



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0043710

(51)^{2020.01} **B01D 53/86**; B01J 19/00; B01J 19/24; (13) **B**
F23G 7/06; C01B 17/04; C01B 17/76;
C01B 17/775; C01B 17/80; B01D 53/14;
C01B 17/02

(21) 1-2021-07148

(22) 29/04/2020

(86) PCT/EP2020/061940 29/04/2020

(87) WO2020/225063 12/11/2020

(30) PA 2019 00543 03/05/2019 DK; PA 2019 00655 28/05/2019 DK; PA 2019 00681
04/06/2019 DK; PA 2019 00687 05/06/2019 DK

(45) 25/02/2025 443

(43) 25/02/2022 407A

(73) HALDOR TOPSØE A/S (DK)

Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

(72) THELLEFSEN, Morten (DK); LYKKE, Mads (DK); MØLLERHØJ, Martin (DK).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH CẢI TIẾN ĐỂ SỬA ĐỔI HỆ THỐNG LOẠI BỎ LƯU HUỖNH BAO
GỒM HỆ THỐNG XỬ LÝ CLAUS

(21) 1-2021-07148

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình cải tiến để sửa đổi hệ thống loại bỏ lưu huỳnh bao gồm hệ thống xử lý Claus tạo ra lưu huỳnh nguyên tố, hệ thống xử lý Claus này bao gồm lò phản ứng Claus và một hoặc nhiều trạm chuyển hóa Claus, mỗi trạm chuyển hóa Claus bao gồm lò phản ứng chuyển hóa và phương tiện dùng để ngưng tụ lưu huỳnh nguyên tố, và phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus được tạo kết cấu để nhận khí cuối Claus từ hệ thống xử lý Claus này và được tạo kết cấu để cung cấp khí cuối Claus đã được oxy hóa, quy trình cải tiến này bao gồm các bước:

a. cung cấp hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric mà tạo ra axit sulfuric, và

b. cung cấp phương tiện dùng để chuyển một lượng hoặc tất cả axit sulfuric được tạo ra trong hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric vào lò phản ứng Claus,

đặc trưng ở chỗ số mol lưu huỳnh trong axit sulfuric được chuyển so với số mol lưu huỳnh nguyên tố được lấy ra từ hệ thống xử lý Claus nằm trong khoảng từ 3% hoặc 5% đến 15%, 20% hoặc 25%, với lợi ích liên quan là cho phép công suất loại bỏ lưu huỳnh cao hơn và/hoặc mức độ loại bỏ lưu huỳnh cao hơn, đồng thời tạo ra lưu huỳnh nguyên tố, là sản phẩm có giá trị mà có thể được xử lý với ít giới hạn về an toàn so với, ví dụ, axit sulfuric, trong khi tránh được việc sử dụng quá mức nhiên liệu hỗ trợ do bù năng lượng bị tiêu thụ bởi sự bay hơi của axit sulfuric trong lò phản ứng Claus.

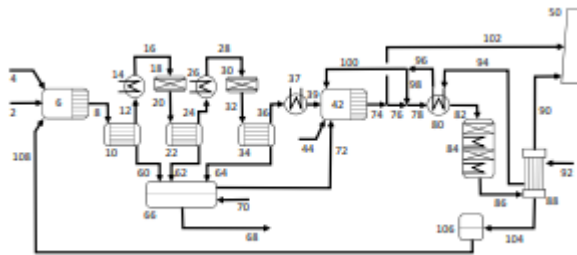


FIG.2

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình cải tiến để cải thiện một hoặc nhiều trong số hiệu suất loại bỏ lưu huỳnh, chi phí vận hành và công suất của hệ thống loại bỏ lưu huỳnh để chuyển hóa H_2S thành lưu huỳnh nguyên tố và axit sulfuric.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

H_2S là sản phẩm phụ phổ biến trong nhiều quy trình, bao gồm quy trình khử lưu huỳnh trong các dòng tinh luyện bằng hydro, quy trình xử lý khí tự nhiên và quy trình sản xuất sợi visco. Mong muốn chuyển hóa H_2S trước khi thải vào khí quyển vì H_2S rất độc, có mùi và là một thách thức đối với môi trường.

Các quy trình tinh luyện, bên cạnh việc tạo ra khí H_2S với nồng độ cao đã biết, thường cũng có thể tạo ra khí gọi là khí từ bộ xử lý nước chua (sour water stripper gas), chứa H_2S , H_2O và NH_3 với lượng xấp xỉ bằng nhau.

Đặc biệt, trong các nhà máy tinh luyện, quy trình được chọn để loại bỏ H_2S là quy trình Claus, quy trình này đã được biết đến và được tối ưu hóa trong hơn 8 thập kỷ. Quy trình Claus diễn tiến bằng cách đốt H_2S trong điều kiện dưới tỷ lượng, tạo ra SO_2 trong lò phản ứng Claus, tạo ra khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa Claus. Quy trình Claus sau đó chuyển hóa H_2S và SO_2 để tạo ra lưu huỳnh nguyên tố, chất này có thể được ngưng tụ và được lấy ra.

Thông thường, hiệu suất loại bỏ lưu huỳnh của quy trình Claus nằm trong khoảng từ 95% đến 98%, điều này không đủ để tuân thủ về mặt môi trường. Do đó, thực tiễn phổ biến là cung cấp hệ thống xử lý khí cuối sau quy trình Claus để có được hiệu suất loại bỏ lưu huỳnh cao hơn 99%. Hệ thống xử lý khí cuối có thể là hệ thống axit sulfuric, điều này đặt ra yêu cầu về việc xử lý axit sulfuric.

Hiện nay, nhận thấy rằng hệ thống Claus hiện có có thể được cải tiến bằng cách bổ sung hệ thống axit sulfuric mà axit sulfuric có thể được tái tuần hoàn vào lò phản ứng Claus, tại đây nó có thể góp phần vào việc tạo ra lưu huỳnh nguyên tố, và ngoài ra còn mang lại cơ hội tối ưu hóa chi phí vận hành và kích thước của quy trình Claus và khí cuối Claus.

Trong WO 2012/152919 A1, quy trình axit sulfuric để xử lý khí cuối Claus được đề xuất, trong đó việc chuyển hóa H_2S thành H_2SO_4 trong khí cuối Claus được mô tả. Các bước trong quy trình này là:

1. Oxy hóa trong điều kiện dưới tỷ lệ
2. Chuyển hóa Claus
3. Oxy hóa các loại lưu huỳnh dạng khử (H_2S) trong khí cuối Claus trong môi trường khí giàu oxy ở 400-700°C
4. Oxy hóa có xúc tác SO_2 thành SO_3
5. Ngưng tụ H_2SO_4

Nhận thấy rằng sản phẩm H_2SO_4 không phải luôn luôn được mong muốn và đề xuất tái tuần hoàn axit sulfuric vào lò phản ứng Claus phía trước hoặc bước oxy hóa H_2S như được mô tả ở trên. Tuy nhiên, việc tái tuần hoàn axit sulfuric chỉ được coi là việc loại bỏ axit sulfuric, và các hệ quả của việc tái tuần hoàn H_2SO_4 đối với quy trình axit sulfuric ướt hoặc quy trình Claus không được đánh giá, tức là, không nhận thấy rằng việc tái tuần hoàn H_2SO_4 đòi hỏi phải giảm lượng O_2 được dẫn vào lò phản ứng Claus, và cũng không nhận ra các tác dụng có lợi đối với quy trình Claus và quy trình axit sulfuric.

Trong WO 2012/152919 A1, cũng nhận ra rằng nhiên liệu hỗ trợ có thể được yêu cầu trong cả lò phản ứng Claus và bước oxy hóa H_2S để đạt được nhiệt độ vận hành mong muốn, mà không nhận ra các tác dụng có lợi của việc sử dụng khí nguyên liệu làm nhiên liệu hỗ trợ cho việc oxy hóa H_2S trong quy trình axit sulfuric.

Do đó, việc đề xuất tái tuần hoàn H_2SO_4 vào lò phản ứng Claus tự nó sẽ không đưa ra một quy trình làm việc, mà yêu cầu các sửa đổi quy trình bổ sung liên quan đến cả thiết kế vật lý/thiết bị và kiểm soát quy trình, tính sẵn có và độ an toàn của hệ thống.

Theo sáng chế, quy trình chuyển hóa H_2S thành lưu huỳnh nguyên tố với hiệu suất gia tăng được đề xuất, trong đó quy trình Claus được cải tiến bằng cách bổ sung quy trình axit sulfuric tích hợp. Theo quy trình này, axit sulfuric được tạo ra trong quy trình axit sulfuric, mà xử lý khí cuối Claus, được tái tuần hoàn vào lò phản ứng Claus để phân hủy và tạo ra lưu huỳnh nguyên tố.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đối với mục đích của sáng chế, lượng theo tỷ lệ của oxy sẽ được xác định với giả định rằng các sản phẩm sinh ra từ N, H, C, S và O trong khí cấp liệu là N_2 , H_2O , CO_2 và SO_2 . Nếu oxy có mặt với lượng nhỏ hơn lượng theo tỷ lệ (còn được gọi là dưới tỷ lệ), điều này có nghĩa là không phải tất cả các thành phần cấp liệu đều được oxy hóa hoàn toàn. Đối với nguồn cấp khí Claus, điều này có nghĩa là khí quy trình sau khi đốt/phản ứng trong điều kiện dưới tỷ lệ có thể chứa H_2S , NH_3 và các hydrocacbon chưa chuyển hóa từ (các) dòng cấp liệu và H_2 , CO , COS và CS_2 được tạo ra trong môi trường thiếu O_2 .

Đối với mục đích của sáng chế, nhiên liệu được định nghĩa là hợp phần mà khi được oxy hóa bằng O_2 thì sẽ tạo ra sản phẩm phản ứng là N_2 , H_2O , CO_2 và SO_2 và giải phóng lượng năng lượng đáng kể nhờ các phản ứng. Hỗn hợp gồm các hydrocacbon (ví dụ, khí tự nhiên, với CH_4 và C_2H_6) cũng như H_2S là khí nhiên liệu điển hình, nhưng khí nhiên liệu cũng có thể chứa CO , NH_3 và H_2 .

Đối với mục đích của sáng chế, oxy (O_2) được hiểu là dòng chứa O_2 , như không khí, không khí được làm giàu và oxy tinh khiết, nhưng cũng có thể là khí quy trình chứa O_2 .

Đối với mục đích của sáng chế, phân hệ axit sulfuric được hiểu là phương tiện dùng để chuyển hóa khí quy trình chứa lưu huỳnh (như H_2S , SO_2 , COS , CS_2 và lưu huỳnh nguyên tố) thành axit sulfuric. Phân hệ axit sulfuric có thể được thực hiện dưới dạng phân hệ xúc tác hoặc nhiệt để oxy hóa các loại lưu huỳnh thành SO_2 , theo sau là phân hệ oxy hóa SO_2 thành SO_3 , theo sau là bộ ngưng tụ tạo ra axit sulfuric bằng cách ngưng tụ SO_3 đã được hydrat hóa, hoặc bộ hấp thụ tạo ra axit sulfuric bằng cách hấp thụ SO_3 trong axit sulfuric, nhưng các phương tiện khác để tạo ra axit sulfuric như thiết bị rửa khí H_2O_2 cũng được biết đến đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Đối với mục đích của sáng chế, phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh sẽ được hiểu là thiết bị xử lý bất kỳ mà nhận lưu huỳnh dạng khử hoặc lưu huỳnh nguyên tố, chuyển hóa nó thành SO_2 . Phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh như vậy có thể là lò đốt, thiết bị xúc tác hoặc tổ hợp của chúng.

Đối với mục đích của sáng chế, áp suất được thể hiện bằng đơn vị mbarg sẽ được hiểu là áp suất tương đối (gauge pressure) so với áp suất khí quyển.

Đối với mục đích của sáng chế, thuật ngữ “cung cấp” sẽ được sử dụng để bao gồm không chỉ bước bổ sung thiết bị vật lý vào hệ thống xử lý, mà còn để cung cấp các bộ phận còn thiếu hoặc tạo kết cấu lại các bộ phận hiện có để thiết lập cấu hình được đề cập.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện thiết kế Claus với hệ thống xử lý khí cuối (TGTP) đã biết rõ.

Fig.2 thể hiện thiết kế Claus với TGTP axit sulfuric và tái tuần hoàn axit vào lò phản ứng Claus.

Fig.3 thể hiện thiết kế Claus với TGTP axit sulfuric xúc tác một phần và tái tuần hoàn axit vào lò phản ứng Claus.

Fig.4 thể hiện thiết kế Claus với TGTP axit sulfuric xúc tác hoàn toàn và tái tuần hoàn axit vào lò phản ứng Claus.

Fig.5 thể hiện hệ thống kiểm soát đối với không khí đốt ngoài lò đốt Claus.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến quy trình cải tiến để sửa đổi hệ thống loại bỏ lưu huỳnh bao gồm hệ thống xử lý Claus tạo ra lưu huỳnh nguyên tố, hệ thống xử lý Claus này bao gồm lò phản ứng Claus và một hoặc nhiều trạm chuyển hóa Claus, mỗi trạm chuyển hóa Claus bao gồm lò phản ứng chuyển hóa và phương tiện dùng để ngưng tụ lưu huỳnh nguyên tố, và phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus được tạo kết cấu để nhận khí cuối từ hệ thống xử lý Claus này và được tạo kết cấu để cung cấp khí cuối Claus đã được oxy hóa, quy trình cải tiến này bao gồm các bước:

- a. cung cấp hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric mà tạo ra axit sulfuric, và
- b. cung cấp phương tiện dùng để chuyển một lượng hoặc tất cả axit sulfuric được tạo ra trong hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric này sang lò phản ứng Claus,

đặc trưng ở chỗ số mol lưu huỳnh trong axit sulfuric được tái tuần hoàn so với số mol lưu huỳnh được lấy ra dưới dạng lưu huỳnh nguyên tố nằm trong khoảng từ 3% hoặc 5% đến 15%, 20% hoặc 25%, với lợi ích liên quan là cho phép công suất loại bỏ lưu huỳnh cao hơn và/hoặc mức độ loại bỏ lưu huỳnh cao hơn, đồng thời tạo ra lưu huỳnh nguyên tố, là sản phẩm có giá trị mà có thể được xử lý với ít giới hạn về an toàn

so với, ví dụ, axit sulfuric, trong khi tránh được việc sử dụng quá mức nhiên liệu hỗ trợ do sự bay hơi của axit sulfuric trong lò phản ứng Claus.

Theo phương án khác, axit sulfuric đặc chứa H_2SO_4 với lượng nằm trong khoảng từ 90% khối lượng đến 98% khối lượng hoặc 98,5% khối lượng, với lợi ích liên quan là axit sulfuric đặc như vậy đủ mạnh để mang lại lợi ích cung cấp oxy cho quy trình Claus, trong khi tránh được hoặc giảm nhu cầu về nhiên liệu hỗ trợ để làm bay hơi axit sulfuric.

Theo phương án khác, quy trình cải tiến này còn bao gồm bước giới hạn số lượng trạm chuyển hóa Claus ở hai nếu hệ thống xử lý Claus bao gồm nhiều hơn hai trạm chuyển hóa Claus, với lợi ích liên quan là hai trạm xử lý Claus mang lại hiệu suất chuyển hóa cao ở chi phí thiết bị và tổn hao áp suất thấp.

Theo phương án khác, bước (a) bao gồm bước cung cấp hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric bao gồm bộ chuyển hóa SO_2 có xúc tác, chứa nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong việc oxy hóa SO_2 thành SO_3 , được tạo kết cấu để nhận khí cuối Claus đã được oxy hóa và được tạo kết cấu để cung cấp khí thải từ bộ chuyển hóa SO_2 vào đơn vị axit sulfuric, được tạo kết cấu để tạo ra axit sulfuric đặc bằng cách ngưng tụ SO_3 đã được hydrat hóa hoặc bằng cách hấp thụ SO_3 trong axit sulfuric, với lợi ích liên quan là quy trình axit sulfuric với bước oxy hóa SO_2 thành SO_3 có hiệu suất loại bỏ lưu huỳnh cao trong khi có hiệu quả về chi phí, và tạo ra axit sulfuric đặc mà làm tăng hiệu suất nhiệt trong lò phản ứng Claus, vì ít nước cần được làm bay hơi hơn. Quy trình dựa trên cơ sở ngưng tụ được ưu tiên hơn quy trình dựa trên cơ sở hấp thụ, vì quy trình dựa trên cơ sở hấp thụ yêu cầu phải loại bỏ nước ra khỏi khí quy trình Claus, để đảm bảo nồng độ axit sulfuric cao.

Theo phương án khác, quy trình cải tiến này còn bao gồm bước cung cấp phương tiện dùng để lưu trữ tạm thời axit sulfuric được tạo ra trong hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric, có thể tích tương đương với lượng axit sulfuric được tạo ra trong hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric trong từ 4 giờ, 8 giờ hoặc 24 giờ đến 50 giờ hoặc 120 giờ sản xuất, trong đó phương tiện dùng để lưu trữ axit sulfuric này được tạo kết cấu để nhận axit sulfuric từ hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric và để dẫn axit sulfuric vào lò phản ứng Claus, với lợi ích liên quan là bể axit như vậy cho phép hệ thống loại bỏ lưu huỳnh vận hành ổn định trong trường hợp phải thay vòi phun axit sulfuric, trong khi vẫn giữ được mức đầu tư vào thiết bị thấp.

Theo phương án khác, phương tiện dùng để kiểm soát lưu lượng, mà có thể tạo cấu hình được bởi người dùng để cho phép đầu ra từ phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus đi vòng qua hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric, được trang bị, với lợi ích liên quan là cho phép hệ thống loại bỏ lưu huỳnh vận hành mà không giải phóng H_2S trong trường hợp hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric dùng vận hành.

Theo phương án khác, phương tiện dùng để oxy hóa có xúc tác ít nhất một lượng khí cuối quy trình Claus được trang bị, với lợi ích liên quan là oxy hóa có xúc tác khí cuối quy trình Claus theo cách có hiệu quả về năng lượng hơn so với việc đốt nhiệt khí cuối quy trình Claus, vì việc oxy hóa có xúc tác có thể được tiến hành trong khoảng nhiệt độ là $200-500^{\circ}C$, tiết kiệm lượng nhiên liệu hỗ trợ đáng kể so với việc đốt nhiệt diễn ra ở $850-1000^{\circ}C$.

Theo phương án khác, phương tiện dùng để oxy hóa có xúc tác được tạo kết cấu để nhận ít nhất một lượng khí cuối quy trình Claus và ở dạng kết hợp với một hoặc nhiều trong số chất oxy hóa, khí đã được gia nhiệt, khí quy trình được tái tuần hoàn và bộ trao đổi nhiệt, sao cho nhiệt độ tại đầu vào của phương tiện dùng để oxy hóa có xúc tác này cao hơn $200^{\circ}C$ và nhiệt độ tại đầu ra của phương tiện dùng để oxy hóa có xúc tác này thấp hơn $500^{\circ}C$, với lợi ích liên quan là nhiệt độ đầu vào này thích hợp cho việc oxy hóa có xúc tác, và ngoài ra có thể thu được từ việc trộn các dòng khí có sẵn với ít hoặc không cần bổ sung năng lượng nhiệt.

Theo phương án khác, lò phản ứng Claus được trang bị một hoặc nhiều vòi phun đầu vào được tạo kết cấu để phun sương axit sulfuric được tái tuần hoàn đến sự phân bố kích cỡ giọt trong đó 90% khối lượng của các giọt là nhỏ hơn $500\text{ }\mu m$, với lợi ích liên quan là kích cỡ giọt này cho phép sự bay hơi trong phạm vi kích thước tiêu chuẩn của lò phản ứng Claus.

Theo phương án khác, vòi phun đầu vào là vòi phun áp lực hoặc vòi phun hai pha, với lợi ích liên quan là loại vòi phun như vậy rất thích hợp để tạo ra các giọt nhỏ.

Theo phương án khác, vòi phun đầu vào được bố trí ở một khoảng cách nằm phía sau đầu vào khí của lò phản ứng Claus, tương ứng với thời gian lưu khí quy trình là ít nhất 1 giây, với lợi ích liên quan là duy trì nhiệt độ ngọn lửa của lò phản ứng Claus đồng thời cũng làm bay hơi axit sulfuric.

