所述浓度为标准状态下的浓度。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述洗涤塔内沿烟气流动方向依次设置有吸收液喷淋装置和清洁水喷淋装置,所述清洁水喷淋装置包括用于喷淋清洁水的清洁水喷嘴(8),以使得所述吸收液接触后的烟气在出塔前与清洁水接触;

所述清洁水的泵出口压力为0.1-10MPa,优选为0.1-1.0MPa。

7. 根据权利要求1或6所述的方法,其中,所述烟气洗涤塔包括洗涤塔塔体(3)和与所述洗涤塔塔体(3)流体连通的烟囱(5),所述清洁水喷嘴(8)位于所述烟囱(5)内。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述清洁水喷淋装置和吸收液喷淋装置之间还设置有清洁水储液罐(13),用于收集与烟气接触后的清洁水;

所收集的洗涤水可被送至所述清洁水喷淋装置以循环用于与所述烟气接触,和/或,所述洗涤水可以作为吸收液的补充水被送至所述吸收液喷淋装置。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述吸收液喷淋装置和清洁水喷淋装置的数量各自为一级或多级,沿烟气的流动方向,所述清洁水储液罐(13)位于第一级所述清洁水喷嘴(8)和最后一级所述吸收液喷淋装置之间。

10. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述清洁水喷嘴(8)的数量为1~12个;当所述清洁水喷嘴(8)的数量多于1个时,所述清洁水喷嘴(8)沿周向和/或径向等间隔地设置;

所述清洁水喷嘴(8)为选自螺旋喷嘴、扇形喷嘴和环形喷嘴中的至少一种。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,该方法还包括:令所述与吸收液接触后的烟气先经过气液接触强化组件(14),再与所述清洁水接触,所述气液接触强化组件(14)为填料和/或塔板。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述吸收液的pH值为5-10,优选为6-8;

所述吸收剂为碱金属的可溶性氢氧化物和碱金属的可溶性盐中的至少一种;优选地,所述吸收剂为选自碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸氢钾和氢氧化钾中的至少一种。

13. 一种催化裂化方法,其特征在于,该方法包括:将烃油与催化剂接触进行催化裂化

反应,对反应后的催化剂进行再生,然后将所述再生产生的烟气按照权利要求1-12中任意一项所述的方法进行洗涤;

所述催化剂含有0.1-10重量%的硫转移剂,优选含有1-5重量%的硫转移剂,所述硫转移剂用于在所述再生条件下降低烟气中的SO_x浓度。

14.根据权利要求13所述的方法,其中,该方法还包括:先将所述烟气进行余热回收,然后再进行所述洗涤的步骤。

烟气洗涤方法和催化裂化方法

[0001] 本申请是申请日为2018年05月21日、申请号为201810491397.7、发明名称为“烟气洗涤方法和催化裂化方法”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开涉及一种烟气洗涤方法和催化裂化方法。

背景技术

[0003] 工业生产过程中,尤其是在一些含有热处理步骤(干燥、焙烧、燃烧等)的生产过程中,会产生含有污染物的尾气或烟气等废气。例如,在催化裂化(FCC)过程中,原料中的部分硫、氮化合物在提升管反应过程中进入焦炭沉积于待生催化剂上,待生剂进入再生器烧焦再生时,这些焦炭中的硫、氮化合物氧化生成 SO_x 、 NO_x 等烟气污染物。再如,催化剂生产等无机化工过程中,原材料中含有的硫酸盐、硝酸盐、氯盐等加热分解时会产生含有 SO_x 、 NO_x 、 Cl_2 、 HCl 等污染物和有害气体的尾气。这些含污染物和有害气体的烟气和尾气需经过净化处理后才能达标排放。

[0004] 以湿法洗涤塔为核心设备的湿法洗涤技术已被广泛用于发电、石油化工、无机化工等工业过程的烟气和尾气净化处理。虽然工艺流程和结构有一定差别,但其基本原理都是通过气液接触将气相中的污染物吸收到液相中,达到净化烟气或尾气的目的。美国专利US20070189949A1公开了一种用于催化裂化再生烟气处理的湿法洗涤系统,通过将碱性洗涤液与烟气进行喷淋接触,可以实现高效脱除 SO_2 的同时捕集粉尘的效果。

[0005] 但在工业运行中也逐步发现湿法洗涤过程存在一些问题;例如易产生烟气拖尾和蓝色烟羽下沉等问题,对厂区及周边生产和生活环境造成严重影响。

发明内容

[0006] 本公开的目的是提供一种烟气洗涤方法和催化裂化方法,以解决现有和新建湿法洗涤系统的烟气拖尾和下沉问题,减少对厂区及周边生产和生活环境的不利影响。

[0007] 为了实现上述目的,本公开第一方面:提供一种烟气洗涤方法,该方法包括:将烟气引入烟气洗涤塔与含吸收剂的吸收液接触,并将与所述吸收液接触后的烟气在出塔前与清洁水接触。

[0008] 可选地,所述清洁水与烟气的比例为:0.001-0.5kg水/ Nm^3 烟气。

[0009] 可选地,所述清洁水为选自新鲜水、中水和经过脱盐处理的废水中的至少一种;

[0010] 优选地,所述清洁水的溶解性固体含量不高于由所述洗涤塔的烟气出口收集的烟气冷凝水的溶解性固体含量,优选地,所述清洁水的溶解性固体含量不高于0.01重量%。