Theo phương án khác, lò phản ứng Claus được mở rộng thể tích để tăng thời gian

lưu khí quy trình là ít nhất 1 giây, với lợi ích liên quan là thời gian lưu tăng sẽ đảm bảo làm bay hơi hoàn toàn các giọt axit sulfuric.

Theo phương án khác, lò phản ứng Claus được trang bị phương tiện va chạm, như thành kẻ caro hoặc tầng vật liệu độn, với lợi ích liên quan là phá hủy các giọt nhờ va chạm, để đảm bảo không có H_2SO_4 lỏng trong khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa Claus.

Theo phương án khác, lò phản ứng Claus được trang bị phương tiện dùng để tăng cường chảy rối, như thành vectơ, vòng cảm kháng hoặc đầu vào tiếp tuyến với lò phản ứng Claus, với lợi ích liên quan là thu hẹp sự phân bố thời gian lưu, nhiệt độ và thành phần khí trong lò phản ứng Claus.

Theo phương án khác, cơ chế kiểm soát đối với lượng oxy được dẫn vào lò phản ứng Claus được sửa đổi để phụ thuộc vào sự kết hợp của bước kiểm soát chuyển tiếp nguồn cấp dựa vào lượng và thành phần của nguyên liệu và axit sulfuric và bước kiểm soát phản hồi dựa vào tỷ lệ giữa H_2S và SO_2 trong dòng đầu vào đi vào trạm chuyển hóa Claus cuối cùng hoặc dòng đầu ra từ trạm chuyển hóa Claus cuối cùng, với lợi ích liên quan là cơ chế kiểm soát như vậy có tính đến sự đóng góp chất oxy hóa của axit sulfuric.

Theo phương án khác, đầu ra từ lò phản ứng Claus được dẫn vào bộ chặn SO_3 , để hấp thụ hoặc chuyển hóa SO_3 , trong đó nguyên liệu chặn SO_3 có hoạt tính trong việc loại bỏ SO_3 đảm bảo hoạt động lâu dài của chất xúc tác có hoạt tính trong phản ứng Claus khi các giọt axit sulfuric không bị bay hơi và bị khử hoàn toàn ở pha khí, để có thể duy trì hoạt động lâu dài của hệ thống xử lý Claus.

Sáng chế đề cập đến cách thức thực hiện quy trình tạo lưu huỳnh từ khí nguyên liệu chứa H_2S với lượng từ 15%, 30% thể tích, 40% thể tích hoặc 50% đến 99% thể tích hoặc 100% thể tích và dòng axit sulfuric tái tuần hoàn, quy trình này có thể bao gồm một hoặc nhiều bước trong số các bước sau:

a. cung cấp dòng cấp liệu cho lò phản ứng Claus chứa khí nguyên liệu, một lượng axit sulfuric được tái tuần hoàn, một lượng oxy và tùy ý một lượng nhiên liệu, trong đó lượng oxy là dưới tỷ lượng,

b. dẫn dòng cấp liệu cho lò phản ứng Claus này vào lò phản ứng Claus vận hành ở nhiệt độ cao, như cao hơn 900°C , tạo ra khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa Claus,

c. làm nguội khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa Claus này và tùy ý lấy lưu huỳnh

nguyên tố ra khỏi khí này,

d. dẫn khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa Claus đã được làm nguội để cho tiếp xúc với nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong phản ứng Claus,

e. lấy khí cuối Claus và lưu huỳnh nguyên tố ra, tùy ý bằng cách làm nguội dòng ra khỏi nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong phản ứng Claus,

f. dẫn dòng chứa khí cuối Claus, oxy và nhiên liệu đóng vai trò làm khí nguyên liệu vào lò đốt khí cuối Claus vận hành ở nhiệt độ cao hơn 900°C hoặc phương tiện xúc tác để oxy hóa, tạo ra khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa giàu SO_2 ,

g. làm nguội khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa giàu SO_2 , tạo ra khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa SO_2 đã được làm nguội,

h. dẫn khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa SO_2 này để cho tiếp xúc với nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong quá trình oxy hóa SO_2 thành SO_3 , tạo ra khí giàu SO_3 ,

i. chuyển hóa khí giàu SO_3 này thành axit sulfuric đặc, bằng cách hấp thụ SO_3 trong axit sulfuric hoặc bằng cách hydrat hóa SO_3 , làm nguội và ngưng tụ axit sulfuric,

trong đó dòng axit sulfuric tái tuần hoàn chứa một lượng của axit sulfuric đặc, với lợi ích liên quan là quy trình này có hiệu suất nhiệt và chuyển hóa cao và tránh được việc tạo ra axit sulfuric không mong muốn. Việc sử dụng lò phản ứng Claus và lò đốt khí cuối Claus vận hành ở nhiệt độ cao hơn 900°C có tác dụng đảm bảo sự chuyển hóa hoàn toàn của các thành phần có mặt, và điều này có thể tùy ý cần đến sự có mặt của nhiên liệu ngoài khí nguyên liệu. Ngoài ra, các phản ứng Claus đồng nhất sẽ diễn ra trong lò phản ứng Claus, do đó lưu huỳnh nguyên tố có thể được lấy ra khi khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa Claus được làm nguội. Dòng được cấp vào lò đốt khí cuối Claus có thể thường chứa H_2S với vai trò là nhiên liệu từ khí cuối Claus và/hoặc dòng riêng biệt chứa H_2S , hydrocacbon hoặc các nhiên liệu khác. Ngoài các bước quy trình đã nêu, quy trình này có thể còn bao gồm các bước như trao đổi nhiệt để thay đổi nhiệt độ (hoặc theo cách khác là để điều hòa các dòng quy trình) đến khoảng thích hợp để các quy trình này xảy ra. Tuy nhiên, các khía cạnh khác của sáng chế có thể bao gồm các khía cạnh khác của các bước riêng lẻ, vì sáng chế tập trung vào việc thực hiện quy trình này và các quy trình tương tự trong các hệ thống xử lý hiện có bằng cách cải tiến.

Theo phương án khác, khí nguyên liệu cho lò phản ứng Claus chứa nitơ không

nguyên tố, như NH_3 , với lượng nhỏ hơn 0,1% thể tích, với lợi ích liên quan là tránh được sự tạo ra, ví dụ, các muối amoni mà có thể làm tắc (các) bộ ngưng tụ Claus.

Theo phương án khác, dòng cấp liệu cho lò phản ứng Claus chứa nitơ nguyên tố với lượng nhỏ hơn 50%, 20%, 10% hoặc 1%, với lợi ích liên quan là cung cấp quy trình có nhiệt độ cao trong lò phản ứng Claus, và thể tích khí quy trình giảm, do giảm sự có mặt của N_2 . Điều này có thể thực hiện được bằng cách sử dụng O_2 tinh khiết hoặc không khí được làm giàu oxy làm nguồn oxy.

Theo phương án khác, tỷ lệ $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ của khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa Claus là nhỏ hơn 4:1, 3:1 hoặc 2:1, với lợi ích liên quan là khí cấp liệu này cung cấp khí cuối Claus chứa H_2S vào lò đốt khí cuối Claus, giúp giảm thiểu nhu cầu bổ sung khí nhiên liệu vì sự oxy hóa H_2S giải phóng lượng năng lượng đáng kể, trong khi đó SO_2 không giải phóng năng lượng trong lò đốt khí cuối Claus.

Theo phương án khác, tỷ lệ $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ của khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa Claus là nhỏ hơn 1,6:1, 1,8:1 hoặc 2:1, với lợi ích liên quan là có khí cuối Claus gần như không chứa H_2S . Trong hệ thống axit sulfuric nằm phía sau, đây có thể là một ưu điểm vì SO_2 sẽ không oxy hóa mà không có chất xúc tác chuyển hóa SO_2 , và do đó có thể gia nhiệt sơ bộ cho khí cuối Claus bằng cách kết hợp bước oxy hóa H_2S có xúc tác (cho khí nguyên liệu chứa H_2S đi vòng theo cách có điều khiển) và bước tái tuần hoàn khí quy trình xung quanh bước oxy hóa H_2S có xúc tác, sao cho sự tăng nhiệt độ dọc theo chất xúc tác oxy hóa H_2S có thể được kiểm soát chặt chẽ. Với nồng độ H_2S không biết và/hoặc thay đổi trong khí cuối Claus, nguy cơ gia nhiệt quá mức chất xúc tác oxy hóa H_2S là cao.

Theo phương án khác, quy trình này còn bao gồm bước dẫn một lượng khí nguyên liệu khác vào lò đốt khí cuối Claus, với lợi ích liên quan là cung cấp lưu huỳnh và nhiên liệu bổ sung cho quy trình axit sulfuric. Khí nguyên liệu khác này có thể chứa tạp chất, mà có thể được thiêu trước khi xử lý trong quy trình axit sulfuric, và/hoặc hydro sulfua và các nhiên liệu khác mà có thể góp phần vào việc tạo ra axit sulfuric và đốt trong lò đốt khí cuối Claus. Nếu khí nguyên liệu khác chứa lượng lớn các khí trơ hoặc nhiên liệu không chứa lưu huỳnh, thì quy trình này cũng có lợi ích là tránh được sự tăng kích thước của bộ chuyển hóa Claus do dòng không cộng tác. Khí nguyên liệu khác này có thể bắt nguồn từ cùng một nguồn với khí nguyên liệu hoặc nó có thể bắt nguồn từ nguồn khác.

Theo phương án khác, khí nguyên liệu khác chứa nitơ không nguyên tố, như amoniac, với lượng lớn hơn 5% thể tích, với lợi ích liên quan là cho phép quy trình trong đó các thành phần nitơ không nguyên tố, mà có thể là khó oxy hóa trong môi trường khí dưới tỷ lệ của lò phản ứng Claus, có thể được dẫn vào lò đốt khí cuối Claus. Quy trình này có thể đặc biệt có lợi nếu khí nguyên liệu khác là khí từ bộ xử lý nước chua (SWS) chứa H_2S , NH_3 và H_2O – trong đó chỉ có H_2S được mong muốn trong quy trình Claus, và NH_3 là vấn đề trong quy trình Claus vì các muối amoniac có khả năng gây tắc. Thay vào đó, khí SWS như vậy có thể được dẫn vào hệ thống axit sulfuric, nơi được biết rõ là xử lý NH_3 .

Theo phương án khác, lượng lưu huỳnh trong khí nguyên liệu khác bằng ít nhất 1%, 2% hoặc 5% của tổng lượng lưu huỳnh nguyên tố được lấy ra từ quy trình, với lợi ích liên quan là khí nguyên liệu như vậy có khả năng cung cấp năng lượng nhiệt trong khi cũng góp phần vào việc loại bỏ lưu huỳnh.

Theo phương án khác, nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong phản ứng Claus bao gồm nhôm (III) oxit hoặc titan (IV) oxit hoạt tính, với lợi ích liên quan là nguyên liệu như vậy cung cấp quy trình tạo ra lưu huỳnh nguyên tố hiệu quả.

Theo phương án khác, bước (d) được tiến hành dưới áp suất nằm trong khoảng từ 200 mbarg đến 700 mbarg, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 350°C và vận tốc thể tích nằm trong khoảng từ $800 \text{ Nm}^3/\text{giờ}/\text{m}^3$ đến $3000 \text{ Nm}^3/\text{giờ}/\text{m}^3$, với lợi ích liên quan là các điều kiện như vậy có hiệu quả trong việc tạo ra lưu huỳnh nguyên tố.

Theo phương án khác, bước (d) được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 150°C và bước (e) bao gồm bước gia nhiệt định kỳ cho nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong phản ứng Claus để cho phép lấy lưu huỳnh nguyên tố ngưng tụ ra ở pha lỏng hoặc pha khí, với lợi ích liên quan là nhiệt độ thấp có lợi cho việc đạt được hiệu suất chuyển hóa rất cao của SO_2 và H_2S thành lưu huỳnh nguyên tố, vừa do trạng thái cân bằng thuận lợi ở nhiệt độ thấp vừa do sự chuyển dịch trạng thái cân bằng nhờ loại bỏ sản phẩm phản ứng.

Theo phương án khác, nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong việc chuyển hóa SO_2 thành SO_3 bao gồm vanadi, với lợi ích liên quan là nguyên liệu như vậy cung cấp quy trình tạo ra axit sulfuric hiệu quả.

Theo phương án khác, bước (h) được tiến hành dưới áp suất nằm trong khoảng

từ 50 mbarg đến 200 mbarg, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 380°C đến 520°C và vận tốc thể tích nằm trong khoảng từ 800 Nm³/giờ/m³ đến 1500 Nm³/giờ/m³, đối với mỗi tầng xúc tác, với lợi ích liên quan là các điều kiện như vậy có hiệu quả trong việc oxy hóa SO₂ để tạo ra SO₃. Theo phương án khác, lượng lưu huỳnh trong dòng axit sulfuric tái tuần hoàn lớn hơn 1%, 3% hoặc 5% và nhỏ hơn 17%, 21% hoặc 25% của tổng lượng lưu huỳnh nguyên tố được lấy ra từ quy trình. Lượng tái tuần hoàn cao hơn giới hạn dưới có lợi ích là mang lại hiệu quả làm giảm thể tích khí quy trình, trong khi lượng tái tuần hoàn nhỏ hơn giới hạn trên tránh được tình huống phải bổ sung thêm nhiên liệu vào lò phản ứng Claus, dẫn đến việc tăng thêm thể tích quy trình và chi phí vận hành.

Theo phương án khác, nồng độ của axit sulfuric là ít nhất 80% khối lượng hoặc 90% khối lượng, với lợi ích liên quan là axit như vậy cung cấp thêm chất oxy hóa ở dạng O₂ được giải phóng từ H₂SO₄ cho quy trình Claus, đồng thời giảm thiểu lượng nước cần được làm bay hơi trong lò phản ứng Claus.

Theo phương án khác, axit sulfuric trong dòng axit sulfuric tái tuần hoàn được phun sương vào lò phản ứng Claus bằng cách sử dụng vòi phun khí nén hoặc vòi phun áp lực và trong đó thời gian lưu trong lò phản ứng Claus là ít nhất 0,5 giây, 1 giây hoặc 1,5 giây, với lợi ích liên quan là thời gian lưu như vậy là đủ để làm bay hơi hoàn toàn các giọt axit sulfuric.

Theo phương án khác, tỷ lệ mol H₂S:O₂ của các thành phần được dẫn vào lò phản ứng Claus là ít nhất 2,5, với lợi ích liên quan là nguồn cấp oxy thấp như vậy cho phép chuyển hóa trong điều kiện dưới tỷ lệ một phần H₂S thành SO₂, từ sự đóng góp của quá trình phân ly H₂SO₄ bởi nhiệt, bổ sung O₂ còn lại để thu được tỷ lệ H₂S:SO₂ mong muốn là 2,0 trong khí cuối Claus.

Theo phương án khác, một lượng của axit sulfuric này là từ nguồn không phải là hệ thống xử lý khí cuối Claus, với lợi ích liên quan là cung cấp thêm sự chuyển hóa bổ sung axit sulfuric thành lưu huỳnh nguyên tố.

Theo phương án khác, một lượng khí SWS chứa NH₃ với lượng là 20-50%, H₂S với lượng là 20-50% và ít nhất 80% của phần còn lại là H₂O được dẫn dưới dạng nguyên liệu bổ sung vào một hoặc nhiều trong số lò phản ứng Claus và hệ thống xử lý khí cuối Claus.

Theo phương án khác, lượng khí trong quy trình này được làm nguội và được

dẫn vào vị trí phía trước để kiểm soát nhiệt độ quy trình, với lợi ích liên quan là cho phép chủ động kiểm soát nhiệt độ của các quy trình tỏa nhiệt cao.

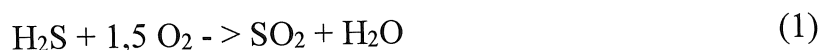
Theo phương án khác, một hoặc nhiều dòng được dẫn vào lò phản ứng Claus được gia nhiệt sơ bộ bằng cách trao đổi nhiệt với dòng quy trình nóng, với lợi ích liên quan là giảm thiểu hoặc tránh được các yêu cầu về nhiên liệu hỗ trợ để đạt được nhiệt độ mong muốn để làm bay hơi axit sulfuric và chuyển hóa nguyên liệu.

Theo phương án khác, một hoặc nhiều dòng được dẫn vào lò đốt khí cuối Claus được gia nhiệt sơ bộ bằng cách trao đổi nhiệt với dòng quy trình nóng với lợi ích liên quan là giảm thiểu hoặc tránh được các yêu cầu về nhiên liệu hỗ trợ để đạt được nhiệt độ mong muốn để đốt và sau đó oxy hóa SO₂.

Theo phương án khác, ít nhất một trong số các nguyên liệu có hoạt tính xúc tác để oxy hóa SO₂ thành SO₃ hoặc H₂S thành lưu huỳnh nguyên tố và/hoặc ít nhất một sản phẩm được lấy ra từ một trong số các nguyên liệu có hoạt tính xúc tác này được làm nguội bằng cách trao đổi nhiệt, như bằng việc trao đổi nhiệt giữa các tầng hoặc bằng lò phản ứng có xúc tác được làm nguội bên trong, với lợi ích liên quan là cho phép chủ động kiểm soát nhiệt độ của các quy trình tỏa nhiệt cao bằng việc trao đổi nhiệt giữa các tầng hoặc bằng lò phản ứng có xúc tác được làm nguội bên trong như lò phản ứng nước sôi, có ống hoặc mạch làm mát đĩa nhiệt.

Sáng chế mô tả việc cải tiến quy trình Claus với quy trình axit sulfuric, mà có thể tạo ra hiệu quả lượng axit sulfuric được yêu cầu bởi hệ thống xử lý hoặc thậm chí tránh được việc tạo ra axit sulfuric và chuyển hóa axit sulfuric dư thành lưu huỳnh nguyên tố mà có thể được vận chuyển đến các vị trí khác.

Để chuyển hóa tối đa thành lưu huỳnh nguyên tố, 1/3 của H₂S phải được chuyển hóa thành SO₂.

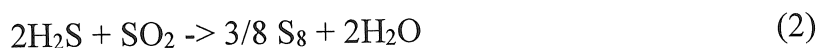


Tỷ lệ theo tỷ lệ giữa H₂S và SO₂ được kiểm soát bằng cách kiểm soát lượng oxy trong lò phản ứng Claus. Oxy thường được cung cấp bởi không khí trong khí quyển, nhưng cũng có thể là không khí được làm giàu O₂ hoặc thậm chí là O₂ tinh khiết.

Việc bổ sung oxy vào lò phản ứng Claus cũng phải tính đến cả lượng của NH₃, CO, H₂ và các hydrocarbon trong các dòng cấp liệu.

Nếu nhiệt độ đốt trong lò phản ứng Claus nhỏ hơn 1100°C , thì sự chuyển hóa của, ví dụ, NH_3 có thể là không hoàn toàn. Hệ quả của điều này là khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa Claus có khả năng tạo ra muối amoni, như $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ và $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, mà có thể làm tắc bộ ngưng tụ Claus.

Khí cấp liệu cho bộ chuyển hóa Claus đã được oxy hóa một phần sau đó được chuyển hóa thành lưu huỳnh nguyên tố theo phản ứng nêu dưới đây ở nhiệt độ thường là cao hơn 200°C trong điều kiện có mặt của nguyên liệu có hoạt tính xúc tác, như nhôm (III) oxit hoặc titan (IV) oxit hoạt tính.



Thông thường, 3-4 bộ chuyển hóa Claus được vận hành nối tiếp, để làm tăng mức chuyển hóa đến tối đa, điều này sẽ làm tăng chi phí của hệ thống Claus.

Việc kiểm soát nhiệt độ trong quy trình Claus là quan trọng để đảm bảo rằng lưu huỳnh nguyên tố được tạo ra trong bộ chuyển hóa xúc tác vẫn là dạng khí cho đến vị trí quy trình mong muốn để ngưng tụ. Một hạn chế khác liên quan đến thực tế là, vì quy trình Claus là quy trình tỏa nhiệt, nên có lợi nếu vận hành ở nhiệt độ thấp.

Một dạng thay thế cho quy trình nêu trên là dạng được gọi là quy trình Claus dưới điểm sương, trong đó nguyên liệu có hoạt tính xúc tác hoạt động ở nhiệt độ mà lưu huỳnh nguyên tố không ở pha khí. Quy trình Claus dưới điểm sương này cần đến một cách thức thích hợp để lấy lưu huỳnh nguyên tố ngưng tụ ra, ví dụ, bằng cách làm dao động nhiệt độ và sức lưu huỳnh nguyên tố bằng khí trơ.

Ngay cả với 3-4 bộ chuyển hóa/bộ ngưng tụ/bộ gia nhiệt lại Claus nối tiếp, cũng không thể đạt được mức thu hồi lưu huỳnh lớn hơn $\sim 98\%$, điều này không đủ để tuân thủ hầu hết các quy định pháp luật về môi trường. Do đó, hệ thống Claus thường được trang bị giải pháp được gọi là giải pháp khí cuối Claus, trong đó quy trình dưới điểm sương nêu trên là một ví dụ. Có nhiều dạng quy trình khí cuối với các đặc điểm khác nhau. Để đạt được hiệu quả loại bỏ rất cao, các hệ thống khí cuối Claus này trở nên phức tạp và tiến đến chi phí tương đương với chính hệ thống Claus.

Lưu huỳnh nguyên tố được tạo ra thường không được sử dụng trực tiếp trong hệ thống tạo ra dòng thải chứa H_2S , nhưng lưu huỳnh nguyên tố có thể được vận chuyển dễ dàng đến các vị trí khác và được lưu trữ lâu dài.

Một dạng thay thế phổ biến cho quy trình Claus là việc chuyển hóa H_2S thành axit sulfuric, ví dụ, bằng quy trình được gọi là quy trình axit sulfuric ướt. Axit sulfuric được tạo ra có thể được sử dụng trong các quy trình hóa học khác trong hệ thống này. Quy trình axit sulfuric ướt cũng có thể cấu thành quy trình làm sạch khí cuối của hệ thống xử lý Claus. Quy trình axit sulfuric khô tương tự cũng có thể được sử dụng trong mỗi quan hệ này.

Các quy trình axit sulfuric oxy hóa H_2S thành SO_2 và SO_2 thành SO_3 và sau đó hydrat hóa SO_3 thành axit sulfuric, bằng phản ứng với nước ở pha khí trong quy trình được gọi là quy trình axit sulfuric ướt hoặc bằng cách hấp thụ trong axit sulfuric đặc trong quy trình được gọi là quy trình tiếp xúc hoặc quy trình khô. Nhiệt độ phản ứng trong quá trình oxy hóa SO_2 thành SO_3 nằm trong khoảng từ 400 đến 500°C, trong điều kiện có mặt của nguyên liệu có hoạt tính xúc tác, thường bao gồm vanadi. Thông thường, quy trình axit sulfuric ướt tạo ra axit sulfuric có nồng độ nằm trong khoảng từ 92% đến 98%, trong khi đó quy trình axit sulfuric khô cũng có thể tạo ra axit sulfuric có nồng độ vượt quá 98%.

Ngoài ra, cũng có thể là hấp dẫn khi thu hơi nước nóng có áp suất cao nằm trong khoảng từ 30 barg đến 80 barg từ các quy trình axit sulfuric tỏa nhiệt cao, trong khi đó quy trình Claus chỉ tạo ra hơi nước có áp suất thấp hơn và với lượng thấp hơn đáng kể. Hơi nước có nhiệt độ cao/áp suất cao này sẽ cho phép kết hợp nhiệt hiệu quả trong quy trình này, ví dụ, bằng cách gia nhiệt sơ bộ cho khí quy trình.

Tuy nhiên, việc tạo ra lượng lớn axit sulfuric có thể ít hấp dẫn hơn, mặc dù axit sulfuric được buôn bán thương mại, vì việc vận chuyển axit sulfuric phức tạp và được quy định.

Các phản ứng diễn ra trong quy trình axit sulfuric (khô và ướt) là:



Phản ứng tổng thể của quy trình axit sulfuric có thể được mô tả theo:



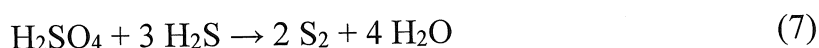
Quy trình axit sulfuric ướt với vai trò làm giải pháp cải tiến khí cuối Claus thông

thường cung cấp một giải pháp đáp ứng các quy định về môi trường với cả vốn và chi phí vận hành thấp hơn so với các giải pháp thay thế. Nhược điểm duy nhất của quy trình axit sulfuric ướt cho đến nay là sản phẩm axit sulfuric mà không phải luôn luôn được mong muốn. Với sáng chế mới này, quy trình Claus kết hợp được cải tiến bằng cách bổ sung quy trình axit sulfuric sẽ loại bỏ nhược điểm này, và đồng thời làm tăng công suất của hệ thống Claus.

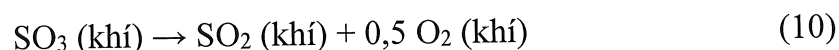
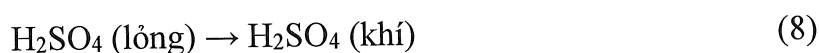
Hiện nay, nhận thấy rằng việc cải tiến hệ thống xử lý Claus hiện có bằng cách bổ sung quy trình axit sulfuric ướt có thể được tiến hành một cách có lợi bằng cách tái tuần hoàn tất cả hoặc gần như tất cả axit sulfuric được tạo ra vào lò phản ứng Claus. Quy trình Claus/axit sulfuric ướt kết hợp theo sáng chế có thể loại bỏ được nhược điểm của sản phẩm axit sulfuric bất tiện, và đồng thời làm giảm kích thước hệ thống của cả quy trình Claus và quy trình axit sulfuric ướt.

Việc đốt axit sulfuric được biết đến từ việc tái tạo axit sulfuric đã qua sử dụng trong hệ thống axit sulfuric ướt, nhưng chưa được thực hành trong lò phản ứng của quy trình Claus hoặc trong các điều kiện của quy trình Claus.

Khi axit sulfuric được bơm vào vùng bay hơi axit sulfuric, phản ứng tổng thể sau đây sẽ diễn ra:



Để hoàn thành phản ứng tổng thể này, các phản ứng sau đây phải được hoàn thành:



Phản ứng (8) là phản ứng bay hơi thông thường, trong đó năng lượng cần thiết để làm nóng chất lỏng và làm bay hơi nước và axit sulfuric được cung cấp bởi khí quy trình nóng xung quanh. Tác dụng của việc làm bay hơi axit sulfuric hoàn toàn là H_2SO_4 dạng khí có tính ăn mòn thấp hơn nhiều so với các giọt H_2SO_4 dạng lỏng.

Phản ứng (9) là phản ứng phân ly thu nhiệt, xảy ra gần như tức thời ở nhiệt độ cao hơn 600°C . Tại điểm này, một số SO_3 bắt đầu phản ứng với H_2S để tạo ra SO_2 , H_2O và lưu huỳnh nguyên tố.

Phản ứng (10) là phản ứng phân hủy thu nhiệt, xảy ra nhanh ở nhiệt độ cao hơn 900°C . Trong môi trường khí giàu oxy, cân bằng hóa học ngăn cản sự phân ly hoàn toàn, nhưng trong môi trường khí có tính khử, việc loại bỏ sản phẩm O_2 (bằng phản ứng với H_2S) cho phép phân hủy hoàn toàn. Phản ứng giữa H_2S và O_2 là rất nhanh ở các nhiệt độ cao này.

Vì thời gian lưu trong vùng bay hơi axit sulfuric thường là 1-2 giây, nên cần đảm bảo rằng các phản ứng 8, 9, 10 và 1 được hoàn thành trong thời gian này. Khi khí quy trình được làm nguội, tức là trong lò hơi nhiệt thải Claus, thì tốc độ phản ứng giảm đáng kể và sự chuyển hóa tiếp sẽ không đáng kể.

Sự có mặt của O_2 và/hoặc SO_3 trong khí quy trình mà tiếp xúc với chất xúc tác trong các lò phản ứng Claus nằm phía sau sẽ làm bất hoạt chất xúc tác do phản ứng “sulfat hóa”, trong đó nhôm oxit hoặc titan oxit có hoạt tính xúc tác được chuyển hóa thành nhôm sulfat hoặc titan sulfat không có hoạt tính xúc tác, và do đó sự tạo thành lưu huỳnh nguyên tố trong các lò phản ứng này sẽ giảm, dẫn đến làm tăng loại lưu huỳnh chưa chuyển hóa đến hệ thống axit sulfuric khí cuối nằm phía sau và tăng lượng phát thải vào khí quyển.

Ngoài ra, SO_3 trong khí quy trình có thể, trong quá trình đi qua các bộ ngưng tụ lưu huỳnh, kết hợp với nước và ngưng tụ và tạo thành axit sulfuric trong sản phẩm lưu huỳnh nguyên tố, mà có thể dẫn đến ăn mòn thiết bị xử lý.

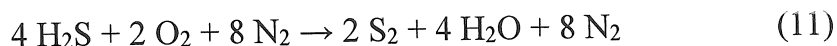
Để loại bỏ nguy cơ SO_3 chưa chuyển hóa bất kỳ từ vùng bay hơi axit sulfuric gây ra các vấn đề về vận hành ở bộ chuyển hóa Claus và bộ ngưng tụ lưu huỳnh nguyên tố, tốt hơn là lò phản ứng có xúc tác có thể được lắp đặt giữa đầu ra của lò hơi nhiệt thải và bộ ngưng tụ lưu huỳnh nguyên tố thứ nhất hoặc lò phản ứng Claus có xúc tác thứ nhất. Chất xúc tác có tác dụng khử lượng SO_3 thành SO_2 vô hại và/hoặc lưu huỳnh nguyên tố nhờ H_2S và H_2 có mặt trong khí thải từ lò phản ứng.

Nếu tất cả axit sulfuric được tạo ra trong quy trình axit sulfuric khí cuối Claus đều được dẫn vào lò phản ứng Claus, thì có thể vận hành quy trình Claus trong đó việc loại bỏ H_2S tận dụng được hiệu suất loại bỏ cũng như hiệu suất nhiệt rất cao của hệ thống axit sulfuric, nhưng trong đó sản phẩm duy nhất là lưu huỳnh nguyên tố mà có thể xử lý và vận chuyển đơn giản.

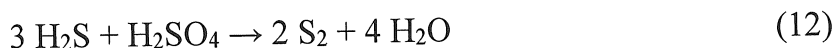
Ngoài ra, bằng cách tái tuần hoàn axit sulfuric, O_2 được giải phóng nhờ sự phân

hủy của H_2SO_4 , nhờ đó lượng chất oxy hóa đốt cháy bổ sung sẽ được làm giảm, nếu chất oxy hóa này là không khí trong khí quyển, thì điều này có lợi ích là làm giảm thể tích quy trình đáng kể, vì không khí trong khí quyển chứa N_2 trơ với lượng gần 80%, tức là, 4 thể tích N_2 trên một thể tích O_2 .

Phản ứng Claus tổng thể, dựa trên không khí là chất mang O_2 vào lò phản ứng Claus, là:



Tương tự, phản ứng Claus tổng thể, dựa trên H_2SO_4 là chất mang O_2 vào lò phản ứng Claus, là:



Khi so sánh hai phản ứng này, rõ ràng là H_2SO_4 là chất mang O_2 tốt và có tiềm năng (theo lý thuyết) làm giảm lưu lượng thể tích khí cuối Claus đi 67% so với không khí trong khí quyển.

Cũng có thể có lợi nếu cho một lượng khí nguyên liệu đi vòng vào lò đốt khí cuối Claus, vì khí nguyên liệu có trị số tỏa nhiệt, có thể được sử dụng trong lò đốt khí cuối Claus, và do đó làm giảm yêu cầu bổ sung nhiên liệu hỗ trợ. Điều này thậm chí có thể có lợi hơn nếu tồn tại hai nguồn khí nguyên liệu, sao cho một khí nguyên liệu không chứa NH_3 và khí nguyên liệu kia chứa NH_3 , vì các điều kiện dưới tỷ lệ trong vùng lò phản ứng cản trở sự oxy hóa hoàn toàn NH_3 . Khí được gọi là khí từ bộ xử lý nước chua (SWS), chứa chủ yếu là NH_3 , H_2S và H_2O , với các lượng tương tự, là một ví dụ về khí nguyên liệu chứa NH_3 như vậy.

Trong quy trình Claus để xử lý khí SWS, sự phá hủy hoàn toàn NH_3 trong lò phản ứng Claus được mong muốn, vì nếu không, muối amoniac như $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ và $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ có thể hình thành và làm tắc bộ ngưng tụ lưu huỳnh nguyên tố cuối cùng. Các lò đốt cường độ cao (hai giai đoạn) đặc biệt có thể đạt đến nhiệt độ cao cần thiết để phá hủy NH_3 bằng nhiệt, nhưng yêu cầu phải kiểm soát khí chua chính xác trong hai dòng riêng biệt.

Tuy nhiên, việc xử lý khí SWS trong hệ thống axit sulfuric đã được biết rõ, vì đạt được sự oxy hóa hoàn toàn NH_3 thành N_2 và NO với lượng oxy dư ở nhiệt độ khoảng 1000°C . Do đó, có thể mong muốn tạo kết cấu quy trình Claus/axit sulfuric kết hợp với

hai trạm nhiệt để dẫn nguyên liệu thứ nhất chứa H_2S và rất ít hoặc không có NH_3 vào lò phản ứng Claus trong khi dẫn khí chứa NH_3 , như khí SWS, vào lò đốt khí cuối Claus. Trong kết cấu như vậy, có thể mong muốn thiết kế hệ thống axit sulfuric để bao gồm phần dùng để khử có xúc tác chọn lọc (SCR) NO_x bằng NH_3 trong điều kiện có mặt của chất xúc tác gốc vanadi.

Khi thiết kế lò đốt và phản ứng Claus, việc phá hủy các hydrocacbon (ví dụ, CH_4 và BTX) và, nếu có mặt, NH_3 thường quyết định nhiệt độ vận hành và thời gian lưu. Việc tăng đột ngột các loại này vào phân hệ Claus có xúc tác có thể làm nghẽn và bất hoạt chất xúc tác và làm tắc bộ ngưng tụ lưu huỳnh nguyên tố, dẫn đến việc dừng hoạt động ngoài kế hoạch.

Các phản ứng có xét đến H_2S (phản ứng 1 và 2) nhìn chung được coi là nhanh và sẽ không phải là các phản ứng quyết định tốc độ.

Theo thông lệ chung, nhiệt độ nằm trong khoảng 1000-1050°C là cần thiết để phá hủy hoàn toàn các hydrocacbon, có tính đến các ảnh hưởng của việc trộn chậm và gradien nhiệt độ/thành phần. Tương tự, 1200-1250°C là cần thiết để đảm bảo phá hủy phù hợp NH_3 trong lò phản ứng.

Để đạt được nhiệt độ cao như vậy, đặc biệt là trong trường hợp với khí cấp liệu có trị số tỏa nhiệt thấp, có thể cần phải lựa chọn gia nhiệt sơ bộ cho khí cấp liệu, làm giàu oxy, sắp xếp khí chua và/hoặc đốt khí nhiên liệu đồng thời.

Trong, ví dụ, các nhà máy tinh luyện, thường sẽ có khí chua đặc (H_2S chiếm >80% thể tích) và khí chứa NH_3 và H_2S (khí từ bộ xử lý nước chua (SWS), chứa NH_3 với lượng là 20-50%, H_2S với lượng là 20-50% và ít nhất 80% của phần còn lại là H_2O , với các lượng tương tự), trong đó phần lớn lượng lưu huỳnh cấp vào có mặt trong khí chua. Sau đó, vùng lò phản ứng có thể được tạo kết cấu để tiếp nhận toàn bộ lượng khí SWS và không khí đốt và một lượng khí chua, sao cho nhiệt độ của vùng lò phản ứng sẽ là khoảng 1200-1250°C và đạt được sự phá hủy NH_3 hoàn toàn trước khi bổ sung axit sulfuric, trong đó axit sulfuric, môi trường phun sương bất kỳ và khí chua còn lại được bơm vào.

Trong các hệ thống xử lý khí tự nhiên, khí nguyên liệu cho hệ thống Claus sẽ có nồng độ H_2S thấp hơn (thường < 60% thể tích) và sẽ chứa các hydrocacbon, mà yêu cầu nhiệt độ cao hơn 1000-1050°C để đảm bảo phá hủy hoàn toàn các hydrocacbon này.

Trong trường hợp như vậy, lựa chọn được ưu tiên rất có thể là dẫn toàn bộ lượng khí chưa vào vùng lò phản ứng.

Quy trình kết hợp cũng có thể hưởng lợi từ việc sử dụng không khí được làm giàu oxy hoặc oxy gần như tinh khiết trong lò phản ứng Claus. Việc sử dụng không khí được làm giàu oxy có lợi ích là làm giảm lượng nitơ trơ trong khí quy trình, và do đó làm giảm thể tích khí quy trình và do đó làm giảm kích thước hệ thống. Việc không bị pha loãng bởi nitơ cũng có tác dụng làm tăng nhiệt độ đốt, điều này có thể có lợi nếu có mặt tạp chất mà cần được chuyển hóa hoàn toàn, đặc biệt là vì lượng oxy trong lò phản ứng Claus là dưới tỷ lệ. Vì chất xúc tác Claus nhạy cảm với sự có mặt của tạp chất, như các hydrocacbon nhẹ, nên thường có thể có lợi nếu vận hành lò phản ứng Claus với không khí được làm giàu oxy để đạt được nhiệt độ cao để oxy hóa hoàn toàn tạp chất. Điều này cũng có lợi ích khác nữa là cho phép chuyển hóa Claus không xúc tác đồng nhất ban đầu, mà có thể diễn ra ở nhiệt độ cao hơn 900°C.

Tuy nhiên, từ phương diện hiệu suất nhiệt, nhiệt độ đốt cao có thể bị hạn chế bởi sự lựa chọn vật liệu xây dựng trong lò phản ứng Claus và lò hơi nhiệt thải nằm phía sau. Đối với khí cấp liệu H_2S rất đậm đặc, việc làm giàu oxy có thể làm tăng nhiệt độ của khí quy trình lên cao hơn nhiệt độ thiết kế cho các vật liệu này. Tuy nhiên, việc kết hợp quy trình tái tuần hoàn H_2SO_4 (mà làm nguội khí quy trình nhờ sự bay hơi và phân hủy axit) sẽ giúp có thể sử dụng O_2 được làm giàu trong thiết kế như vậy.

Lò đốt khí cuối Claus thường được vận hành với không khí trong khí quyển, và ngoài ra, cũng có thể có lợi nếu dẫn các khí có nồng độ các loại lưu huỳnh thấp vào lò đốt khí cuối Claus vì quá trình đốt hoàn toàn các loại lưu huỳnh này giải phóng nhiều năng lượng hơn đáng kể so với quá trình oxy hóa một phần diễn ra trong lò phản ứng Claus.

Kết quả là, có thể có lợi nếu dẫn các khí nguyên liệu chứa nồng độ cao của H_2S vào hệ thống Claus, trong khi cho các khí nguyên liệu ít đặc hơn cũng như các khí nguyên liệu chứa NH_3 đi vòng vào lò đốt khí cuối Claus.

Một ví dụ có thể là khi các khí nguyên liệu vào hệ thống loại bỏ lưu huỳnh là khí chưa có nồng độ H_2S cao và khí SWS chứa NH_3 . Ở đây, hệ thống axit sulfuric có thể được tạo kết cấu để nhận toàn bộ lượng khí SWS, nhờ đó tiết kiệm nhiên liệu trong lò đốt khí cuối Claus và loại bỏ các vấn đề về vận hành trong hệ thống Claus, mà liên quan

đến sự phá hủy không hoàn toàn của NH_3 trong lò phản ứng Claus.