[0011] 可选地,所述烟气为选自FCC再生烟气、热电厂尾气、锅炉产生的废气、燃烧炉产生的废气和煅烧炉产生的废气中的至少一种;

[0012] 所述烟气的温度为50-500°C,优选为100-300°C。

[0013] 可选地,所述烟气含有污染物,所述的污染物包括 SO_x 、 NO_x 、 NH_3 、 CO 、 CO_2 、 Cl_2 、 HCl 和

固体粉尘中的至少一种；

[0014] 优选地,所述烟气含有:浓度为20-10000mg/m³的SO_x,浓度为20-2000mg/m³的NO_x,以及浓度为10-1000mg/m³的固体粉尘;其中,所述浓度为标准状态下的浓度。

[0015] 可选地,所述洗涤塔内沿烟气流动方向依次设置有吸收液喷淋装置和清洁水喷淋装置,所述清洁水喷淋装置包括用于喷淋清洁水的清洁水喷嘴,以使得所述吸收液接触后的烟气在出塔前与清洁水接触;

[0016] 所述清洁水的泵出口压力为0.1-10MPa,优选为0.1-1.0MPa。

[0017] 可选地,所述烟气洗涤塔包括洗涤塔塔体和与所述洗涤塔塔体流体连通的烟囱,所述清洁水喷嘴位于所述烟囱内。

[0018] 可选地,所述清洁水喷淋装置和吸收液喷淋装置之间还设置有清洁水储液罐,用于收集与烟气接触后的清洁水;

[0019] 所收集的洗涤水可被送至所述清洁水喷淋装置以循环用于与所述烟气接触,和/或,所述洗涤水可以作为吸收液的补充水被送至所述吸收液喷淋装置。

[0020] 可选地,所述吸收液喷淋装置和清洁水喷淋装置的数量各自为一级或多级,沿烟气的流动方向,所述清洁水储液罐位于第一级所述清洁水喷嘴和最后一级所述吸收液喷淋装置之间。

[0021] 可选地,所述清洁水喷嘴的数量为1~12个;当所述清洁水喷嘴的数量多于1个时,所述清洁水喷嘴沿周向和/或径向等间隔地设置;

[0022] 所述清洁水喷嘴为选自螺旋喷嘴、扇形喷嘴和环形喷嘴中的至少一种。

[0023] 可选地,该方法还包括:令所述与吸收液接触后的烟气先经过气液接触强化组件(14),再与所述清洁水接触,所述气液接触强化组件为填料和/或塔板。

[0024] 可选地,所述吸收液的pH值为5-10,优选为6-8;

[0025] 所述吸收剂为碱金属的可溶性氢氧化物和碱金属的可溶性盐中的至少一种;优选地,所述吸收剂为选自碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸氢钾和氢氧化钾中的至少一种。

[0026] 本公开第二方面:提供一种催化裂化方法,该方法包括:将烃油与催化剂接触进行催化裂化反应,对反应后的催化剂进行再生,然后将所述再生产生的烟气按照本公开第一方面所述的方法进行洗涤;

[0027] 所述催化剂含有0.1-10重量%的硫转移剂,优选含有1-5重量%的硫转移剂,所述硫转移剂用于在所述再生条件下降低烟气中的SO_x浓度。

[0028] 可选地,该方法还包括:先将所述烟气进行余热回收,然后再进行所述洗涤的步骤。

[0029] 通过上述技术方案,本公开提供的烟气洗涤方法简捷易行,通过令烟气在出塔前与清洁水接触,烟气拖尾长度减少或消失,蓝烟消除,无烟羽下沉现象。本公开的方法可在对现有洗涤塔进行简单改造或几乎不改造的情况下实施,不影响洗涤塔和上游装置的操作弹性,同时还有助于减缓设备腐蚀。本公开的方法成本低,可用于各种工业过程的烟气或尾气处理,包括发电、石油化工、无机化工等。

[0030] 另外,本公开提供的催化裂化方法,通过在催化剂中加入硫转移剂,可以预脱除烟气中的SO_x,降低烟气洗涤塔的操作负荷和吸收液消耗,与本公开提供的烟气洗涤方法结

合,更有利于解决烟气拖尾和烟羽下沉的问题。

[0031] 本公开的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0032] 附图是用来提供对本公开的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本公开,但并不构成对本公开的限制。在附图中:

[0033] 图1是实施例1所采用的烟气洗涤塔的结构示意图;

[0034] 图2是实施例1所采用的烟气洗涤塔中清洁水喷嘴的排布方式的示意图;

[0035] 其中,图中的箭头方向是指流体的运动方向。

[0036] 附图标记说明

- [0037] 1 吸收剂溶液和水补充管线
- [0038] 2 烟气入口
- [0039] 3 洗涤塔塔体
- [0040] 4 吸收剂溶液和水补充管线
- [0041] 5 烟囱
- [0042] 6 烟气出口
- [0043] 7 清洁水供应泵
- [0044] 8 清洁水喷嘴
- [0045] 9 吸收液循环泵
- [0046] 10 吸收液喷嘴
- [0047] 11 吸收液循环泵
- [0048] 12 外排废水管线
- [0049] 13 清洁水储液罐
- [0050] 14 气液接触强化组件