Nếu lò đốt khí cuối Claus chỉ nhận khí cuối Claus mà chỉ chứa một lượng H_2S hạn chế, thì trị số tỏa nhiệt sẽ quá thấp để duy trì quá trình đốt ổn định. Trong tình huống đó, cần phải bổ sung nhiên liệu hỗ trợ. Nhiên liệu hỗ trợ này có thể là H_2S , khí SWS hoặc nguồn cấp hydrocacbon, nhưng tốt hơn là sử dụng một lượng của khí nguyên liệu hiện có cho hệ thống Claus và axit sulfuric kết hợp.

Việc kết hợp giữa quy trình Claus và quy trình axit sulfuric cho phép có được các lợi ích kết hợp. Các lợi ích này bao gồm khả năng làm giảm lưu lượng thể tích trong quy trình Claus, nhờ việc cung cấp chất oxy hóa ở dạng axit sulfuric, mà có thể thay thế cho không khí trong khí quyển. Ngoài ra, việc sử dụng khí nguyên liệu có thể được tối ưu hóa sao cho các khí nguyên liệu chứa nhiên liệu đóng góp nhiều vào việc tạo ra lưu huỳnh nguyên tố có thể được dẫn vào quy trình Claus, trong khi các khí nguyên liệu đóng góp năng lượng nhiệt và các sản phẩm không phản ứng như CO_2 có thể được dẫn vào quy trình axit sulfuric. Khi quy trình này được thiết kế để tái tuần hoàn lượng axit sulfuric quá cao, thì có thể cần phải thêm nhiên liệu bổ sung để cung cấp nhiệt cần thiết cho quá trình bay hơi và phân ly của axit sulfuric.

Theo một phương án ưu tiên, axit sulfuric được tạo ra trong hệ thống axit sulfuric khí cuối Claus được làm nguội và được dẫn vào bể chứa trung gian. Về nguyên tắc, bể chứa axit sulfuric có thể được lược bỏ vì lò phản ứng Claus được thiết kế để tiếp nhận toàn bộ sản lượng axit sulfuric từ hệ thống axit sulfuric. Tuy nhiên, để đảm bảo độ chắc chắn cao của hệ thống tổng thể, việc lắp đặt bể này cho phép vận hành (thời gian ngắn) hệ thống Claus mà không cần bơm axit sulfuric trong khi hệ thống axit sulfuric vẫn đang vận hành. Các tình huống như vậy có thể phát sinh trong quá trình khởi động và dừng và khi cần bảo dưỡng ống/vòi phun axit sulfuric. Bể này cũng cho phép lấy sản phẩm axit sulfuric ra, nếu đây là sản phẩm mong muốn và cũng cho phép nhập axit sulfuric từ các nguồn khác.

Dung tích bể dùng cho 1-4 ngày, từ 4 giờ đến 120 giờ sản xuất axit sulfuric là sự dàn xếp tốt giữa chi phí bể và mức độ linh hoạt của hệ thống Claus + axit sulfuric khí cuối Claus. Sản lượng axit sulfuric thường là khoảng $0,1 \text{ m}^3$ axit sulfuric trên mỗi tấn lưu huỳnh nguyên tố được tạo ra.

Ngoài quy trình axit sulfuric ướt, axit sulfuric cũng có thể được tạo ra trong các

quy trình loại bỏ lưu huỳnh khác. Ví dụ thứ nhất là quy trình SNOX trong đó quy trình khử NO_x có xúc tác chọn lọc được kết hợp với quy trình axit sulfuric ướt, thiết kế này đặc biệt thuận lợi đối với các khí ống hơi chứa SO_2 với lượng nhỏ hơn 1% thể tích. Cũng có liên quan là thiết bị rửa khí H_2O_2 , thường được ưa thích cho các thể tích khí thải nhỏ có nồng độ SO_2 thấp, trong đó SO_2 được dẫn để phản ứng với H_2O_2 trực tiếp tạo ra H_2SO_4 . Ngoài ra, quy trình axit sulfuric khô vận hành bằng cách hấp thụ trong axit sulfuric cũng có thể được xem xét. Axit sulfuric cũng được tạo ra trong quy trình trong đó khí cấp liệu đi vào lò phản ứng và di chuyển lên qua tầng cacbon hoạt tính trong đó lưu huỳnh dioxit được chuyển hóa thành axit sulfuric nhờ xúc tác ướt trong điều kiện có mặt của oxy và nước. Axit sulfuric từ tất cả các nguồn này và các nguồn khác cũng có thể có lợi để dẫn vào lò phản ứng Claus.

Tuy nhiên, lợi ích của việc bơm axit sulfuric vào lò phản ứng Claus giảm khi nồng độ axit sulfuric giảm, do cần thêm năng lượng cho sự bay hơi của nước và cho sự tăng lưu lượng khí quy trình gây ra bởi lượng tăng của nước trong nguồn cấp axit sulfuric. Axit sulfuric được tạo ra bằng phản ứng với H_2O_2 và các quy trình cacbon hoạt tính thường quá thấp để tạo ra sự kết hợp có lợi với hệ thống Claus.

Do đó, có thể có lợi là axit sulfuric được tạo ra trong hệ thống axit sulfuric khí cuối Claus được tiếp tục cô trong bộ phận cô axit trước khi được tái tuần hoàn vào lò phản ứng Claus. Hoạt động của hệ thống cô như vậy sẽ cần đến năng lượng để làm bay hơi nước ra khỏi axit sulfuric, nhưng phần lớn năng lượng này sau đó được giữ lại trong lò phản ứng Claus. Lợi ích của việc này là sự giảm nhiệt độ khí quy trình ít hơn trong vùng bay hơi axit sulfuric và sự giảm lưu lượng khí quy trình qua hệ thống Claus và hệ thống khí cuối Claus.

Nếu bộ ngưng tụ axit sulfuric được sử dụng, thì nồng độ axit sulfuric cũng có thể được làm tăng lên bằng cách làm giảm nồng độ H_2O trong khí quy trình. Khí cuối Claus thường bao gồm H_2O với lượng là 25-30% thể tích, và việc làm giảm nồng độ này sẽ không chỉ làm tăng nồng độ axit sulfuric mà còn làm giảm lưu lượng khí quy trình trong hệ thống axit sulfuric một cách đáng kể. Tuy nhiên, chi phí cho việc làm giảm nồng độ nước trong khí quy trình là rất cao vì nhiệt độ của khí quy trình cần được làm giảm xuống dưới 50-60°C để ngưng tụ hầu hết nước, và hơn nữa nước có thể bị nhiễm lưu huỳnh nguyên tố, H_2S , SO_2 và/hoặc H_2SO_4 và do đó cần phải được xử lý thêm.

Việc kết hợp hai quy trình này cũng cho phép quy trình trong đó việc vận hành quy trình Claus được tiến hành với hiệu suất chuyển hóa thấp như 90% hoặc 95% - vì có thể là rẻ hơn khi tiến hành việc chuyển đổi bổ sung trong quy trình axit sulfuric so với việc bổ sung thêm trạm chuyển hóa Claus.

Thiết kế hệ thống Claus tiêu chuẩn yêu cầu nồng độ $H_2S > 50\%$ thể tích trong khí cấp liệu để tự bền nhiệt trong lò phản ứng Claus. Với nồng độ H_2S thấp hơn, cần có quá trình gia nhiệt sơ bộ cho khí cấp liệu và quá trình được gọi là tạo kết cấu dòng phân chia. Các hệ thống Claus xử lý khí cấp liệu có nồng độ $H_2S < 10-20\%$ thể tích là hiếm thấy. Mặt khác, các quy trình axit sulfuric xử lý rất hiệu quả các khí được gọi là khí H_2S nghèo này, tạo ra axit sulfuric đặc. Sản phẩm axit sulfuric sẽ rất đậm đặc về lưu huỳnh và oxy.

Việc kết hợp hệ thống axit sulfuric xử lý khí H_2S nghèo (và/hoặc các hợp chất lưu huỳnh khác) với hệ thống Claus xử lý khí H_2S giàu và tiếp nhận axit từ hệ thống axit sulfuric sẽ là một thiết lập có lợi vì các dòng cấp liệu cho cả hệ thống Claus và hệ thống axit sulfuric đều tối ưu về hiệu suất chuyển hóa, hiệu suất nhiệt và kích thước/chi phí hệ thống.

Việc cải tiến quy trình Claus bằng cách bổ sung quy trình axit sulfuric cũng có thể được sử dụng để tối ưu hóa việc xử lý các nguồn cấp. Các quy trình axit sulfuric và cụ thể là quy trình axit sulfuric ướt có lợi ích là rất phù hợp với các nguồn cấp bị nhiễm tạp, bao gồm khí SWS chứa amoniac như được mô tả ở trên, “lưu huỳnh bản” chứa các tạp chất hữu cơ và lượng vừa phải của các tạp chất vô cơ, dòng pha loãng của H_2S , SO_2 và các hợp chất lưu huỳnh khác, bao gồm khí ống hơi từ các lò đốt và khí FCC. Tương tự, khí giàu H_2S , mà phải được pha loãng trước khi được xử lý trong hệ thống axit sulfuric ướt, thay vào đó có thể được dẫn ngay lập tức cho quy trình Claus.

Hệ thống Claus có thể bao gồm bước nhiệt và 1-3 bước xúc tác trong đó H_2S phản ứng với SO_2 để tạo ra lưu huỳnh nguyên tố, mà được lấy ra ở 1-4 bộ ngưng tụ. Yêu cầu về hiệu suất thu hồi lưu huỳnh quyết định số lượng các bước xúc tác, các bước này là cần thiết. Theo thông lệ chung, hiệu suất thu hồi lưu huỳnh tích lũy là 60-75% sau bước nhiệt, 85-88% sau bước xúc tác thứ nhất, 94-97% sau bước xúc tác thứ hai và 97-98% sau bước xúc tác thứ ba. Hiệu suất thu hồi lưu huỳnh cao hơn 98% thường yêu cầu hệ thống được gọi là hệ thống xử lý khí cuối Claus, TGTP (tail gas treatment plant), trong đó có hơn mười công nghệ có thể được lựa chọn, tùy thuộc vào nhu cầu thu hồi

lưu huỳnh và chi phí của công nghệ.

Nếu hệ thống Claus yêu cầu cải tiến hoặc nâng cấp để tăng hiệu suất thu hồi lưu huỳnh, công suất và/hoặc lượng phát thải thấp hơn, thì hiệu suất thu hồi lưu huỳnh được yêu cầu ở mức độ lớn sẽ lựa chọn công nghệ. Đối với hiệu suất thu hồi lưu huỳnh là 99,9% và cao hơn, lựa chọn thường là TGTP dựa trên cơ sở amin trong đó tất cả các loại chứa lưu huỳnh trước tiên được khử thành H_2S bằng phản ứng với H_2 , H_2S được thu giữ trong dung dịch amin và được giải phóng trong bộ rửa giải và được đưa trở lại lò phản ứng Claus dưới dạng khí H_2S đặc. Công nghệ này được đặc trưng bởi cả chi phí vốn cao và chi phí vận hành cao.

Một giải pháp thay thế khác là lắp đặt hệ thống axit sulfuric làm TGTP. Gần đây, đã nhận ra rằng kết cấu như vậy có thể hưởng lợi từ việc tái tuần hoàn lưu huỳnh được thu giữ vào lò phản ứng Claus ở dạng axit sulfuric đặc. Công nghệ này được đặc trưng bởi công suất tăng của hệ thống Claus và chi phí vốn và vận hành thấp hơn.

Một yếu tố quan trọng khác để lựa chọn TGTP là tính sẵn sàng, tức là, tác động ngắt, tức là, sự dừng hoạt động an toàn do điều kiện vận hành ngoài giới hạn, của TGTP không được làm dừng hoạt động của hệ thống Claus vì điều này sẽ dẫn đến sự dừng hoạt động của các hệ thống ở phía trước, ví dụ, các hệ thống xử lý bằng hydro để khử lưu huỳnh của nhiên liệu. Đối với các nhà máy tinh luyện, việc dừng các hệ thống xử lý bằng hydro như vậy sẽ rất tốn kém và do đó không mong muốn.

Việc cải tiến hoặc nâng cấp hệ thống Claus với hệ thống axit sulfuric làm TGTP và tái tuần hoàn axit sulfuric sẽ bao gồm ít nhất một số sửa đổi quy trình nêu dưới đây:

- Loại bỏ thiết bị xử lý liên quan đến quy trình Claus nằm phía sau bộ ngưng tụ lưu huỳnh sau bộ chuyển hóa Claus có xúc tác thứ hai.
- Đánh giá thiết kế lò đốt và phản ứng Claus về việc bố trí các vòi phun axit sulfuric mà không ảnh hưởng đến ngọn lửa chính, khả năng lắp đặt thiết bị va chạm giọt (như thành kẻ caro) trong lò phản ứng Claus v.v..
- Cập nhật hệ thống ngắt và hệ thống kiểm soát cho hệ thống Claus.
- Thiết kế và lắp đặt hệ thống axit sulfuric mới và bể chứa axit sulfuric hoặc kết hợp hệ thống axit sulfuric hiện có.
- Thiết kế và lắp đặt hệ thống cấp axit sulfuric cho lò phản ứng Claus, như vòi

phun sương, bơm và giám sát hệ thống cấp axit.

- Đánh giá việc tái sử dụng lò đốt khí cuối và ống khói hiện có.
- Đánh giá hiệu quả của tính sẵn sàng tổng thể của hệ thống.

Thiết kế hệ thống Claus được ưu tiên để cải tiến với hệ thống TGTP axit sulfuric là thiết kế có 2 trạm xúc tác – hiệu suất thu hồi lưu huỳnh ở hệ thống Claus như vậy nằm trong khoảng 94-97% và 3-6% lưu huỳnh được dẫn vào hệ thống axit sulfuric được chuyển hóa một cách hiệu quả thành axit sulfuric đặc, mà có thể được tái tuần hoàn vào trạm nhiệt của hệ thống Claus.

Việc có 3 trạm Claus xúc tác sẽ có ảnh hưởng là chi phí cao đối với hệ thống Claus nhưng chỉ có tác dụng nhỏ đối với kích thước của hệ thống axit sulfuric, và xét trên phương diện vận hành, sự tổn hao áp suất thêm ở trạm thứ ba và độ phức tạp thêm của hệ thống Claus không tạo ra ưu điểm thực cho TGTP Claus + axit sulfuric kết hợp.

Việc chỉ có một trạm xúc tác trong hầu hết các trường hợp sẽ không tối ưu nếu toàn bộ sản lượng axit sulfuric trong TGTP axit sulfuric được tái tuần hoàn vào trạm nhiệt của hệ thống Claus vì điều này sẽ cần yêu cầu 12-15% lưu huỳnh được bổ sung vào lò phản ứng Claus dưới dạng axit sulfuric, có thể gây khó khăn cho việc vận hành trạm nhiệt ở nhiệt độ tối ưu. Tuy nhiên, nếu không khí được làm giàu và/hoặc khí nhiên liệu được sử dụng trong quá trình đốt ở trạm Claus nhiệt, thì thiết kế như vậy là có thể thực hiện.

Các quy định về môi trường đối với việc phát thải H_2S rất nghiêm ngặt. Do đó, hệ thống Claus bao gồm lò đốt khí cuối, mà sẽ chuyển hóa H_2S chưa chuyển hóa thành SO_2 . Tùy thuộc vào các quy định về môi trường của địa phương, hệ thống xử lý khí cuối cũng có thể được lắp đặt, để loại bỏ SO_2 khỏi khí cuối trước khi nó được dẫn vào ống khói. Lò đốt khí cuối thường được thiết kế để xử lý khí cuối Claus với thành phần dựa trên đầu vào đi vào TGTP, cho phép hệ thống TGTP được cho đi vòng qua hệ thống Claus, tức là, trị số gia nhiệt theo thiết kế của nguồn cấp khí cuối có thể cao hơn so với vận hành bình thường. Để giảm thiểu mức tiêu thụ khí nhiên liệu, nhiệt độ vận hành thường là $900^{\circ}C$, điều này sẽ đảm bảo rằng lượng phát thải từ ống khói tuân thủ quy định pháp luật về môi trường. Thời gian lưu thường là 1 giây. Các lò đốt khác có thể vận hành với, ví dụ, nhiệt độ thấp hơn (như $800^{\circ}C$) và/hoặc thời gian lưu dài hơn (lên tới 10 giây) và cần phải đánh giá từng trường hợp để đánh giá xem liệu lò đốt có thể tái

sử dụng được hay không. Việc tái sử dụng lò đốt sẽ giúp giảm đáng kể chi phí của dự án cải tiến.

Trong hệ thống axit sulfuric kiểu ướt xử lý các khí chứa H_2 , H_2S , COS , S_8 và CS_2 , lò đốt thường vận hành ở $1000^\circ C$ và với thời gian lưu là 1 giây để đảm bảo chuyển hóa hoàn toàn các hợp chất chứa lưu huỳnh thành SO_2 . Thoạt nhìn, sự tăng nhiệt độ và có thể là thời gian lưu này được xem là yêu cầu thay thế lò đốt khí cuối.

Tuy nhiên, việc đánh giá xem liệu lò đốt hiện có có thể sử dụng được hay không sẽ bao gồm một số cân nhắc, bao gồm độ ổn định nhiệt của vật liệu, công suất theo thể tích và thời gian lưu.

Thông thường, sự tăng nhiệt độ từ $900^\circ C$ đến $1000^\circ C$ sẽ không quan trọng đối với các vật liệu xây dựng liên quan, vì loại chịu lửa có khả năng chịu nhiệt cao.

Các yêu cầu về tăng thể tích do tăng lượng nhiên liệu hỗ trợ để đạt được $1000^\circ C$ sẽ chỉ là nhỏ đối với công suất theo thể tích hoặc thời gian lưu. Ngoài ra, khả năng thu hồi nhiệt năng từ việc oxy hóa SO_2 bằng cách gia nhiệt sơ bộ cho khí cuối Claus sẽ làm giảm yêu cầu về nhiên liệu hỗ trợ. Cuối cùng, phân tích chi tiết về quy trình kết hợp đã cho thấy rằng tổng lưu lượng khí quy trình có thể giảm, do giảm yêu cầu về không khí đốt trong lò phản ứng Claus. Do đó, nhận thấy rằng thông thường, lò đốt khí cuối có thể được tái sử dụng trong hệ thống xử lý Claus được cải tiến để vận hành với việc tái tuần hoàn axit sulfuric từ hệ thống xử lý khí cuối axit sulfuric.

Nói tóm lại, đối với hầu hết các dòng cấp liệu cho hệ thống Claus, việc tái tuần hoàn axit để làm giảm lưu lượng khí cuối Claus, việc gia nhiệt sơ bộ cho khí cuối Claus và không khí đốt sẽ cho phép tái sử dụng lò đốt hiện có sau khi cải tiến hệ thống Claus với hệ thống axit sulfuric (xem Fig.2).

Trong lò đốt khí cuối Claus, tất cả các hợp chất lưu huỳnh sẽ được oxy hóa thành SO_2 và một vài phần trăm của SO_2 sẽ được oxy hóa tiếp thành SO_3 . Vì trị số gia nhiệt của khí cuối Claus là quá thấp để duy trì ngọn lửa ổn định, nên cần bổ sung khí nhiên liệu. Khí nhiên liệu thường dựa trên cơ sở hydrocacbon (ví dụ, khí tự nhiên), nhưng cũng có thể là khí cấp liệu cho hệ thống Claus nằm phía trước như khí chứa H_2S và khí được gọi là khí từ bộ xử lý nước chua, cũng chứa NH_3 . Việc sử dụng khí từ bộ xử lý nước chua làm nhiên liệu sẽ tạo ra NO_x , được loại bỏ một cách hiệu quả trong lò phản ứng SCR, mà có thể được bố trí nằm phía trước bộ chuyển hóa SO_2 . NH_3 cho phản ứng

SCR có thể được cung cấp từ nguồn bên ngoài hoặc nó có thể được lấy từ khí từ bộ xử lý nước chua.

Vì khí cuối Claus không chứa O_2 , nên O_2 phải được bổ sung, thường là ở dạng không khí trong khí quyển.

Sau đó, khí thải từ lò đốt được làm nguội trong một hoặc hai bước để đạt được nhiệt độ là $370-450^{\circ}C$, là nhiệt độ đầu vào điển hình cho bộ chuyển hóa SO_2 , trong đó SO_2 được chuyển hóa có xúc tác thành SO_3 bằng phản ứng với O_2 trong điều kiện có mặt của nguyên liệu có hoạt tính xúc tác bao gồm vanadi oxit.

Có thể cần phải bổ sung O_2 ở dạng không khí trong khí quyển ở phía trước bộ chuyển hóa SO_2 vì lò đốt khí cuối hiện có thường được thiết kế để vận hành với dư lượng O_2 thấp trong khí thải. Do đó, có thể không khả thi nếu bổ sung thêm không khí cần thiết cho quá trình oxy hóa SO_2 thành SO_3 ở phía sau vào lò đốt vì nó làm tăng mức tiêu thụ nhiên liệu và giảm thời gian lưu trong lò đốt.

Trong bộ chuyển hóa SO_2 , 1-3 lớp xúc tác được lắp đặt, với việc làm nguội kết hợp, thường là bởi bộ trao đổi nhiệt được bố trí bên dưới mỗi lớp để loại bỏ nhiệt phản ứng và kiểm soát nhiệt độ đầu vào cho lớp xúc tác tiếp theo. Các bộ trao đổi nhiệt giữa các lớp này thường sử dụng hơi nước có áp suất cao làm môi trường làm nguội, nhưng nước có áp suất cao, muối truyền nhiệt nóng chảy, khí quy trình và không khí cũng có thể được sử dụng. Chất xúc tác oxy hóa SO_2 là dạng gốc vanadi. Hiệu suất chuyển hóa SO_2 trong bộ chuyển hóa SO_2 thường cao hơn 99%, đảm bảo loại bỏ hơn 99,9% tổng lưu huỳnh ra khỏi khí cấp liệu.

Khí thải từ bộ chuyển hóa SO_2 được làm nguội và được dẫn vào bộ ngưng tụ axit sulfuric, trong đó khí này được làm nguội tiếp, SO_3 phản ứng với H_2O để tạo ra H_2SO_4 và ngưng tụ dưới dạng axit sulfuric đặc với nồng độ nằm trong khoảng 90-98% khối lượng. Axit sulfuric đặc nóng được lấy ra từ bộ ngưng tụ, được làm nguội theo vòng tái tuần hoàn và được bơm vào bể chứa. Từ đó, nó có thể được tái tuần hoàn vào hệ thống Claus và được bơm vào lò phản ứng Claus để bay hơi và phân hủy và tạo thành lưu huỳnh nguyên tố.

Khí đã được làm nguội rời khỏi bộ ngưng tụ axit sulfuric gần như không chứa axit sulfuric và có thể được dẫn vào ống khói, mà thường có thể là ống khói hiện có.

Môi trường làm nguội trong bộ ngưng tụ axit sulfuric là không khí trong khí quyển, mà gián tiếp nhận nhiệt từ khí quy trình, bằng cách trao đổi nhiệt qua thành thủy tinh, thường là ống. Không khí làm nguội có thể ở bên trong hoặc bên ngoài ống và sẽ rời khỏi bộ ngưng tụ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 180°C đến 270°C. Một phần không khí nóng có thể được sử dụng làm không khí đốt trong lò đốt và/hoặc được bổ sung ở phía trước bộ chuyển hóa SO₂ để cung cấp O₂ cho quá trình oxy hóa SO₂.

Nếu kết luận là lò đốt hiện có vì lý do nào đó không thể tái sử dụng được với thiết kế hệ thống axit sulfuric tiêu chuẩn vừa được mô tả (xem Fig.2), thì thiết kế hệ thống axit sulfuric bán xúc tác có thể được áp dụng (xem Fig.3).

Trong thiết kế hệ thống axit sulfuric bán xúc tác, khí cuối Claus có thể tùy ý được gia nhiệt sơ bộ và được phân chia ngay phía trước lò đốt hiện có: một phần được dẫn vào lò đốt để phá hủy nhiệt các hợp chất chứa lưu huỳnh (và H₂ và CO) và phần còn lại được cho đi vòng qua lò đốt và được trộn với khí thải nóng từ lò đốt. Với thiết kế này, sẽ không có vấn đề gì liên quan đến việc đạt được nhiệt độ và thời gian lưu mong muốn trong lò đốt, và trên thực tế sẽ làm giảm đáng kể mức tiêu thụ khí nhiên liệu so với sự vận hành bình thường của lò đốt xử lý toàn bộ khí cuối Claus.

Khí thải 900-1000°C từ lò đốt được trộn với khí cuối Claus đã được gia nhiệt sơ bộ, tạo ra khí quy trình đã được oxy hóa một phần với H₂S, S₈, COS, CS₂, CO và H₂ từ khí cuối Claus, nhưng với nồng độ thấp hơn và nhiệt độ cao hơn do pha loãng với khí thải nóng từ lò đốt. Nhiệt độ trộn thường nằm trong khoảng 400-750°C, và ở nhiệt độ này, H₂S và CS₂ sẽ trở nên dễ dàng bị oxy hóa bởi các phản ứng pha khí. COS, CO, H₂ còn lại sẽ cần đến oxy hóa có xúc tác, và do đó khí quy trình đã được oxy hóa một phần phải được làm nguội đến nhiệt độ tối ưu của chất xúc tác oxy hóa. Việc làm nguội khí có thể được tiến hành bằng cách sử dụng, ví dụ, lò hơi nhiệt thải tạo hơi nước, bộ quá nhiệt hơi nước, bộ trao đổi nhiệt khí/khí hoặc bộ trao đổi nhiệt khác bất kỳ ở dạng đơn lẻ hoặc ở dạng kết hợp.

Quá trình oxy hóa có xúc tác H₂, COS, CS₂ và CO được tiến hành bằng cách sử dụng chất xúc tác pha kim loại quý, mà phải bền với các hợp chất lưu huỳnh. Chất xúc tác như vậy được mô tả, ví dụ, trong EP 2878358, và thường bao gồm V, Ti và Pd.

Tốt hơn là sự tăng nhiệt độ trong lò phản ứng oxy hóa có xúc tác sẽ đưa nhiệt độ của khí quy trình tới giá trị mong muốn tại đầu vào của bộ chuyển hóa SO₂ và chất xúc

tác oxy hóa SO_2 nằm phía sau, thường nằm trong khoảng $370\text{-}450^\circ\text{C}$. Sự tăng nhiệt độ trong lò phản ứng oxy hóa có xúc tác có thể được kiểm soát bằng phần khí cuối Claus đi vòng qua lò đốt và/hoặc mức độ loại bỏ nhiệt trong (các) bộ trao đổi nhiệt giữa đầu ra của lò đốt và đầu vào của lò phản ứng oxy hóa có xúc tác.

Trong bộ chuyển hóa SO_2 , một hoặc nhiều lớp xúc tác được lắp đặt để đảm bảo quá trình oxy hóa cần thiết của SO_2 thành SO_3 , sao cho có thể đạt được các mục tiêu phát thải. Vì phản ứng oxy hóa SO_2 tỏa nhiệt và thuận nghịch, nên cần loại bỏ nhiệt để đạt được điều kiện nhiệt động lực tối ưu cho quá trình chuyển hóa SO_2 . Thông thường, nhiệt được lấy ra ở các bộ trao đổi nhiệt được lắp đặt giữa các lớp xúc tác, bằng cách sử dụng bộ tạo hơi nước, bộ quá nhiệt hơi nước và/hoặc bộ trao đổi nhiệt khí/khí, đồng thời đảm bảo rằng môi trường làm nguội luôn ở trên nhiệt độ điểm sương của axit sulfuric trong khí quy trình.

Lò đốt, lò phản ứng oxy hóa có xúc tác và bộ chuyển hóa SO_2 tiêu thụ O_2 , và O_2 này được cung cấp dưới dạng không khí trong khí quyển hoặc không khí được làm giàu O_2 vào lò đốt và/hoặc được bổ sung ở vị trí giữa đầu ra của lò đốt và đầu vào của lò phản ứng có xúc tác. Để giảm tiêu thụ nhiên liệu trong lò đốt và giảm chi phí cho bộ trao đổi nhiệt, phần lớn nhất có thể của không khí cần thiết được bổ sung ngay phía trước lò phản ứng oxy hóa có xúc tác. Về nguyên tắc, không khí này có thể được chia tách giữa lò phản ứng oxy hóa có xúc tác và bộ chuyển hóa SO_2 , nhưng độ phức tạp gia tăng của hệ thống do hai hệ thống kiểm soát không khí rất có thể sẽ vượt quá lợi ích của lưu lượng khí quy trình thấp hơn một chút đi qua lò phản ứng oxy hóa có xúc tác.

Một hàm ý khác của việc cung cấp O_2 vào khí cuối Claus là để đảm bảo rằng hỗn hợp thu được gồm khí cuối Claus, chứa các khí cháy được, và khí thải từ lò đốt và không khí, chứa O_2 , sẽ không tạo thành hỗn hợp gây nổ, với nguy cơ liên quan là gây ra sự oxy hóa không kiểm soát được (nổ) trong hệ thống. Điều này có thể đạt được bằng cách đảm bảo rằng nồng độ của các chất cháy ở mức thấp hơn một cách an toàn được gọi là giới hạn cháy dưới, LFL (lower flammability level), hoặc nồng độ của O_2 thấp hơn mức được gọi là nồng độ oxy giới hạn, LOC (limiting oxygen concentration). Việc nằm dưới LFL của hỗn hợp yêu cầu phải pha loãng khí cuối Claus bằng lượng lớn khí quy trình từ lò đốt và/hoặc khí chứa O_2 , thường là không khí. Việc nằm dưới LOC của hỗn hợp yêu cầu phải kiểm soát tốt việc bổ sung O_2 , sao cho không vượt quá giá trị an toàn. Cơ chế như

vậy sẽ thường yêu cầu bổ sung khí chứa O_2 vào một hoặc nhiều trạm.

Việc lựa chọn chiến lược được thực hiện tốt nhất với hiểu biết về thành phần của khí cuối Claus và mức độ dao động của các chất cháy được mà có thể có trong khí cuối này. Tình trạng rối loạn ở hệ thống Claus nằm phía trước có thể dẫn đến sự tăng nồng độ của các chất cháy được, ví dụ, H_2S , điều này làm tăng trị số gia nhiệt của khí và do đó làm tăng sự giải phóng năng lượng trong quy trình, làm tăng nhiệt độ của khí quy trình. Cần phải cẩn thận để thiết kế hệ thống đủ chắc chắn, sao cho thiết bị có thể chịu được sự tăng nhiệt độ nhất định. Điều này đặc biệt liên quan đối với chất xúc tác cho quá trình oxy hóa H_2S , H_2 , CO , CS_2 , CO và S_x . Thiết kế hệ thống axit sulfuric bán xúc tác là chắc chắn đối với các dao động như vậy vì phần lớn các khí cháy được được oxy hóa trong lò đốt và trong khí nóng trước khi làm nguội khí quy trình trong lò hơi nhiệt thải.

Khí SO_3 rời khỏi bộ chuyển hóa SO_2 gần như không chứa S_8 , H_2S , COS , CS_2 , H_2 và CO . SO_3 sẽ kết hợp với H_2O trong khí quy trình để tạo ra hơi H_2SO_4 , sau đó hơi này ngưng tụ dưới dạng axit sulfuric đặc trong bộ ngưng tụ axit sulfuric được làm nguội gián tiếp. Axit sulfuric ngưng tụ có nồng độ H_2SO_4 nằm trong khoảng 90-98,5% khối lượng, tùy thuộc vào tỷ lệ giữa H_2O và SO_3 trong khí quy trình. Khí cuối Claus thường có nồng độ H_2O cao ($H_2O > 20\%$ thể tích), và do đó nồng độ H_2SO_4 là 90-94% khối lượng là nồng độ axit được dự kiến. Axit sulfuric đặc được lấy ra khỏi bộ ngưng tụ axit sulfuric, được làm nguội và được chuyển vào lò phản ứng Claus hoặc bể chứa axit sulfuric.

Khí SO_3 đã được làm nguội gần như không chứa SO_3 và H_2SO_4 và có thể được dẫn vào ống khói. Trong một số trường hợp, các đơn vị bổ sung để loại bỏ SO_2 và sương axit có thể được yêu cầu, như thiết bị rửa khí SO_2 và thiết bị lọc tĩnh điện ướt.

Không khí trong khí quyển thường được sử dụng làm môi trường làm nguội trong bộ ngưng tụ axit sulfuric, và phần lớn nhiệt được thu hồi từ quá trình làm nguội khí SO_3 và ngưng tụ axit được sử dụng trong hệ thống axit sulfuric, ví dụ, dưới dạng không khí đốt và oxy hóa đã được gia nhiệt và để gia nhiệt sơ bộ cho nước cấp lò hơi hoặc khí cuối Claus.

Nếu bộ chuyển hóa SO_2 hoặc bộ ngưng tụ axit sulfuric dừng hoạt động an toàn do điều kiện vận hành ngoài giới hạn, sẽ có thể cho khí quy trình từ lò phản ứng oxy hóa có xúc tác đi vòng trực tiếp vào ống khói, sao cho lò đốt có thể tiếp tục vận hành và do

đó hệ thống Claus cũng có thể tiếp tục vận hành. Nếu các hạn chế về lượng phát thải (tạm thời) cho phép, thì khí quy trình ở phía trước lò phản ứng oxy hóa có xúc tác có thể được cho đi vòng vào ống khói.

Một giải pháp thay thế cho thiết kế hệ thống axit sulfuric bán xúc tác là thiết kế hệ thống axit sulfuric xúc tác hoàn toàn. Trong thiết kế như vậy, lò đốt hiện có sẽ chỉ được sử dụng khi hệ thống WSA không vận hành, tức là, hệ thống axit sulfuric có thể được xây dựng mà không phải dừng hoạt động của hệ thống Claus cho đến khi quan hệ cần thiết được yêu cầu. Ở trạng thái vận hành bình thường, lò đốt này có thể vận hành ở chế độ chờ với mức tiêu thụ khí nhiên liệu tối thiểu, nhờ đó tiết kiệm nhiên liệu so với trạng thái vận hành bình thường trong thiết kế quy trình Claus (với TGTP) trong đó toàn bộ khí cuối Claus được dẫn vào lò đốt để được gia nhiệt đến 800-900°C. Trong trường hợp khẩn cấp hoặc dừng hoạt động theo kế hoạch của hệ thống axit sulfuric, khí cuối Claus có thể được dẫn vào lò đốt.

Trong hầu hết các trường hợp, hệ thống axit sulfuric xúc tác hoàn toàn sẽ có thể vận hành mà không cần tiêu thụ khí nhiên liệu vì sẽ có đủ trị số gia nhiệt để oxy hóa có xúc tác H_2 , CO , H_2S , COS , CS_2 và S_8 thành H_2O , CO_2 và SO_2 , cũng như oxy hóa SO_2 thành SO_3 ở 200°C đến 500°C trong khí cuối Claus. Các chất đóng góp vào trị số gia nhiệt chủ yếu là H_2S , H_2 và CO . Nếu giá trị này trở nên quá thấp, thì một phần nhỏ của khí cấp liệu vào hệ thống Claus có thể được dẫn vào khí cuối Claus, và theo cách đó làm tăng trị số gia nhiệt. Cách khác để làm tăng trị số gia nhiệt của khí cuối Claus là cố ý giảm hiệu suất chuyển hóa trong hệ thống Claus. Điều này có thể được thực hiện bằng cách, ví dụ, tăng tỷ lệ H_2S/SO_2 và/hoặc vận hành lò phản ứng Claus có xúc tác với nhiệt độ không tối ưu (thường là tăng nhiệt độ đầu vào).

Mặc dù bình thường là đủ cao đối với hệ thống axit sulfuric, nhưng trị số gia nhiệt của khí cuối Claus vẫn được coi là thấp, và do đó cần đến thiết kế hệ thống axit sulfuric rất hiệu quả về nhiệt, tức là, một phần đáng kể của năng lượng được giải phóng bởi quá trình oxy hóa các loại dạng khử trong khí cuối Claus (H_2 , CO , H_2S , COS , CS_2), quá trình oxy hóa SO_2 và chuyển hóa SO_3 thành axit sulfuric đặc phải được sử dụng để làm nóng khí cuối Claus và không khí cần thiết cho các phản ứng oxy hóa.

Khí cuối Claus và tùy ý khí thông hơi bề được gia nhiệt sơ bộ bằng nhiệt dư từ hệ thống axit sulfuric, tốt hơn là ở dạng hơi nước có áp suất cao hoặc không khí làm

nguội nóng. Vì khí cuối Claus không chứa O_2 , nên O_2 phải được cung cấp vào khí cuối này để các phản ứng oxy hóa diễn ra. Tốt hơn là không khí trong khí quyển được sử dụng làm chất mang O_2 , nhưng không khí được làm giàu O_2 và/hoặc khí quy trình được tái tuần hoàn cũng là một lựa chọn.

Việc bổ sung không khí vào khí cuối Claus không phải là không quan trọng vì có thể tạo thành hỗn hợp gây nổ, và nguy cơ này phải được giảm thiểu/loại bỏ. Đặc biệt, hàm lượng của H_2 và H_2S có liên quan đến việc tạo thành hỗn hợp gây nổ vì các hợp chất này có giới hạn cháy dưới, LFL, là ~4% thể tích ở nhiệt độ phòng, giảm xuống 1,8-3,2% thể tích khi khí cuối Claus được gia nhiệt đến ~ 200°C. Thông lệ chung quy định rằng nồng độ của các chất cháy được không được vượt quá 25% của giới hạn cháy dưới, tức là, tổng nồng độ của H_2 và H_2S không được vượt quá 0,5-0,8% thể tích sau khi trộn với không khí. Một số ngành công nghiệp cho phép vận hành với nồng độ lên tới 50% của LFL. Việc pha loãng như vậy sẽ dẫn đến việc bổ sung một lượng không khí đáng kể, điều này làm tăng lưu lượng khí quy trình và do đó khiến cho tất cả các bộ phận của hệ thống axit sulfuric trở nên lớn hơn. Ngoài ra, sự cân bằng năng lượng sẽ bị tổn hại vì việc bổ sung lượng không khí đáng kể sẽ đòi hỏi nhiều năng lượng để làm nóng và việc bổ sung nhiên liệu có thể trở nên cần thiết. Lựa chọn khác có thể là pha loãng khí cuối Claus với khí quy trình được tái tuần hoàn từ một vị trí ở phía sau lò phản ứng oxy hóa có xúc tác. Lựa chọn này sẽ pha loãng một cách hiệu quả khí quy trình xuống thấp hơn giới hạn LFL, đồng thời giới hạn sự tăng thể tích khí quy trình chỉ ở một phần nhỏ hơn của hệ thống, so với toàn bộ hệ thống với việc pha loãng với không khí trong khí quyển.

Phương pháp có hiệu quả về năng lượng hơn là thực hiện phân đoạn O_2 vào khí cuối Claus, sao cho nồng độ O_2 luôn luôn có thể được giữ dưới mức được gọi là nồng độ oxy giới hạn, LOC. Dưới nồng độ O_2 này, khí hỗn hợp sẽ không cháy được, không phụ thuộc vào nồng độ của các chất cháy được. Bằng cách sử dụng phương pháp phân đoạn O_2 , quá trình oxy hóa các loại dạng khử trong khí cuối Claus có thể được tiến hành với việc bổ sung O_2 tối thiểu, do đó giảm thiểu kích thước hệ thống và loại bỏ yêu cầu về nguồn cấp năng lượng bên ngoài thông qua, ví dụ, bổ sung nhiên liệu và bộ gia nhiệt (điện). Phương pháp này cũng có lợi ích là kiểm soát đơn giản vì chỉ cần kiểm soát lượng của khí chứa oxy, sao cho luôn đạt được sự vận hành dưới mức LOC. Việc pha loãng với khí để nằm dưới mức LFL sẽ phụ thuộc vào nồng độ của các chất cháy được, mà có thể dao động theo thời gian hoặc có thể có các xê dịch, làm tăng nhanh nồng độ của các

chất cháy được.