具体实施方式

[0051] 以下结合附图对本公开的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本公开,并不用于限制本公开。

[0052] 在本公开中,在未作相反说明的情况下,使用的方位词如“上、下”通常是指系统实际工作时的上和下,“内、外”是针对结构的本身轮廓而言的。

[0053] 本公开第一方面:提供一种烟气洗涤方法,该方法包括:将烟气引入烟气洗涤塔与含吸收剂的吸收液接触,并将与所述吸收液接触后的烟气在出塔前与清洁水接触。

[0054] 本公开提供的烟气洗涤方法简捷易行,通过令烟气在出塔前与清洁水接触,可有效消除湿法洗涤塔烟气拖尾现象,解决蓝烟和烟羽下沉问题。

[0055] 根据本公开,新鲜清洁水(指未与烟气接触过的清洁水)的补充量与烟气的比例通常不超过 $0.15\text{kg}/\text{Nm}^3$,优选 $0.001-0.05\text{kg}/\text{Nm}^3$ 。在本公开的优选实施方式中,清洁水可以收集后循环利用,以重复利用并增加喷淋量,所述清洁水(喷淋总量,即与所述烟气接触的清洁水的量)与烟气的比例可以为: $0.001-0.5\text{kg水}/\text{Nm}^3\text{烟气}$,优选 $0.01-0.2\text{kg水}/\text{Nm}^3\text{烟气}$,其中 Nm^3 指标准状况下的气体体积。

[0056] 根据本公开,所述清洁水可以为选自新鲜水、中水和经过脱盐处理的废水中的至少一种。所述清洁水还可以为循环使用的,即与烟气接触后的清洁水经过收集以后,循环用于与烟气接触。进一步地,所述清洁水的溶解性固体含量(也称为溶解性总固体含量或称总盐含量)不高于由所述洗涤塔的烟气出口收集的烟气冷凝水的溶解性固体含量,优选地,所述清洁水的溶解性固体含量不高于0.01重量%。此外,根据实际需要,所述清洁水还可以含有添加剂,只要满足所述添加剂不会使吸收液的解性固体总含量增加即可,所述添加剂的种类没有特殊的限制,例如可以包括但不限于消泡剂等。本公开对清洁水的温度没有特殊要求,通常的常温水温度即可,一般情况下水的温度不超过90°C例如0-90或1-80°C或10-60°C或5-50°C,优选5-35°C。

[0057] 根据本公开,所述烟气可以为来自发电厂、石油化工厂、无机化工厂产生的烟气(或尾气),例如FCC再生烟气、热电厂尾气、锅炉产生的废气、燃烧炉产生的废气和煅烧炉产生的废气等。通常所述烟气的温度可以为50-500°C,优选为100-300°C。

[0058] 根据本公开,所述烟气含有污染物,所述污染物可以为选自SO_x、NO_x、NH₃、CO、CO₂、Cl₂、HCl和固体粉尘中的至少一种。例如,所述烟气可以含有SO_x、CO₂、CO、NO_x和/或固体粉尘。进一步地,所述烟气可以含有:浓度为20-10000mg/m³例如100-5000mg/m³的SO_x,浓度为20-2000mg/m³的NO_x,以及浓度为10-1000mg/m³例如30-500mg/m³的固体粉尘;其中,所述浓度为标准状态下的浓度。

[0059] 本公开的烟气洗涤方法中,先将烟气引入烟气洗涤塔与含吸收剂的吸收液接触,以吸收除去烟气中的污染物。吸收的操作方法可参考现有技术进行,本公开没有特殊要求。所述吸收液为吸收剂与水的混合物。所述吸收剂可以为碱金属或碱土金属例如钠、钾、镁、钙,或碱性阳离子如铵的可溶性氢氧化物和可溶性盐中的至少一种;优选地,所述吸收剂可以为选自碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、碳酸钾、碳酸氢钾和氢氧化钾中的至少一种。可以将所述吸收剂先溶于水制备成具有一定浓度(例如10~40重量%)的吸收剂溶液,然后将所述吸收剂溶液单独地通过管线送入吸收液喷淋装置中,同时,另通过管线将水送入吸收液喷淋装置,即吸收剂溶液与水分别通过管线送入烟气洗涤塔进入吸收液循环体系中(例如送入吸收液储液罐中),然后充分混合使吸收液达到所需pH值后,经吸收液循环泵输送至吸收液喷嘴与烟气进行喷淋接触。所述吸收液的pH值可以为5-10,例如所述吸收液的pH在6-8或6.5-9。所述吸收液循环利用,并根据其pH值不断补充吸收剂溶液和水,同时外排废水保持吸收液的液位基本稳定。还可以根据需要在烟气中通入臭氧,以将低价态的氮氧化物氧化为高价态的氮氧化物,便于与碱性物质反应。与烟气接触后的吸收液(或称为外排废水)外排量可以根据吸收液储罐中液位或吸收液中溶解性固体总量调节,通常外排废水的溶解性固体总固体含量在0.1-10重量%,优选为2-8重量%。