Để vận hành tối ưu các bước oxy hóa có xúc tác, nhiệt độ vận hành cũng phải được kiểm soát chặt chẽ, sao cho nhiệt độ đầu vào cao hơn nhiệt độ bốc cháy của chất xúc tác và nhiệt độ đầu ra thấp hơn nhiệt độ thiết kế tối đa của chất xúc tác (ví dụ, để tránh hư hỏng cơ học hoặc thiêu kết hóa học). Để kiểm soát các nhiệt độ này, có thể sử dụng phương pháp tái tuần hoàn khí quy trình đã được chuyển hóa. Về nguyên tắc, nhiệt độ này cũng có thể được kiểm soát bằng cách pha loãng với không khí, nhưng việc bổ sung không khí cũng bị hạn chế bởi các giới hạn về khả năng cháy. Ngoài ra, phương pháp tái tuần hoàn được ưa thích hơn so với phương pháp pha loãng đơn giản vì phương pháp pha loãng làm tăng lưu lượng khí quy trình trong tất cả các thiết bị xử lý, trong khi đó phương pháp tái tuần hoàn khí quy trình giới hạn sự tăng lưu lượng khí quy trình ở số lượng thiết bị xử lý giới hạn.

Khí cuối Claus đã được gia nhiệt sơ bộ và khí thông hơi bể lưu huỳnh có thể được trộn với không khí trong khí quyển đã được gia nhiệt sơ bộ, sao cho nồng độ O_2 nhỏ hơn giới hạn nồng độ oxy giới hạn, và sau đó được dẫn vào lò phản ứng oxy hóa có xúc tác thứ nhất. Chất xúc tác này có đặc điểm là không chứa kim loại quý, và do đó chỉ tiến hành oxy hóa một phần các hợp chất cháy được trong khí quy trình. Chất xúc tác này oxy hóa H_2S thành SO_2 và H_2O và CS_2 thành COS và SO_2 , trong khi COS , CO và H_2 đi qua chất xúc tác gần như không bị cản trở. Ưu điểm của chất xúc tác này là nó có nhiệt độ bốc cháy thấp hơn đáng kể so với chất xúc tác oxy hóa dựa trên cơ sở kim loại quý (xem EP 2878358). Nhiệt phát sinh trong lò phản ứng oxy hóa thứ nhất làm tăng nhiệt độ của khí quy trình đến mức nhiệt độ cao hơn nhiệt độ bốc cháy của chất xúc tác oxy hóa thứ hai, điều này chuyển hóa hoàn toàn tất cả các loại dạng khử (chủ yếu là COS , CO và H_2) thành SO_2 , H_2O và CO_2 . Có thể cần phải bổ sung thêm O_2 trước lò phản ứng oxy hóa thứ hai, dưới dạng phân đoạn để giữ nồng độ O_2 ở dưới giá trị LOC hoặc bằng cách pha loãng để giữ nồng độ của chất cháy được ở dưới 25%-50% của LFL. Trong các trường hợp có nồng độ H_2S cao trong khí cuối Claus, nhiệt phát sinh trong lò phản ứng oxy hóa thứ nhất có thể dẫn đến nhiệt độ đầu ra quá cao để có thể phù hợp với đầu vào của lò phản ứng oxy hóa thứ hai, và do đó có thể cần phải lắp đặt bộ trao đổi nhiệt giữa các lò phản ứng oxy hóa thứ nhất và thứ hai.

Để kiểm soát nhiệt độ đầu ra của lò phản ứng có xúc tác thứ hai, tốt hơn là áp

dụng vòng tái tuần hoàn khí quy trình, vòng này có thể được trang bị bộ kiểm soát nhiệt độ (bộ trao đổi nhiệt), sao cho nhiệt độ tại đầu vào của lò phản ứng oxy hóa thứ hai có thể được kiểm soát đồng thời.

Ở phía sau lò phản ứng oxy hóa thứ hai, tất cả các loại chứa lưu huỳnh đều ở dạng SO_2 , có thể với một vài phần trăm được chuyển hóa thành SO_3 . Sau đó, khí SO_2 tùy ý được điều chỉnh về nhiệt độ và nồng độ O_2 bằng cách cho khí quy trình đi qua bộ trao đổi nhiệt và bổ sung không khí đã được gia nhiệt sơ bộ, sao cho đạt được nhiệt độ và tỷ lệ giữa O_2 và SO_2 mong muốn tại đầu vào của bộ chuyển hóa SO_2 . Nhiệt độ của khí quy trình cũng có thể được điều chỉnh bằng nhiệt độ của không khí đã được gia nhiệt sơ bộ, do đó loại bỏ nhu cầu về bộ trao đổi nhiệt đối với dòng khí quy trình – sự tối ưu hóa thiết kế như vậy sẽ phụ thuộc vào nồng độ của các chất cháy được trong khí cuối Claus và việc bổ sung không khí vào lò phản ứng có xúc tác nằm phía trước. Nếu việc gia nhiệt sơ bộ cho không khí bao gồm việc trao đổi nhiệt với khí quy trình đã được chuyển hóa một phần hoặc hoàn toàn, thì phải đảm bảo rằng nhiệt độ không khí cao hơn nhiệt độ điểm sương của axit sulfuric trong khí quy trình. Nếu không, sẽ có nguy cơ là axit sulfuric sẽ ngưng tụ trên bề mặt của bộ trao đổi nhiệt, gây ăn mòn vật liệu của bộ trao đổi nhiệt và có thể hư hỏng.

Trong bộ chuyển hóa SO_2 , SO_2 được oxy hóa thành SO_3 nhờ chất xúc tác gốc vanadi được đặt trong một hoặc nhiều lớp xúc tác với các bộ trao đổi nhiệt được lắp đặt giữa các lớp này. Hiệu suất chuyển hóa cần thiết sẽ xác định số lượng lớp xúc tác, nhưng thường cần 1-3 lớp. Khí SO_3 rời khỏi bộ chuyển hóa SO_2 được cho đi vào bộ ngưng tụ axit sulfuric trong đó khí quy trình được làm nguội gián tiếp bằng không khí trong khí quyển, axit sulfuric được ngưng tụ và được lấy ra, và khí quy trình đã được làm sạch được dẫn vào ống khói. Không khí làm nguội nóng từ bộ ngưng tụ axit sulfuric được sử dụng làm nguồn O_2 trong hệ thống axit sulfuric, nhờ đó tận dụng được nhiệt được lấy ra ở bộ ngưng tụ trong hệ thống axit sulfuric.

Axit sulfuric được làm nguội và có thể được bơm vào bể chứa axit sulfuric, từ đó axit sulfuric được bơm vào lò phản ứng Claus để phân hủy và tái tạo thành lưu huỳnh nguyên tố trong hệ thống Claus.

Một phương án thay thế cho lò phản ứng oxy hóa có xúc tác hai trạm có phân đoạn không khí, trộn và trao đổi nhiệt giữa các lò phản ứng là lò phản ứng được làm

nguội trong đó cả hai chất xúc tác đều được bố trí trong lò phản ứng được làm nguội và việc làm nguội bên trong đảm bảo rằng các chất xúc tác này đang hoạt động trong khoảng nhiệt độ tối thiểu và tối đa có thể chấp nhận của chúng.

Nếu quá khó để có thể ở mức thấp hơn LFL và/hoặc LOC trong lò phản ứng được làm nguội này, thì một phương án thay thế là sử dụng hai lò phản ứng nối tiếp và ít nhất một trong số chúng được làm nguội. Lò phản ứng có xúc tác thứ nhất là thích hợp nhất để làm nguội vì sự phát sinh nhiệt thường là cao nhất và các dao động về trị số gia nhiệt thường là từ H_2S , mà sẽ được oxy hóa trong lò phản ứng có xúc tác thứ nhất, và do đó nguy cơ gia nhiệt quá mức cho chất xúc tác được làm giảm.

Vì trị số gia nhiệt của khí cuối Claus tương đối thấp, nên việc bảo toàn năng lượng phản ứng được giải phóng trong hệ thống axit sulfuric là rất quan trọng, và do đó sự kết hợp tối ưu của quá trình phân đoạn không khí, pha loãng không khí, tái tuần hoàn khí quy trình và bố trí (các) bộ trao đổi nhiệt sẽ phụ thuộc vào lượng chính xác của các chất cháy được trong khí cuối Claus. Ngoài ra, bất kỳ sai lệch nào về trị số gia nhiệt của khí cuối Claus cũng cần phải được tính đến vì các sai lệch như vậy sẽ làm thay đổi nhiệt độ và profin O_2 trong hệ thống axit sulfuric. Có thể là thiết kế không tối ưu, đối với thành phần khí cuối Claus bình thường, có thể được ưu tiên để có thể vận hành hệ thống axit sulfuric một cách an toàn nếu trị số gia nhiệt tăng đột ngột, ví dụ, do các thay đổi về thành phần khí cấp liệu vào hệ thống Claus hoặc sự kiểm soát O_2 kém trong hệ thống Claus. Thiết kế như vậy thường bao gồm quá trình tái tuần hoàn khí quy trình lớn hơn so với mức cần thiết vì đó là phương pháp hiệu quả để ngăn chặn sự tăng nhiệt độ trong lò phản ứng oxy hóa có xúc tác.

Vì lò đốt khí cuối Claus được tách khỏi hệ thống axit sulfuric xúc tác hoàn toàn, nên sẽ cần đến bộ gia nhiệt khởi động để gia nhiệt nguồn cấp cho hệ thống TGTP đến nhiệt độ cần thiết là 200-400°C, tức là nhiệt độ bốc cháy tối thiểu của khí cuối Claus trên các chất xúc tác khác nhau. Bộ gia nhiệt này có thể là cả bộ gia nhiệt lửa, bộ trao đổi nhiệt với môi trường nóng từ nguồn bên ngoài hoặc bộ gia nhiệt điện. Vị trí của bộ gia nhiệt khởi động tốt hơn là nằm phía trước lò phản ứng oxy hóa có xúc tác thứ hai, nhưng cũng có thể là nằm phía trước lò phản ứng oxy hóa có xúc tác thứ nhất hoặc trong vòng tái tuần hoàn khí quy trình.

Không phụ thuộc vào thiết kế của TGTP axit sulfuric, hoạt động của lò phản ứng

Claus sẽ là giống nhau, và phải đảm bảo rằng hệ thống Claus có thể vận hành an toàn và chắc chắn cả khi bổ sung và không bổ sung sulfuric và trong các trình tự khởi động và dừng hoạt động.

Hệ thống kiểm soát lò đốt Claus phải được cập nhật để giảm dòng đầu vào của không khí đốt khi axit sulfuric được bơm vào. Bình thường, việc kiểm soát lưu lượng không khí đốt là sự kết hợp của hệ thống chuyển tiếp nguồn cấp mà kiểm soát phần lớn lưu lượng không khí và hệ thống phản hồi mà điều chỉnh phần nhỏ lưu lượng để thu được tỷ lệ giữa H_2S và SO_2 mong muốn trong khí cuối Claus. Hệ thống phản hồi sẽ không thay đổi, nhưng hệ thống chuyển tiếp nguồn cấp phải được cập nhật để phản ánh các dòng cấp liệu mới. Dựa trên thành phần và lưu lượng dòng cấp liệu nhất định, nhu cầu O_2 có thể được tính toán dựa trên các phản ứng hóa học diễn ra giữa các hợp chất trong dòng cấp liệu đã nêu và O_2 . Sau đó, nhu cầu O_2 đối với mỗi dòng cấp liệu được cộng lại, và tổng này sẽ là tín hiệu cho bộ kiểm soát không khí đốt chuyển tiếp nguồn cấp để điều chỉnh lưu lượng không khí đốt đến giá trị tính toán được. Phương trình tổng quát để tính toán lưu lượng không khí đốt là $G_{\text{không khí}} = \sum K_i \cdot G_i$.

$G_{\text{không khí}}$ là lưu lượng không khí đốt cần thiết để thực hiện các phản ứng oxy hóa cần thiết trong lò phản ứng Claus, tức là sự oxy hóa hoàn toàn của các hydrocarbon và NH_3 và sự chuyển hóa phân đoạn của H_2S trong nguồn cấp. G_i là lưu lượng của các dòng cấp liệu riêng lẻ vào lò phản ứng Claus và bao gồm (các) dòng cấp liệu chứa H_2S , khí thông hơi bể, dòng tái tuần hoàn của khí H_2S hoặc chất lỏng H_2SO_4 , khí nhiên liệu và chất lưu phun sương bất kỳ cho chất lỏng H_2SO_4 . Các dòng này được đo bằng các thiết bị và các giá trị được chuyển đến hệ thống kiểm soát để xử lý tiếp. Giá trị K_i là hệ số nhu cầu không khí; tức là, cần bao nhiêu không khí đốt để oxy hóa một đơn vị của dòng cấp liệu i . Hệ số này phụ thuộc vào thành phần của dòng cấp liệu, và thành phần theo thiết kế có thể được sử dụng hoặc thành phần đã được phân tích có thể được sử dụng, nếu thành phần của khí cấp liệu có thay đổi. Đối với hầu hết các dòng cấp liệu, giá trị K_i sẽ là số dương, trong khi đối với dòng axit sulfuric và tùy ý không khí phun sương, giá trị K sẽ là âm. Các ví dụ về tính toán giá trị K_i được trình bày trong các ví dụ 1-3.

Thành phần của các dòng cấp liệu có thể thay đổi theo thời gian, có thể sai lệch đôi chút so với các giá trị theo thiết kế và các phép đo lưu lượng có thể không chính xác. Do đó, tín hiệu chuyển tiếp nguồn cấp có thể cũng không chính xác, và để bù cho các

sai lệch (nhỏ) này, tín hiệu phản hồi sẽ bù cho điều đó bằng cách tinh chỉnh việc bổ sung không khí đốt. Thông thường, thiết bị phân tích, để đo tỷ lệ H_2S/SO_2 trong khí cuối Claus, sẽ cung cấp tín hiệu phản hồi. Nếu tỷ lệ này quá cao, thì không khí đốt được bổ sung thêm một chút.

Các vòi phun axit thường được bố trí theo cách sao cho axit sulfuric được phun sương vào lò phản ứng Claus mà không ảnh hưởng đến ngọn lửa và độ ổn định của ngọn lửa. Một ví dụ có thể là ba vòi phun được bố trí tại thành lò đốt xung quanh đường biên ngoài của ngọn lửa, hướng các đầu vòi phun một chút về phía trung tâm của buồng lò. Cũng có thể tạo ra chuyển động xoáy của axit được phun sương, sao cho việc trộn các giọt axit và các khí đã được đốt sẽ hiệu quả hơn.

Sự bay hơi và phân hủy H_2SO_4 hoàn toàn trong lò phản ứng Claus là quan trọng đối với việc vận hành hệ thống Claus. Do đó, quá trình phun sương axit sulfuric là quan trọng, và vì tốc độ bay hơi của giọt phụ thuộc vào bình phương của đường kính giọt, nên vòi phun sương phải có khả năng tạo ra các giọt nhỏ nhất có thể, tốt hơn là có đường kính nhỏ hơn 500 μm . Một số vòi phun thủy lực vận hành ở áp suất cao sẽ tạo ra các giọt nhỏ như vậy, trong khi vòi phun khí nén nói chung sẽ có khả năng tạo ra các giọt đủ nhỏ để bay hơi nhanh. Vòi phun thường được đặc trưng bởi giá trị $D_{0,9}$, là đường kính mà 90% tổng khối lượng (hoặc thể tích) của các giọt có đường kính nhỏ hơn đường kính này.

Nếu dự kiến có các giọt lớn, thì có thể lắp đặt bề mặt va chạm trong buồng lò. Bề mặt va chạm như vậy có thể là, ví dụ, thành vectơ hoặc thành kẻ caro, trong đó dòng khí trải qua sự thay đổi đột ngột về hướng dòng chảy, và các giọt lớn, do quán tính cao của chúng, sẽ không thể thay đổi hướng và do đó sẽ va chạm trên bề mặt mà chúng sẽ nhanh chóng bay hơi từ đó. Về nguyên tắc, các vòi phun axit có thể được hướng về phía các thành chịu lửa của lò phản ứng Claus vì các thành chịu lửa nóng này sẽ tạo ra sự chuyển hướng của khí quy trình và cung cấp nhiệt để làm bay hơi nhanh các giọt đã va chạm. Ngoài ra, tầng vật liệu đóng kín (ví dụ, các vòng Raschig) cũng có thể đóng vai trò làm bề mặt va chạm cho các giọt lớn.

Kích cỡ giọt từ vòi phun sương có thể thay đổi theo thời gian khi đầu vòi phun trở nên bị mòn, do tắc, ăn mòn và xói mòn. Nếu không được chú ý, các giọt này có thể trở nên lớn đến mức chúng sẽ không bay hơi hoàn toàn trong lò phản ứng Claus, với

nguy cơ liên quan là sự ăn mòn axit sulfuric trong hệ thống Claus nằm phía sau và sự bất hoạt của chất xúc tác Claus trong lò phản ứng Claus.

Trạng thái của vòi phun có thể được theo dõi bằng cách quan sát qua kính nhìn, bằng cách lấy vòi phun ra khỏi lò phản ứng Claus và tiến hành kiểm tra và bằng cách theo dõi liên tục các thông số vận hành của vòi phun. Tốt hơn là mỗi vòi phun được trang bị bộ theo dõi lưu lượng và áp suất cho cả bên axit sulfuric và bên môi trường phun sương. Mỗi bên chất lưu sẽ có sự phụ thuộc lẫn nhau đặc trưng giữa lưu lượng và áp suất (độ sụt), và nếu giá trị đặc trưng này thay đổi theo thời gian, thì điều này có thể là do sự thay đổi hình dạng hình học của vòi phun. Ví dụ, sự ăn mòn vòi phun sẽ dẫn đến lưu lượng lớn hơn với cùng áp suất so với vòi phun mới.

Bằng cách theo dõi liên tục các thông số đặc trưng này và tính toán giá trị đặc trưng cho vòi phun và, ví dụ, đặt các cảnh báo cao và thấp cho giá trị này, vòi phun hoạt động kém có thể được phát hiện và được thay trước khi xảy ra bất kỳ hư hỏng nào. Tốt hơn là, các vòi phun được thiết kế sao cho chúng có thể được cô lập và được lấy ra trong quá trình vận hành của hệ thống Claus.

Có thể cần phải dừng bơm axit sulfuric vào lò phản ứng Claus, ví dụ, do hỏng bơm axit tại bể axit sulfuric, hỏng bộ kiểm soát lưu lượng của axit sulfuric và thất thoát chất lưu phun sương. Trong trường hợp như vậy, hệ thống ngắt của hệ thống Claus phải được cập nhật để xử lý các sự cố này, cho phép ngắt các vòi phun axit trong khi vẫn giữ hệ thống Claus ở trạng thái vận hành. Trong trường hợp dừng bơm axit, bước kiểm soát không khí đốt chuyển tiếp nguồn cấp sẽ bù lượng oxy thiếu bằng cách tăng lưu lượng không khí, nhờ đó đưa hệ thống Claus trở lại trạng thái vận hành bình thường.

Trong quá trình vận hành, các vòi và các vòi phun sương được làm nguội bởi dòng không khí phun sương và đặc biệt là bởi dòng axit sulfuric. Khi dừng dòng axit, phần lớn quá trình làm nguội biến mất và nhiệt độ của vòi phun tăng. Vật liệu làm vòi phun có thể chịu được nhiệt độ vận hành của lò phản ứng Claus, nhưng bất kỳ axit nào bị giữ lại trong vòi phun sẽ trở nên nóng. Tốc độ ăn mòn sẽ tăng đáng kể và sự sôi của axit sulfuric cũng có thể diễn ra. Để tránh tình huống này, các đường axit có thể được xối rửa bằng môi trường xối rửa dạng khí để loại bỏ axit lỏng ra khỏi các vòi phun, nhờ đó sự ăn mòn axit được giảm thiểu trong khi vòi phun được cung cấp thêm lượng làm nguội nhất định và tránh được sự xâm nhập của khí quy trình từ lò phản ứng Claus vào

vòi phun. Việc xối rửa sẽ tiếp tục miễn là dòng axit được dừng lại. Môi trường xối rửa thường là dòng N_2 đã có sẵn và được sử dụng trong các hệ thống Claus và là khí trơ mà sẽ không can thiệp vào các quá trình hóa học trong lò phản ứng Claus. Là một phương án thay thế, không khí có thể được sử dụng làm môi trường xối rửa, nhưng sau đó O_2 cũng sẽ được thêm vào lò phản ứng Claus và có nguy cơ can thiệp vào việc kiểm soát không khí đốt nếu dòng xối rửa không được trang bị hệ thống đo lưu lượng. Việc dùng bơm axit sulfuric cũng sẽ dẫn đến sự tăng nhiệt độ trong lò phản ứng Claus, nhưng sự tăng nhiệt độ này trong hầu hết các trường hợp sẽ không phải là vấn đề vì các thành chịu lửa có thể chịu được nhiệt độ cao hơn và nhiệt độ cao hơn sẽ không có tác động xấu đến các quá trình hóa học trong lò phản ứng Claus.