[0060] 本公开的方法可在对现有洗涤塔进行简单改造或几乎不改造的情况下实施,不影响洗涤塔和上游装置的操作弹性,同时还有助于减缓设备腐蚀。

[0061] 本公开的方法可以通过在烟气洗涤塔各级吸收液喷淋装置中最后一级的上方增加一级或多级清洁水喷淋装置进行清洁水的喷淋,或直接将最后一级吸收液喷淋装置改为清洁水喷淋装置来实施,例如可在如图1所示的烟气洗涤塔中进行。在本公开的一种实施方式中,所述洗涤塔内沿烟气流动方向依次可以设置有吸收液喷淋装置和清洁水喷淋装置,所述清洁水喷淋装置包括用于喷淋清洁水的清洁水喷嘴8,以使得所述吸收液接触后的烟

气在出塔前与清洁水接触。所述喷嘴可以为现有技术中的任意喷嘴,例如为螺旋喷嘴、扇形喷嘴、环形喷嘴以及各种开孔形状的压力雾化喷嘴等可以实现清洁水雾化的喷嘴,优选为螺旋喷嘴。所述清洁水泵出口压力没有特殊要求,只要能够使水在喷嘴雾化即可,例如可以为0.1-10MPa,优选为0.1-1.0MPa。

[0062] 在本公开的一种可选实施方式中,参考图1,所述烟气洗涤塔可以包括洗涤塔塔体3和与所述洗涤塔塔体3流体连通的烟囱5,烟气入口2设置于所述洗涤塔塔体3的下部,烟气出口6设置于所述烟囱2的顶部。一般地,烟囱5内的结构较洗涤塔塔体3内更为简单,因此,为了使工程改造易于实施,优选在所述烟囱5内设置清洁水喷淋装置,即,所述清洁水喷嘴8位于所述烟囱5内。此外,将所述清洁水喷嘴8位于所述烟囱5内,可使烟气在即将出塔前经清洁水喷淋,最大程度的消除烟气拖尾现象,解决蓝烟和烟羽下沉问题,且不影响洗涤塔和上游装置的操作弹性,同时还有助于减缓设备腐蚀。

[0063] 根据本公开,清洁水与烟气进行一次喷淋接触后所吸收的污染物量有限,可以将其收集后循环利用。因此,在本公开的一种实施方式中,所述清洁水喷淋装置和吸收液喷淋装置之间还可以设置有清洁水储液罐13,用于收集与烟气接触后的清洁水(也称洗涤水)。所收集的洗涤水可被送至所述清洁水喷淋装置以循环用于与所述烟气接触,和/或,所述清洁水可以作为吸收液的补充水被送至所述吸收液喷淋装置。所述清洁水喷嘴8与清洁水储液罐13可分别通过管线与清洁水供应泵7相连,这样,通过清洁水储液罐13收集喷淋的清洁水可以通过清洁水供应泵7加压后循环输送至清洁水喷嘴8进行喷淋,有效提高清洁水的利用率,同时提高清洁水的喷淋量。此外,所述清洁水储液罐13还可以具有清洁水储液罐溢流口,该清洁水储液罐溢流口连接有延伸至所述洗涤液喷淋装置的清洁水溢流管线19。溢流口的作用为本领域技术人员所熟知,当清洁水储液罐13中的液位过高并达到该清洁水储液罐溢流口时,所收集的洗涤水可通过清洁水溢流管线19进入下方洗涤液喷淋装置中,这样,过量的洗涤水可作为洗涤液喷淋装置的补充水,从而降低了洗涤液喷淋装置的洗涤液补充量。所述清洁水储液罐13例如罐壁和/或罐底可以设置有烟气孔道,用于使烟气通过。本公开中,所述清洁水喷嘴的喷淋水量无特别限制。在清洁水循环使用的情况下,清洁水喷淋量可远高于清洁水补充量,实际喷淋量取决于输送泵效率和喷嘴数量及开孔尺寸。

[0064] 根据本公开,可以连续或间断向清洁水喷淋装置中补入新鲜清洁水(指未与烟气接触过的清洁水),以烟气流量计,优选新鲜清洁水补充量相对烟气流量不超过 $0.15\text{kg}/\text{m}^3$,更优选为 $0.001-0.05\text{kg}/\text{m}^3$ 。新鲜清洁水补充量计入洗涤塔补水总量中,根据蒸发量和外排水量折算其它补水口的补水量。通常当清洁水储液罐13中的溶解性固体含量高于由烟气出口收集的烟气冷凝水中的溶解性固体含量,或高于0.5重量%时候需要从清洁水储液罐13中外排其中的洗涤水,并降低循环量或增加新鲜清洁水补充量。优选向清洁水喷淋装置中补充的新鲜清洁水的量不超过烟气洗涤塔中全塔补水总量(蒸发量与外排废水量之和)。在极限情况下,全塔补水均可由清洁水喷淋装置进入,以在总耗水量不大幅增加的情况下解决烟气拖尾和下沉问题。

[0065] 根据本公开,所述吸收液喷淋装置和清洁水喷淋装置的数量可以各自为一级或多级。其中多级是指沿烟气的流动方向在不同位置(例如洗涤塔不同的高度位置)设置的多个吸收液喷淋装置或清洁水喷淋装置。清洁水喷淋装置的第一级是所有清洁水喷淋装置中最靠近烟气流动方向上游的,沿着烟气流动的方向依次为第二级、第三级、……依此类推,相

同的位置(例如相同高度)设置的清洁水喷嘴8为同一级。每一级清洁水喷淋装置可以设置有其配套的清洁水储液罐;也可以多级清洁水喷淋装置共用一套清洁水储液罐,这时,沿烟气的流动方向,所述清洁水储液罐13可以位于第一级所述清洁水喷嘴8和最后一级所述吸收液喷淋装置之间。各级清洁水储液罐之间可以部分或全部相互连通,也可以相互隔绝各自成为独立的清洁水储液罐。

[0066] 本公开的方法优选在洗涤塔各级吸收液喷淋装置中最后一级的上方增加一级或多级清洁水喷淋装置,更优选在洗涤塔最后一级吸收液喷淋装置上方烟囱中增加一级或多级清洁水喷淋装置进行清洁水的喷淋,或者在塔体和烟囱中分别设置至少一级清洁水喷淋装置。所述清洁水喷嘴的数量可以为多个例如1~12个,优选为4~8个,并可以沿塔体或烟囱横截面对称排布,例如在沿周向和/或径向等间隔地设置,以提高喷淋效果。其中,此处及下文中的所述周向和径向是以洗涤塔和/或烟囱的圆周面为基准定义的。例如,图2是清洁水喷嘴数量为4个且沿周向设置的一种实施方式的示意图。当所述清洁水喷淋装置的数量为多于1个且每个清洁水喷淋装置的清洁水喷嘴的数量多于1个时,相邻两个清洁水喷淋装置的清洁水喷嘴可以在周向和/或径向上位置交叉地排布,以进一步提高喷淋效果,例如,每个清洁水单元的多个清洁水喷嘴可以沿径向均匀地设置,即形成为一排,相邻两个清洁水喷淋单元的两排清洁水喷嘴可以成90°或其他角度地设置。

[0067] 根据本公开,该方法还可以包括:令所述与吸收液接触后的烟气先经过气液接触强化组件14,再与所述清洁水接触。气液接触强化组件14为能够增大烟气与清洁水的接触面,使其相互强烈混合的组件,例如可以为填料和/或塔板。所述填料的类型可以包括但不限于鲍尔环填料、阶梯环填料、规整填料等各种常用填料,其高度和空隙率无特殊要求,优选压降低的填料类型。所述填料的材质包括但不限于聚四氟、不锈钢等各种常用耐腐蚀材质。令所述与吸收液接触后的烟气经过气液接触强化组件14可以强化气液接触,降低用水量。

[0068] 根据本公开,所述吸收液喷淋装置的结构及吸收液喷淋的流程、参数等条件可以为现有湿法烟气洗涤系统中常规的,本公开没有特殊的限制,本领域技术人员所应当理解的是,吸收液喷淋装置的具体结构如何并不影响本公开的实现。

[0069] 本公开第二方面:提供一种催化裂化方法,该方法包括:将烃油与催化剂接触进行催化裂化反应,对反应后的催化剂进行再生,然后将所述再生产生的烟气按照本公开第一方面所述的方法进行洗涤。其中,所述催化剂含有0.1-10重量%的硫转移剂,优选含有1-5重量%的硫转移剂,所述硫转移剂用于在所述再生条件下降低烟气中的SO_x浓度。

[0070] 根据本公开,所述硫转移剂可以为现有技术中的硫转移剂,例如专利CN1102433C、CN1142254C、CN1142015C、CN1148256C、CN100478424C、CN100425339C或CN1323132C中公开的硫转移剂。所述硫转移剂至少可将洗涤塔入口烟气中SO₂降低50%以上,进一步可以将洗涤塔入口烟气中SO₂降低70%以上,SO₃浓度降低90%以上。采用硫转移剂可以预脱除烟气中的SO_x,降低烟气洗涤塔的操作负荷和吸收液消耗,例如硫转移剂可将烟气中的SO₂脱除50%,则洗涤塔的吸收液消耗也将降低50%左右,相应地,系统循环液和排水管线18收集的外排废水的盐含量也降低,从而使烟气带出烟囱的水汽中盐含量降低。此外,硫转移剂可以高效地捕集湿法洗涤系统难以处理的SO₃,减少SO₃气溶胶产生的蓝烟。在使用硫转移剂的情况下,洗涤塔的操作灵活性也大幅提高,例如可以直接将最后一级吸收液喷淋转换为清洁

水喷淋,即向原最后一级吸收液喷淋装置供应清洁水而不是吸收液,从而在不需要对洗涤塔进行任何工程改造的情况下,实施本公开的技术方案。

[0071] 本公开提供的催化裂化方法中,所述催化裂化的工艺类型、加工规模、催化剂等无特殊限制。再生的操作方式可以是完全再生或不完全再生。再生器出口的烟气一般需进行余热回收,例如通过余热锅炉和/或换热装置进行换热,然后再引入所述烟气洗涤塔进行洗涤处理,即本公开的催化裂化方法还可以包括:先将所述烟气进行余热回收,然后再进行所述洗涤的步骤。