Trong trường hợp có tác động ngắt bơm axit, môi trường phun sương sẽ tiếp tục chảy, do đó vòi phun được làm nguội và tránh được sự xâm nhập của khí quy trình vào vòi phun.

Trên Fig.1 thể hiện thiết kế Claus đã biết rõ với hệ thống xử lý khí cuối (TGTP), hệ thống Claus nhận khí cấp liệu chứa H_2S (2), được đốt bằng không khí trong khí quyển hoặc không khí được làm giàu (4) trong lò phản ứng Claus (6). Tùy thuộc vào yêu cầu về hiệu suất thu hồi lưu huỳnh, khí được gọi là khí thông hơi bể (72), chứa H_2S , cũng có thể được dẫn vào lò phản ứng Claus (6). Trong các trường hợp với yêu cầu thấp về hiệu suất thu hồi lưu huỳnh, khí thông hơi bể có thể được đưa vào lò đốt khí cuối (42). Trong lò phản ứng Claus, H_2S được oxy hóa một phần thành SO_2 và tạo ra lưu huỳnh. Lượng bất kỳ của NH_3 và/hoặc các hydrocacbon trong khí cấp liệu bị phân hủy thành N_2 và H_2O và CO_2 và H_2O , một cách tương ứng. Nhiệt độ của lò phản ứng Claus thường là $1000-1400^\circ C$ với thời gian lưu nằm trong khoảng 1-2 giây. Khí từ lò phản ứng Claus thường được làm nguội đến khoảng $300^\circ C$ trong lò hơi nhiệt thải, được bố trí ngay tại đầu ra của lò, và khí thải (8) tùy ý được dẫn vào bộ ngưng tụ lưu huỳnh (10) trong đó lưu huỳnh nguyên tố được ngưng tụ và được lấy đưa vào bể lưu huỳnh (66) qua đường 60. Khí thải từ bộ ngưng tụ (12) được gia nhiệt lại trong bộ trao đổi nhiệt (14) hoặc lò đốt nội tuyến, và khí quy trình đã được gia nhiệt lại (16) đi vào lò phản ứng Claus thứ nhất (18), mà được nạp chất xúc tác bao gồm nhôm oxit hoặc titan oxit hoạt tính để cho H_2S phản ứng với SO_2 để tạo ra lưu huỳnh nguyên tố. Khí thải từ lò phản ứng (20) được dẫn vào bộ ngưng tụ lưu huỳnh khác (22), nơi lưu huỳnh nguyên tố được ngưng tụ và được lấy ra qua đường 62 vào bể lưu huỳnh (66). Sau đó, khí quy trình (24) đi qua trạm

Claus xúc tác khác thông qua bộ gia nhiệt lại cho khí quy trình (26), lò phản ứng Claus (30) và bộ ngưng tụ lưu huỳnh (34), được kết nối bằng các đường 28 và 32. Lưu huỳnh ngưng tụ được lấy đưa vào bể lưu huỳnh (66) qua đường 64.

Sau trạm xúc tác thứ hai (30) và bộ ngưng tụ (34), hiệu suất thu hồi lưu huỳnh là khoảng 94-97%, và tùy thuộc vào yêu cầu của địa phương về hiệu suất thu hồi lưu huỳnh (phát thải), phương tiện dùng để thu hồi lưu huỳnh bổ sung được lắp đặt. Phương tiện này thường được gọi là hệ thống xử lý khí cuối Claus (TGTP: tail gas treatment plant) (38) và hiện có nhiều loại TGTP. Chúng có thể là lò phản ứng Claus khác được theo sau bởi bộ ngưng tụ lưu huỳnh, mà có thể được gọi là lò phản ứng dưới điểm sương, hệ thống chất xúc tác để oxy hóa chọn lọc H_2S thành lưu huỳnh nguyên tố hoặc các bộ rửa khí H_2S dựa trên cơ sở amin, mà thu giữ H_2S trong khí cuối (36) và đưa nó trở lại lò phản ứng Claus (6). Các hệ thống như vậy cho phép hiệu suất thu hồi lưu huỳnh cao, nhưng với chi phí lên tới chi phí của chính hệ thống Claus, tùy thuộc vào độ phức tạp và hiệu suất của TGTP.

Ở phía sau TGTP, khí thải 40 được dẫn vào lò đốt (42), lò này oxy hóa nhiệt tất cả các hợp chất lưu huỳnh thành SO_2 , và sau khi làm nguội trong lò hơi nhiệt thải (thường là một phần của lò đốt), khí thải từ lò đốt (48) được đưa vào ống khói (50). Lưu lượng khí cuối từ hệ thống Claus có trị số tỏa nhiệt thấp và không có oxy, vì vậy cần đến khí nhiên liệu (44) và không khí đốt (46) để vận hành lò đốt.

Trong trường hợp đơn vị TGTP bị lỗi, khí cuối có thể được cho đi vòng qua TGTP qua đường 52 và được dẫn vào lò đốt (42), sao cho hệ thống Claus có thể tiếp tục vận hành.

Tất cả lưu huỳnh dạng lỏng 60, 62, 64 từ các bộ ngưng tụ (10, 22, 34) đều được thu lại trong bể lưu huỳnh (66). Bể này được thông hơi/xối rửa bằng không khí trong khí quyển (70) để loại bỏ H_2S được hòa tan trong lưu huỳnh. Khí thông hơi bể lưu huỳnh (72) chứa một ít H_2S và có thể được dẫn vào lò phản ứng Claus (6) hoặc lò đốt (42). Dòng kết hợp của lưu huỳnh dạng lỏng được lấy ra ở đường 68.

Trên Fig.2, hệ thống axit sulfuric kiểu ướt là TGTP, được đặc trưng bởi ít nhất một phần axit sulfuric được tạo ra được tái tuần hoàn vào lò phản ứng Claus. Hệ thống Claus nhận khí cấp liệu chứa H_2S (2), được đốt bằng không khí trong khí quyển hoặc không khí được làm giàu (4) trong lò phản ứng Claus (6). Trong lò phản ứng Claus, H_2S

được oxy hóa một phần thành SO_2 và tạo ra lưu huỳnh. Lượng bất kỳ của NH_3 và/hoặc các hydrocacbon trong khí cấp liệu bị phân hủy thành N_2 và H_2O và CO_2 và H_2O , một cách tương ứng. Nhiệt độ của lò phản ứng Claus thường là $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$ với thời gian lưu nằm trong khoảng 1-2 giây. Khí từ lò phản ứng Claus thường được làm nguội đến khoảng 300°C trong lò hơi nhiệt thải, được bố trí ngay tại đầu ra của lò, và khí thải (8) tùy ý được dẫn vào bộ ngưng tụ lưu huỳnh (10) trong đó lưu huỳnh nguyên tố được ngưng tụ và được lấy đưa vào bể lưu huỳnh (66) qua đường 60. Khí thải từ bộ ngưng tụ (12) được gia nhiệt lại trong bộ trao đổi nhiệt (14) hoặc lò đốt nội tuyến, và khí quy trình đã được gia nhiệt lại (16) đi vào lò phản ứng Claus thứ nhất (18), mà được nạp chất xúc tác bao gồm nhôm oxit hoặc titan oxit hoạt tính để cho H_2S phản ứng với SO_2 để tạo ra lưu huỳnh nguyên tố. Khí thải từ lò phản ứng (20) được dẫn vào bộ ngưng tụ lưu huỳnh khác (22), nơi lưu huỳnh nguyên tố được ngưng tụ và được lấy ra qua đường 62 vào bể lưu huỳnh (66). Sau đó, khí quy trình (24) đi qua trạm Claus xúc tác khác thông qua bộ gia nhiệt lại cho khí quy trình (26), lò phản ứng Claus (30) và bộ ngưng tụ lưu huỳnh (34), được kết nối bằng các đường 28 và 32. Lưu huỳnh ngưng tụ được lấy đưa vào bể lưu huỳnh (66) qua đường 64. Khí cuối (36) được gia nhiệt trong bộ trao đổi nhiệt (37), tốt hơn là bằng cách sử dụng nhiệt dư từ hệ thống axit sulfuric, thường là ở dạng hơi nước có áp suất cao. Khí cuối Claus đã được gia nhiệt (39) được dẫn vào lò đốt (42), nơi nó được trộn với không khí nóng (100) từ hệ thống axit sulfuric nằm phía sau, nhiên liệu (44) và khí thông hơi bể (72). Khí thông hơi bể (72) cũng có thể được dẫn vào lò phản ứng Claus (6). Nhiệt độ và thời gian lưu trong lò đốt đủ cao để cho phép chuyển hóa hoàn toàn tất cả các loại chứa lưu huỳnh thành SO_2 , một vài phần trăm của SO_2 được oxy hóa tiếp thành SO_3 . Khí thải từ lò đốt được làm nguội trong lò hơi nhiệt thải, mà thường là một phần kết hợp của lò đốt, và được dẫn qua đường 74, 76 và 78 vào bộ trao đổi nhiệt (80) để được làm nguội thêm đến nhiệt độ mong muốn tại đầu vào của bộ chuyển hóa SO_2 (84). Trong bộ chuyển hóa SO_2 , 1-3 lớp xúc tác oxy hóa SO_2 bao gồm vanadi oxit được lắp đặt, mỗi lớp được ngăn cách bởi bộ trao đổi nhiệt để loại bỏ nhiệt phản ứng. Khí thải từ bộ chuyển hóa SO_2 đã được chuyển hóa hoàn toàn (86) được dẫn vào bộ ngưng tụ axit sulfuric (88), nơi axit sulfuric được ngưng tụ, được cô và được tách ra khỏi khí quy trình, rời khỏi tại phần đáy của bộ ngưng tụ qua đường 104 và được làm nguội và được bơm vào bể chứa axit sulfuric (106). Khí thải sạch (90) từ bộ ngưng tụ được dẫn vào ống khói (50). Bộ ngưng tụ axit sulfuric (88) sử dụng phương pháp làm

nguội bằng không khí gián tiếp, trong đó không khí làm nguội lạnh (92) đi vào phần trên cùng và không khí nóng rời khỏi ở phần đáy (94). Ít nhất một phần không khí nóng có thể được gia nhiệt thêm trong bộ trao đổi nhiệt (80) và không khí đã được gia nhiệt thêm được dẫn vào lò đốt qua đường 100 và một số không khí đã được gia nhiệt thêm (98) được bổ sung vào khí thải từ lò đốt (76) để đảm bảo rằng có sẵn đủ oxy cho quá trình oxy hóa SO_2 trong bộ chuyển hóa SO_2 (84). Không khí đã được gia nhiệt thêm (98) cũng có thể được bổ sung vào khí quy trình (82) ở phía sau bộ gia nhiệt không khí (80), với lợi ích liên quan là làm giảm kích thước của bộ trao đổi nhiệt.

Nếu bộ chuyển hóa SO_2 (84) hoặc bộ ngưng tụ axit sulfuric (88) bị lỗi theo cách nào đó, thì khí thải từ lò đốt (74) có thể được dẫn vào ống khói qua đường 102, cho phép hệ thống Claus tiếp tục vận hành, điều này sẽ đảm bảo hiệu suất loại bỏ lưu huỳnh là 94-97% trong giai đoạn bị lỗi.

Axit sulfuric từ bể chứa axit sulfuric (106) đi qua bơm và được dẫn vào lò phản ứng Claus (6) qua đường 108. Axit sulfuric được phun sương vào lò thông qua vòi phun thủy lực hoặc tốt hơn là thông qua vòi phun khí nén (hai chất lưu).

Fig.3 thể hiện hệ thống axit sulfuric đóng vai trò làm TGTP, trong đó một phần của các hợp chất lưu huỳnh trong khí cuối Claus (36) được oxy hóa có xúc tác.

Hệ thống Claus nhận khí cấp liệu chứa H_2S (2), được đốt bằng không khí trong khí quyển hoặc không khí được làm giàu (4) trong lò phản ứng Claus (6). Trong lò phản ứng Claus, H_2S được oxy hóa một phần thành SO_2 và tạo ra lưu huỳnh. Lượng bất kỳ của NH_3 và/hoặc các hydrocacbon trong khí cấp liệu bị phân hủy thành N_2 và H_2O và CO_2 và H_2O , một cách tương ứng. Nhiệt độ của lò phản ứng Claus thường là 1000-1400°C với thời gian lưu nằm trong khoảng 1-2 giây. Khí từ lò phản ứng Claus thường được làm nguội đến khoảng 300°C trong lò hơi nhiệt thải, được bố trí ngay tại đầu ra của lò, và khí thải (8) tùy ý được dẫn vào bộ ngưng tụ lưu huỳnh (10) trong đó lưu huỳnh nguyên tố được ngưng tụ và được lấy đưa vào bể lưu huỳnh (66) qua đường 60. Khí thải từ bộ ngưng tụ (12) được gia nhiệt lại trong bộ trao đổi nhiệt (14) hoặc lò đốt nội tuyến, và khí quy trình đã được gia nhiệt lại (16) đi vào lò phản ứng Claus thứ nhất (18), mà được nạp chất xúc tác bao gồm nhôm oxit hoặc titan oxit hoạt tính để cho H_2S phản ứng với SO_2 để tạo ra lưu huỳnh nguyên tố. Khí thải từ lò phản ứng (20) được dẫn vào bộ ngưng tụ lưu huỳnh khác (22), nơi lưu huỳnh nguyên tố được ngưng tụ và được lấy ra

qua đường 62 vào bể lưu huỳnh (66). Sau đó, khí quy trình (24) đi qua trạm Claus xúc tác khác thông qua bộ gia nhiệt lại cho khí quy trình (26), lò phản ứng Claus (30) và bộ ngưng tụ lưu huỳnh (34), được kết nối bằng các đường 28 và 32. Lưu huỳnh ngưng tụ được lấy đưa vào bể lưu huỳnh (66) qua đường 64.

Khí cuối Claus (36) được gia nhiệt trong bộ trao đổi nhiệt (37), tốt hơn là bằng năng lượng dư từ hệ thống axit sulfuric, tốt hơn là ở dạng hơi nước có áp suất cao. Ở phía sau bộ gia nhiệt khí cuối (37), khí cuối Claus được tách ra thành hai phần: một phần (41) được dẫn vào lò đốt (42) và một phần qua đường 43 được dẫn vào vị trí nằm ngay phía sau lò đốt (42). Lò đốt (42) nhận oxy từ không khí nóng từ hệ thống axit sulfuric (128), nhiên liệu (44) và tùy ý khí thông hơi bể (72) từ bể lưu huỳnh (66), và tất cả các hợp chất lưu huỳnh được oxy hóa thành SO_2 . Khí quy trình nóng từ lò đốt (45) được trộn với phần được tái tuần hoàn của khí cuối Claus (43) để tạo ra khí quy trình hỗn hợp (110), mà chứa một lượng của các hợp chất khí cuối Claus cháy được như H_2S , COS , CS_2 , H_2 , S_8 và CO . Khí quy trình hỗn hợp này được làm nguội trong một hoặc hai bước thông qua lò hơi nhiệt thải (112) và/hoặc bộ trao đổi nhiệt khí/không khí (116), sao cho đạt được nhiệt độ đầu vào mong muốn, thường là từ 300°C đến 400°C đối với lò phản ứng oxy hóa có xúc tác (120). Chất xúc tác trong (120) là loại mà oxy hóa tất cả các hợp chất khí cuối Claus như H_2S , COS , CS_2 , H_2 , S_8 và CO thành SO_2 , H_2O và CO_2 . Sau đó, khí quy trình đã được oxy hóa (122) được dẫn vào bộ chuyển hóa SO_2 (84), trong đó SO_2 được oxy hóa thành SO_3 . Bộ trao đổi nhiệt không khí/khí (116) cũng có thể được bố trí nằm phía sau lò phản ứng có xúc tác (120), tùy thuộc vào thành phần chính xác của khí cuối Claus (36).

Bộ chuyển hóa SO_2 (84) chứa 1-3 lớp xúc tác để oxy hóa SO_2 với các bộ làm nguội được lắp đặt giữa các lớp này để loại bỏ nhiệt phản ứng được giải phóng. Khí quy trình đã được làm nguội và chuyển hóa (86) được dẫn vào bộ ngưng tụ axit sulfuric (88) trong đó axit sulfuric đặc được lấy ra qua đường 104 và được dẫn vào bể chứa axit sulfuric (106) và khí quy trình sạch (90) được dẫn vào ống khói (50). Không khí làm nguội cho bộ ngưng tụ được làm nguội gián tiếp (88) được cung cấp qua đường 92 và không khí làm nguội nóng được lấy ra qua đường 94. Tùy ý, ít nhất một phần của không khí làm nguội nóng (94) được gia nhiệt thêm trong bộ trao đổi nhiệt khí/không khí 116 và không khí làm nguội đã được gia nhiệt thêm (126) được dẫn vào lò đốt qua đường 128 và một số không khí này có thể được dẫn qua đường 130 vào vị trí giữa lò phản ứng

oxy hóa có xúc tác (120) và đầu vào của bộ chuyển hóa SO_2 (124), cung cấp đủ oxy cho quá trình oxy hóa SO_2 trong bộ chuyển hóa SO_2 (84). Không khí đã được gia nhiệt thêm (130) cũng có thể được bổ sung vào phía trước lò phản ứng oxy hóa có xúc tác (120).

Axit sulfuric từ bể chứa axit sulfuric (106) đi qua bơm và được dẫn vào lò phản ứng Claus (6) qua đường 108. Axit sulfuric được phun sương vào lò thông qua vòi phun thủy lực hoặc tốt hơn là thông qua vòi phun khí nén (hai chất lưu).

Trong trường hợp bị lỗi bộ chuyển hóa SO_2 (84) và bộ ngưng tụ axit sulfuric (88), trong một thời gian giới hạn vẫn sẽ có thể dẫn khí cuối Claus đã được oxy hóa (122) trực tiếp vào ống khói (50), cho phép hệ thống Claus tiếp tục vận hành.

Fig.4 thể hiện TGTP axit sulfuric, trong đó khí cuối Claus được xử lý 100% bằng phương tiện xúc tác.

Hệ thống Claus nhận khí cấp liệu chứa H_2S (2), được đốt bằng không khí trong khí quyển hoặc không khí được làm giàu (4) trong lò phản ứng Claus (6). Trong lò phản ứng Claus, H_2S được oxy hóa một phần thành SO_2 và tạo ra lưu huỳnh. Lượng bất kỳ của NH_3 và/hoặc các hydrocacbon trong khí cấp liệu bị phân hủy thành N_2 và H_2O và CO_2 và H_2O , một cách tương ứng. Nhiệt độ của lò phản ứng Claus thường là 1000-1400°C với thời gian lưu nằm trong khoảng 1-2 giây. Khí từ lò phản ứng Claus thường được làm nguội đến khoảng 300°C trong lò hơi nhiệt thải, được bố trí ngay tại đầu ra của lò, và khí thải (8) tùy ý được dẫn vào bộ ngưng tụ lưu huỳnh (10) trong đó lưu huỳnh nguyên tố được ngưng tụ và được lấy đưa vào bể lưu huỳnh (66) qua đường 60. Khí thải từ bộ ngưng tụ (12) được gia nhiệt lại trong bộ trao đổi nhiệt (14) hoặc lò đốt nội tuyến, và khí quy trình đã được gia nhiệt lại (16) đi vào lò phản ứng Claus thứ nhất (18), mà được nạp chất xúc tác bao gồm nhôm oxit hoặc titan oxit hoạt tính để cho H_2S phản ứng với SO_2 để tạo ra lưu huỳnh nguyên tố. Khí thải từ lò phản ứng (20) được dẫn vào bộ ngưng tụ lưu huỳnh khác (22), nơi lưu huỳnh nguyên tố được ngưng tụ và được lấy ra qua đường 62 vào bể lưu huỳnh (66). Sau đó, khí quy trình (24) đi qua trạm Claus xúc tác khác thông qua bộ gia nhiệt lại cho khí quy trình (26), lò phản ứng Claus (30) và bộ ngưng tụ lưu huỳnh (34), được kết nối bằng các đường 28 và 32. Lưu huỳnh ngưng tụ được lấy đưa vào bể lưu huỳnh (66) qua đường 64.