[0072] 以下结合附图1-2简单介绍具体实施方式中所描述的本公开的方法以及用于实施本公开的方法的烟气洗涤塔,以进一步说明本公开,但不构成对本公开的限制。

[0073] 以如图1所示的烟气洗涤塔为例。烟气由烟气入口2进入烟气洗涤塔塔体3并向上流动,与第一级吸收液喷淋装置的吸收液喷嘴10喷淋的吸收液接触,接触后的吸收液进入洗涤塔底部的吸收液储罐,烟气继续上升,通过第二级吸收液喷淋装置下方配套设置的吸收液储罐中的通风孔,与第二级吸收液喷淋装置的吸收液喷嘴10喷淋的吸收液接触,接触后的吸收液被吸收液储罐收集,然后烟气进入烟囱5,通过清洁水储液罐罐体和/或罐壁(对于锥形储液罐而言是锥形罐壁)开设的烟气通孔穿过设置在烟囱中的清洁水储液罐13,通过气液接触强化组件14后与清洁水喷淋装置的清洁水喷嘴8喷淋的清洁水接触,然后由烟气出口6排出。清洁水喷嘴8数量为4支,沿周向按夹角为 90° 排布,如图2所示。清洁水储液罐13收集的洗涤水通过清洁水供应泵7水循环输送至清洁水喷嘴8进行喷淋,还可通过管线进入吸收液储罐中。通过吸收剂溶液和水补充管线1、4向吸收液储罐中输送吸收液,并且所述吸收液可在吸收液循环泵9、11的作用下循环使用。由外排废水管线12收集外排废水,烟气出口6收集烟气冷凝水。

[0074] 以下通过实施例对本公开予以进一步的说明,但并不因此而限制本公开。

[0075] 实施例1

[0076] 在催化裂化装置催化剂系统中加入1.5重量%的按专利CN1323132C实施例5制备的硫转移剂,再生烟气经余热锅炉换热后进入洗涤塔烟气入口。入口烟气主要污染物组成均值为: SO_2 : $95\text{mg}/\text{m}^3$, SO_3 : $10\text{mg}/\text{m}^3$, NO_x : $85\text{mg}/\text{m}^3$,固体粉尘: $115\text{mg}/\text{m}^3$ 。烟气流量 $5100\text{Nm}^3/\text{min}$,入口温度 170°C 。

[0077] 洗涤塔结构如附图1所示,在烟囱5内设置一级清洁水喷淋装置。清洁水喷嘴8采用聚四氟材质螺旋喷嘴,数量为4支,沿周向按夹角为 90° 排布,如图2所示。清洁水喷嘴8和清洁水储液罐13之间装填床层高度为0.3m的蜂窝状规整填料。向清洁水喷淋装置提供的新鲜清洁水温度为 20°C ,溶解性固体含量0.002重量%,补充量为 $1\text{t}/\text{h}$ ($0.0033\text{kg}/\text{Nm}^3$ 烟气),清洁水喷嘴泵出口压力0.4MPa,喷淋总量 $0.02\text{kg水}/\text{Nm}^3$ 烟气,清洁水直接由清洁水供应泵7送入清洁水喷淋装置(清洁水喷嘴),清洁水储液罐13收集的与烟气接触后的清洁水也被送至清洁水供应泵7循环使用。全塔补水总量(蒸发量与外排废水量之和) $20\text{t}/\text{h}$ 。采用30重量%的NaOH水溶液(吸收剂溶液)补充吸收剂,该溶液的补充量均值 $105\text{L}/\text{h}$ 。吸收液pH6.8-7.2。吸收剂溶液和水(新鲜清洁水)分别由补充管线进入洗涤塔,二者汇合到一起后注入塔底吸收液储液罐中,在其中充分混合后经吸收液循环泵输送至吸收液喷嘴,进行喷淋。外排废水溶解性固体含量1.1重量%,由烟气出口6收集的烟气冷凝水溶解性固体含量0.02重量%。

[0078] 烟囱出口污染物组成为: SO_2 : $15\text{mg}/\text{m}^3$, SO_3 (含硫酸雾和/或气溶胶): $10\text{mg}/\text{m}^3$ (包括

所有含硫酸根物质), NO_x : $70\text{mg}/\text{m}^3$, 固体粉尘: $19\text{mg}/\text{m}^3$ 。烟囱出口烟气接近直立排放, 拖尾现象消除, 无蓝色烟羽沉降、弥漫于厂区现象。

[0079] 实施例2

[0080] 在催化裂化装置催化剂系统中加入1.8重量%的按专利CN1323132C实施例5制备的硫转移剂, 再生烟气经余热锅炉换热后进入洗涤塔烟气入口。入口烟气主要污染物组成均值为: SO_2 : $65\text{mg}/\text{m}^3$, SO_3 : $10\text{mg}/\text{m}^3$, NO_x : $82\text{mg}/\text{m}^3$, 固体粉尘: $124\text{mg}/\text{m}^3$ 。烟气流量 $5100\text{Nm}^3/\text{min}$, 入口温度 170°C 。

[0081] 洗涤塔结构与实施例1区别为不在烟囱内设置清洁水喷淋装置, 而是将洗涤塔塔体内第二级吸收液喷淋装置的吸收液进料阀关闭, 直接转换为清洁水喷淋, 即向其供应清洁水而不是吸收液。向清洁水喷淋装置提供的新鲜清洁水温度为 20°C , 溶解性固体含量 0.002重量%, 补充量为 $2\text{t}/\text{h}$ ($0.0065\text{kg}/\text{Nm}^3$ 烟气), 清洁水喷嘴泵出口压力 0.4MPa , 喷淋总量 $0.03\text{kg}/\text{Nm}^3$ 烟气, 清洁水直接由清洁水供应泵7送入清洁水喷淋装置(清洁水喷嘴), 清洁水储液罐13收集的与烟气接触后的清洁水也被送至清洁水供应泵7循环使用。全塔补水总量(蒸发量与外排废水量之和) $20\text{t}/\text{h}$, 采用30重量%的NaOH水溶液(吸收剂溶液)补充吸收剂, 该溶液的补充量均值 $70\text{L}/\text{h}$ 。吸收液pH 6.8-7.2。吸收剂溶液和水(新鲜清洁水)分别由补充管线进入洗涤塔, 二者汇合到一起后注入塔底吸收液储液罐中, 在其中充分混合后经吸收液循环泵输送至吸收液喷嘴, 进行喷淋。外排废水溶解性固体含量 0.9%, 由烟气出口6收集的烟气冷凝水溶解性固体含量 0.012%。

[0082] 烟囱出口污染物组成为: SO_2 : $17\text{mg}/\text{m}^3$, SO_3 (含硫酸雾和/或气溶胶): $6\text{mg}/\text{m}^3$ (包括所有含硫酸根物质), NO_x : $72\text{mg}/\text{m}^3$, 固体粉尘: $14\text{mg}/\text{m}^3$ 。烟囱出口烟气接近直立排放, 拖尾现象消除, 无蓝色烟羽沉降、弥漫于厂区现象。

[0083] 实施例3

[0084] 催化裂化装置催化剂系统中不含硫转移剂, 再生烟气经余热锅炉换热后进入洗涤塔入口。入口烟气主要污染物组成均值为, SO_2 : $850\text{mg}/\text{m}^3$, SO_3 : $590\text{mg}/\text{m}^3$, NO_x : $90\text{mg}/\text{m}^3$, 固体粉尘: $120\text{mg}/\text{m}^3$ 。烟气流量 $5100\text{Nm}^3/\text{min}$, 入口温度 170°C 。

[0085] 洗涤塔结构与实施例1相同。向清洁水喷淋装置提供的新鲜清洁水温度为 20°C , 溶解性固体含量 0.002重量%, 补充量为 $5\text{t}/\text{h}$ ($0.016\text{kg}/\text{Nm}^3$ 烟气), 清洁水喷嘴泵出口压力 0.4MPa , 喷淋总量 $0.12\text{kg}/\text{Nm}^3$ 烟气, 清洁水直接由清洁水供应泵7送入清洁水喷淋装置(清洁水喷嘴), 清洁水储液罐13收集的与烟气接触后的清洁水也被送至清洁水供应泵7循环使用。全塔补水总量(蒸发量与外排废水量之和) $23\text{t}/\text{h}$ 。采用30重量%的NaOH水溶液(吸收剂溶液)补充吸收剂, 该溶液的补充量均值 $680\text{L}/\text{h}$ 。吸收液pH 6.7-7.0。吸收剂和吸收液用水(新鲜清洁水)分别由补充管线进入洗涤塔, 二者汇合到一起后注入塔底吸收液储液罐中, 在其中充分混合后经吸收液循环泵输送至吸收液喷嘴, 进行喷淋。外排废水溶解性固体含量 4.3重量%, 由烟气出口6收集的烟气冷凝水溶解性固体含量 0.025重量%。

[0086] 烟囱出口污染物组成为: SO_2 : $16\text{mg}/\text{m}^3$, SO_3 (含硫酸雾和/或气溶胶): $20\text{mg}/\text{m}^3$ (包括所有含硫酸根物质), NO_x : $70\text{mg}/\text{m}^3$, 固体粉尘: $10\text{mg}/\text{m}^3$ 。烟囱出口烟气接近直立排放, 拖尾长度缩短, 无蓝色烟羽沉降、弥漫于厂区现象。

[0087] 对比例1

[0088] 催化裂化装置催化剂系统中不含硫转移剂, 再生烟气经余热锅炉换热后进入洗涤

塔入口。入口烟气主要污染物组成均值为,SO₂:850mg/m³,SO₃:590mg/m³,NO_x:90mg/m³,固体粉尘:120mg/m³。烟气流量5100Nm³/min,入口温度170°C。

[0089] 洗涤塔结构与实施例1区别为不设置清洁水喷淋装置。全塔补水总量22t/h,采用30重量%的NaOH水溶液(吸收剂溶液)补充吸收剂,该溶液的补充量均值620L/h。吸收液pH 6.8-7.2,外排废水溶解性固体含量3.5%,由烟气出口6收集的烟气冷凝水溶解性固体含量0.26%。

[0090] 烟囱出口污染物组成为:SO₂:20mg/m³,SO₃(含硫酸雾和/或气溶胶):420mg/m³,NO_x:78mg/m³,固体粉尘:15mg/m³。烟气拖尾现象严重,横向漫延百米左右,蓝色烟羽沉降、弥漫于厂区周边。

[0091] 以上结合附图详细描述了本公开的优选实施方式,但是,本公开并不限于上述实施方式中的具体细节,在本公开的技术构思范围内,可以对本公开的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本公开的保护范围。

[0092] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0093] 此外,本公开的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本公开的思想,其同样应当视为本公开所公开的内容。

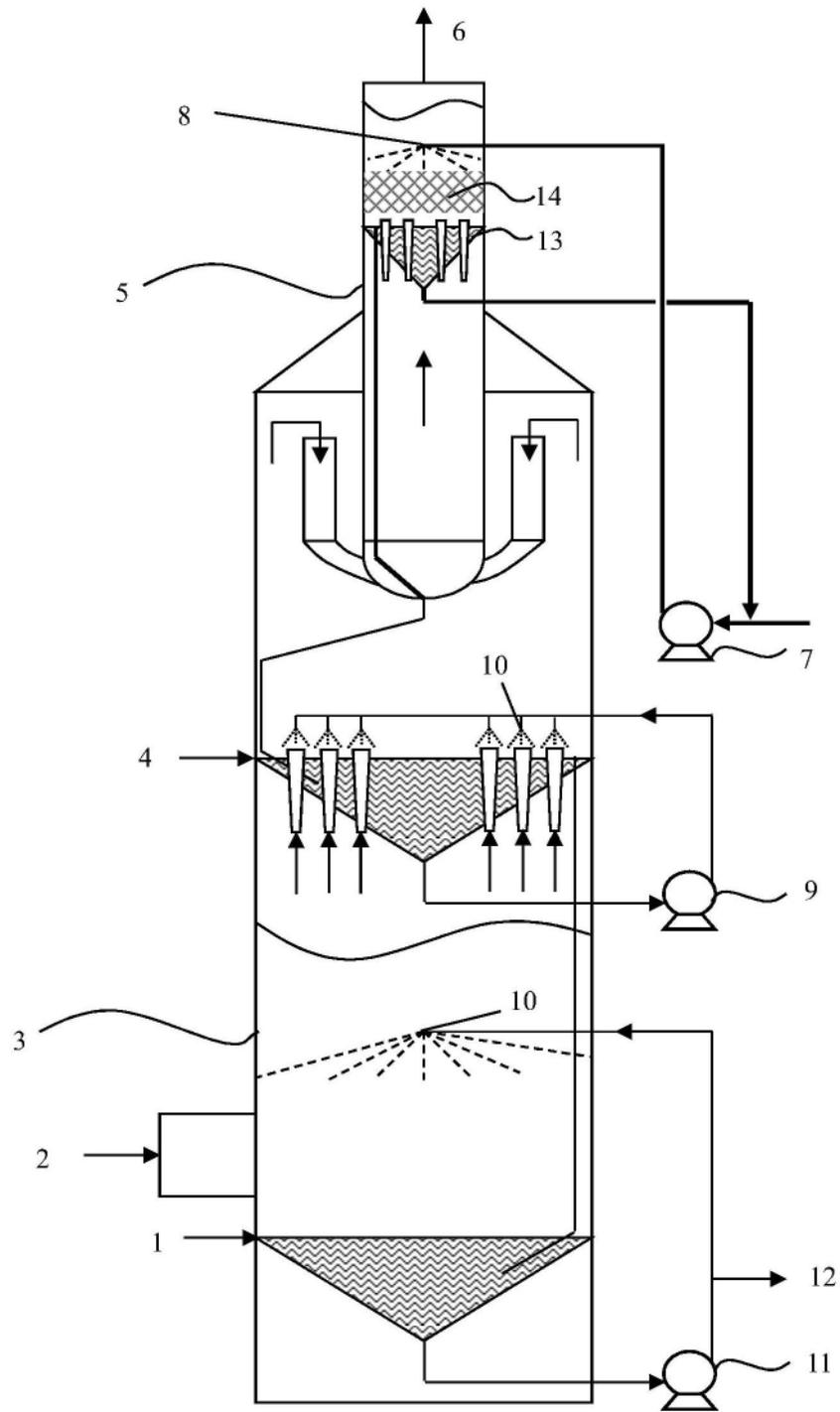


图1

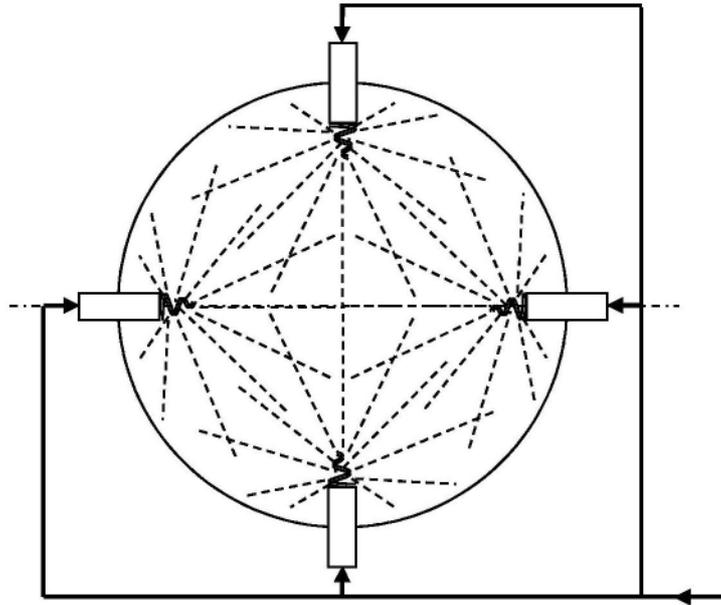


图2