Khí cuối từ hệ thống Claus (36) được gia nhiệt trong bộ trao đổi nhiệt (37), bằng cách sử dụng nhiệt dư từ hệ thống axit sulfuric. Khí cuối đã được gia nhiệt (39) được

trộn với khí thông hơi bể (72) và không khí nóng (166) và tùy ý một lượng khí quy trình được tái tuần hoàn (162). Khí quy trình hỗn hợp (134) này được dẫn vào lò phản ứng có xúc tác thứ nhất (136), trong đó quá trình oxy hóa tỏa nhiệt một phần, đặc biệt là H_2S và CS_2 , được tiến hành, nhưng một số hợp chất trong khí quy trình hỗn hợp không bị oxy hóa. Sau đó, khí quy trình đã được chuyển hóa một phần (138) tùy ý được làm nguội trong bộ trao đổi nhiệt (không được thể hiện), được trộn với khí quy trình được tái tuần hoàn (160) và/hoặc tùy ý một lượng của không khí nóng (168) để tạo ra khí quy trình đã được chuyển hóa một phần (140) cho lò phản ứng có xúc tác thứ hai (142), trong đó tất cả các hợp chất đốt được (đặc biệt là H_2 , CO và COS) được oxy hóa hoàn toàn thành CO_2 , H_2O và SO_2 . Sau đó, khí thải từ lò phản ứng (144) được tách thành phần tái tuần hoàn (154) và phần (146) được dẫn vào bộ làm nguội khí quy trình (148) và tiếp tục vào bộ chuyển hóa SO_2 (84). Khí quy trình được tái tuần hoàn (154) tùy ý được làm nguội trong bộ trao đổi nhiệt 156 và khí tái tuần hoàn đã được làm nguội (158) được dẫn vào vị trí nằm phía trước lò phản ứng có xúc tác thứ hai (142) qua đường 160 và tùy ý qua đường 162 vào vị trí nằm phía trước lò phản ứng có xúc tác thứ nhất (136). Thiết bị thổi tái tuần hoàn khí quy trình sẽ khắc phục sự chênh lệch áp suất của khí quy trình, dòng tái tuần hoàn và các bộ điều tiết kiểm soát (không được thể hiện). Mục đích của việc tái tuần hoàn khí quy trình đã được oxy hóa là điều hòa nhiệt độ trong các bộ chuyển hóa có xúc tác 136 và 142. Khí quy trình đã được chuyển hóa từ trạm bất kỳ trong bộ chuyển hóa SO_2 (84) còn có thể được sử dụng làm khí tái tuần hoàn, để tối ưu hóa nhiệt độ của các bộ chuyển hóa có xúc tác.

Khí quy trình đã được chuyển hóa và làm nguội (150) từ bộ làm nguội khí quy trình (148) tùy ý được trộn với không khí nóng (174) sao cho khí quy trình vào bộ chuyển hóa SO_2 (152) có nhiệt độ thích hợp và chứa đủ oxy cho phản ứng oxy hóa SO_2 . Sau đó, khí quy trình (152) được dẫn vào bộ chuyển hóa SO_2 (84), trong đó SO_2 được oxy hóa thành SO_3 . Bộ chuyển hóa này chứa 1-3 lớp xúc tác với các bộ làm nguội được lắp đặt giữa các lớp này để loại bỏ nhiệt phản ứng. Khí quy trình đã được làm nguội và chuyển hóa (86) được dẫn vào bộ ngưng tụ axit sulfuric (88) trong đó axit sulfuric đặc được lấy ra qua đường 104 và được dẫn vào bể chứa axit sulfuric (106) và khí quy trình sạch (90) được dẫn vào ống khói (50). Không khí làm nguội cho bộ ngưng tụ được làm nguội gián tiếp (88) được cung cấp qua đường 92 và không khí làm nguội nóng được lấy ra qua đường 94. Các phần của không khí làm nguội nóng (94) có thể được cung cấp

vào một hoặc nhiều vị trí trong hệ thống axit sulfuric: nằm phía trước lò phản ứng có xúc tác thứ nhất 136 qua đường 166, giữa đầu ra của lò phản ứng có xúc tác thứ nhất (136) và đầu vào của lò phản ứng có xúc tác thứ hai (142) qua đường 168 và/hoặc nằm phía trước bộ chuyển hóa SO_2 (84) qua đường 174. Toàn bộ dòng không khí nóng (94) hoặc dòng bất kỳ trong số các dòng (164, 168, 164, 170) có thể được gia nhiệt thêm trong bộ trao đổi nhiệt, như được thể hiện đối với không khí nóng vào bộ chuyển hóa SO_2 (170), mà được gia nhiệt thêm trong bộ trao đổi nhiệt 172, trước khi được trộn với khí quy trình 150, có thể là bằng cách trao đổi nhiệt với hơi nước quá nhiệt hoặc khí quy trình nóng.

Axit sulfuric từ bể chứa axit sulfuric (106) đi qua bơm và được dẫn vào lò phản ứng Claus (6) qua đường 108. Axit sulfuric được phun sương vào lò thông qua vòi phun thủy lực hoặc tốt hơn là thông qua vòi phun khí nén (hai chất lưu).

Trong trường hợp bị lỗi hệ thống axit sulfuric, khí cuối Claus đã được gia nhiệt (39) có thể được chuyển hướng vào lò đốt nhiệt (42) qua đường 131. Nhiên liệu (44) và không khí đốt (46) được cung cấp để đảm bảo trị số gia nhiệt và oxy để oxy hóa hoàn toàn các loại đốt được trong khí cuối Claus. Khí thải từ lò đốt được làm nguội trong lò hơi nhiệt thải kết hợp và được dẫn vào ống khói (50) qua đường 48.

Vì nhiệt độ của khí quy trình không đủ để bắt đầu oxy hóa H_2S có xúc tác, nên cần đến bộ gia nhiệt khởi động (không được thể hiện) để khởi động hệ thống axit sulfuric và tốt hơn là nó được bố trí ngay phía trước lò phản ứng có xúc tác thứ hai (142). Bộ gia nhiệt này có thể là dạng điện, được đốt bằng khí nhiên liệu hoặc nhận môi trường gia nhiệt từ hệ thống xử lý khác.

Fig.5 thể hiện kết cấu lò phản ứng Claus và cơ chế kiểm soát liên quan. Lò phản ứng Claus (6) nhận các dòng cấp liệu sau: một hoặc nhiều khí cấp liệu chứa H_2S (2), khí nhiên liệu (3), axit sulfuric (108) và môi trường phun sương tùy ý (109), thường là không khí nén, nhưng cũng có thể là, ví dụ, N_2 và hơi nước. Mỗi đường được trang bị thiết bị đo lưu lượng, FI, để cung cấp thông tin về lưu lượng cho bộ tính toán (1). Đầu ra từ bộ tính toán là nhu cầu không khí, và giá trị này được gửi tới bộ kiểm soát lưu lượng, FIC, trên đường không khí đốt (4). Phần lớn của lưu lượng không khí đốt được kiểm soát với nhu cầu không khí đã được tính toán trong bộ tính toán (1) và phần nhỏ được điều chỉnh bằng cách đo tỷ lệ $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ trong khí cuối Claus (ví dụ, dòng 36 trên Fig.1).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Tính toán không khí đốt

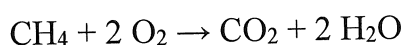
Ví dụ 1.1. Tính toán nhu cầu không khí đốt cho khí nhiên liệu

Lưu lượng của không khí đốt vào lò phản ứng Claus thường được kiểm soát bằng cách đo lưu lượng của khí cấp liệu còn lại và bằng cách sử dụng thành phần của chúng, nhu cầu không khí trên mỗi đơn vị lưu lượng khí cấp liệu có thể được tính toán và tổng nhu cầu không khí được tính toán bằng cách cộng các nhu cầu không khí đối với mỗi dòng cấp liệu:

$$G_{\text{không khí}} = \sum K_i \cdot G_i$$

K_i là hệ số nhu cầu không khí với lưu lượng đơn vị của không khí trên mỗi lưu lượng của dòng cấp liệu i và G_i là lưu lượng của dòng cấp liệu i . Các đơn vị này có thể được lựa chọn tự do, tùy thuộc vào bản chất của dòng cấp liệu, tuy nhiên cần chú ý để đảm bảo rằng các đơn vị đối với mỗi giá trị số của nhu cầu không khí ($K_i \cdot G_i$) là bằng nhau. Đối với các dòng khí, đơn vị lưu lượng điển hình là $\text{Nm}^3/\text{giờ}$, $\text{kg}/\text{giờ}$ và $\text{kmol}/\text{giờ}$, và đối với các dòng chất lỏng, $\text{m}^3/\text{giờ}$ và $\text{kg}/\text{giờ}$ là phổ biến nhất.

Hệ số nhu cầu không khí, K_i , được tính toán từ thành phần của dòng cấp liệu. Đối với dòng cấp liệu chứa CH_4 với lượng là 100% thể tích, nhu cầu không khí có thể được tính toán từ phản ứng hóa học nêu dưới đây:



Mỗi phân tử CH_4 cần đến 2 phân tử oxy để chuyển hóa hoàn toàn thành CO_2 , và do đó, hệ số nhu cầu O_2 , K , sẽ là $2 \text{ Nm}^3 \text{ O}_2$ trên mỗi $\text{Nm}^3 \text{ CH}_4$. 1 Nm^3 được định nghĩa là 1 m^3 khí ở 0°C và 1 atm và tương đương với $44,6 \text{ mol}$.

K cũng có thể được tính toán dưới dạng Nm^3 không khí trên mỗi $\text{Nm}^3 \text{ CH}_4$ bằng cách chia cho tỷ lệ mol của O_2 trong không khí. Đối với không khí khô, tỷ lệ mol của O_2 trong không khí là $0,21$, và do đó K trở thành $2/0,21 = 9,52 \text{ Nm}^3$ không khí trên mỗi $\text{Nm}^3 \text{ CH}_4$.

Nếu nồng độ của CH_4 trong khí nhiên liệu chỉ là 80% , thì nhu cầu O_2 cũng sẽ chỉ là 80% , và do đó giá trị K sẽ trở thành $9,52 \cdot 0,80 = 7,62 \text{ Nm}^3$ không khí trên mỗi Nm^3 khí nhiên liệu.

Nếu khí nhiên liệu chứa nhiều hơn một hợp chất cần oxy (ví dụ, cả C₂H₆ cũng có mặt), thì nhu cầu không khí đối với mỗi hợp chất chỉ cần được cộng vào tổng nhu cầu oxy.

Ví dụ 1.2. Tính toán nhu cầu không khí đốt cho khí H₂S

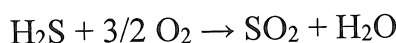
Nhu cầu O₂ để chuyển hóa H₂S trong khí cấp liệu được tính toán theo cách có tính đến việc không mong muốn oxy hóa H₂S hoàn toàn, mà mong muốn có tỷ lệ giữa H₂S và SO₂ nằm trong khoảng từ 2 đến 4.

Tỷ lệ giữa H₂S và SO₂, R, được định nghĩa là:

$$R = \frac{n_{H_2S \text{ trong khí cuối Claus}}}{n_{SO_2 \text{ trong khí cuối Claus}}} = \frac{n_{H_2S} \cdot (1 - \alpha)}{n_{H_2S} \cdot \alpha}$$

Trong phương trình này, n là số mol và α là phần chuyển hóa của H₂S thành SO₂. Ở bên phải của phương trình, nH₂S là số mol của H₂S trong khí cấp liệu.

Phản ứng hóa học của quá trình oxy hóa H₂S là:



Bằng cách sử dụng hóa học tỷ lệ lượng và tái sắp xếp phương trình cho R, nhu cầu O₂ trở thành:

$$n_{O_2} = \frac{3 \cdot n_{H_2S}}{2 \cdot (R + 1)}$$

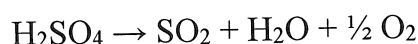
trong đó nH₂S là số mol H₂S trong khí cấp liệu và nO₂ là số mol O₂ cần thiết để thu được tỷ lệ giữa H₂S và SO₂ đã nêu, R, trong khí đã được chuyển hóa. Khi tính đến nồng độ H₂S trong khí cấp liệu, yH₂S (phần mol) và O₂ trong không khí đốt, YO₂ (phần mol) nhu cầu không khí, G_{không khí}, trở thành:

$$G_{\text{không khí}} = K_{ag} \cdot G_{ag} = \frac{3 \cdot y_{H_2S}^{ag}}{2 \cdot (R + 1) \cdot y_{O_2}^{\text{không khí}}} \cdot G_{ag}$$

K_{ag} là hệ số nhu cầu không khí - khí axit (Nm³ không khí / Nm³ khí axit) và G_{ag} là lưu lượng khí axit (Nm³/giờ).

Ví dụ 1.3. Tính toán nhu cầu không khí đốt cho axit sulfuric

Axit sulfuric phân hủy thành SO₂, H₂O và O₂ theo phản ứng tổng thể:



Axit sulfuric vừa cung cấp trực tiếp O_2 cho hệ phản ứng, vừa cung cấp gián tiếp SO_2 , mà không cần được tạo thành bởi quá trình oxy hóa H_2S (xem ví dụ 2). Sử dụng các nguyên tắc tương tự như được mô tả trong ví dụ 2, nhu cầu O_2 trở thành:

$$n_{O_2} = -\left(\frac{1}{2} + \frac{3 \cdot R}{2 \cdot (R + 1)}\right) \cdot n_{H_2SO_4}$$

R là tỷ lệ giữa H_2S và SO_2 như được định nghĩa trong ví dụ 2, và $n_{H_2SO_4}$ là số mol của H_2SO_4 trong nguồn cấp axit sulfuric. Dấu âm thể hiện rằng cần ít O_2 hơn khi H_2SO_4 được bổ sung.

Thông thường, lưu lượng của axit sulfuric được đo bằng lưu lượng khối và dựa vào nồng độ axit sulfuric, C_{sa} (kg H_2SO_4 / kg axit), nhu cầu không khí được tính toán là:

$$G_{\text{không khí}} = K_{sa} \cdot M_{sa} = -C_{sa} \cdot \frac{1}{98 \cdot 0,0446 \cdot y_{O_2}^{\text{không khí}}} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{3 \cdot R}{2 \cdot (R + 1)}\right) \cdot M_{sa}$$

M_{sa} là lưu lượng khối (kg/giờ) của axit sulfuric, C_{sa} là phần khối lượng của H_2SO_4 trong axit sulfuric, y_{O_2} là phần mol hơi O_2 trong không khí đốt và R là tỷ lệ giữa H_2S và SO_2 trong khí quy trình.

Thông thường nhất, axit sulfuric được phun sương vào lò phản ứng Claus qua vòi phun hai chất lưu bằng cách sử dụng không khí nén làm môi trường phun sương. Trong trường hợp như vậy, lưu lượng không khí phun sương cũng sẽ làm giảm nhu cầu không khí đốt:

$$G_{\text{không khí}} = K_{aa} \cdot G_{aa} = -\frac{y_{O_2}^{aa}}{y_{O_2}^{\text{không khí}}} \cdot G_{aa}$$

Nếu N_2 hoặc hơi nước được sử dụng làm môi trường phun sương, thì hệ số nhu cầu không khí sẽ bằng 0.

Ví dụ 2-6. Các dạng kết hợp của quy trình Claus và quy trình axit sulfuric

Năm ví dụ khác nữa được phân tích đối với quy trình được thể hiện trên Fig.2, so với quy trình có trong tình trạng kỹ thuật được thể hiện trên Fig.1.

Các ví dụ này được dựa trên cơ sở các khí nguyên liệu nêu dưới đây:

Khí nguyên liệu giàu H_2S (dòng 2 trên Fig.1 và Fig.2):

Tổng lưu lượng khí: 8190 Nm³/giờ

Nồng độ H_2S : 94% thể tích

Nồng độ H_2O : 6% thể tích

Khí giàu H_2S là đặc trưng cho các nhà máy tinh luyện, và cũng sẽ chứa các lượng khác nhau của các hydrocacbon nhẹ.

Khí nguyên liệu giàu H_2S và NH_3 (dòng 70 trên Fig.1 và Fig.2):

Tổng lưu lượng khí: $3669 \text{ Nm}^3/\text{giờ}$

Nồng độ H_2S : 28% thể tích

Nồng độ NH_3 : 45% thể tích

Nồng độ H_2O : 27% thể tích

Các dòng chứa H_2S và NH_3 này thường là khí thải từ bộ phận được gọi là bộ xử lý nước chua và được công nhận là khí SWS. Chúng cũng có thể chứa các lượng khác nhau của các hydrocacbon nhẹ.

Khí nhiên liệu là hỗn hợp hydrocacbon nhẹ (chủ yếu là CH_4), có trị số gia nhiệt thấp là 12200 kcal/Nm^3 .

Các dòng cấp liệu, không khí đốt và khí cuối Claus được gia nhiệt sơ bộ đến mức có thể bằng cách sử dụng nhiệt phát sinh trong quy trình Claus + axit sulfuric kết hợp.

Trong các ví dụ này, quy trình Claus vận hành với hiệu suất thu hồi lưu huỳnh là 94-95% từ nguồn cấp, tức là, có thể là một hệ thống Claus hoạt động tốt chỉ với 2 trạm xúc tác.

Ví dụ 2. Quy trình Claus+ axit sulfuric theo tuần tự có trong tình trạng kỹ thuật

Trong ví dụ 2, tất cả các dòng cấp liệu đều được xử lý trong quy trình Claus, tạo ra dòng lưu huỳnh nguyên tố $11,7 \text{ t/giờ}$ và khí cuối Claus chiếm ~5% lượng S trong các khí cấp liệu. Trong lò đốt khí cuối Claus, các loại lưu huỳnh có mặt trong khí cuối Claus được oxy hóa và khí nhiên liệu được cung cấp để duy trì nhiệt độ bộ đốt là 1000°C , sao cho tất cả các loại dạng khử, như CO, COS, H_2 , H_2S , S_x và CS_2 , được oxy hóa hoàn toàn thành CO_2 , H_2O và SO_2 .

Sản lượng của axit sulfuric đặc là $2,4 \text{ t/giờ}$, được tính toán dưới dạng H_2SO_4 100% khối lượng.

Tổng hiệu suất thu hồi lưu huỳnh và axit sulfuric là >99,9% lượng S trong nguồn cấp, tuân thủ theo các quy định pháp luật thậm chí là nghiêm ngặt về môi trường.

Ví dụ 3. Tái tuần hoàn H_2SO_4 vào lò phản ứng Claus

Trong ví dụ này, H_2SO_4 không phải là sản phẩm được mong muốn và toàn bộ sản lượng axit từ quy trình axit sulfuric được tái tuần hoàn vào lò phản ứng Claus. Lượng H_2SO_4 tái tuần hoàn tương đương với ~6% của tổng S trong các dòng cấp liệu.

Tổng lưu lượng sản phẩm lưu huỳnh nguyên tố hiện bằng với S trong các dòng cấp liệu, tương đương với 107% của trường hợp cơ bản như được mô tả trong ví dụ 3.

Nhiệt độ trong lò phản ứng Claus giảm đi ~200°C do sự bay hơi và phân hủy của H_2SO_4 , nhưng nhiệt độ này vẫn cao hơn mức tối thiểu để đốt cháy hoàn toàn các hydrocacbon và NH_3 . Không cần đến khí nhiên liệu trong lò phản ứng Claus.

Vì H_2SO_4 là chất mang O_2 tốt, nên nhu cầu không khí đốt giảm, và do đó thể tích khí quy trình giảm vì lưu lượng N_2 trở giảm. Lưu lượng khí quy trình tổng thể đi ra khỏi lò phản ứng Claus giảm đến 94% của lưu lượng cơ bản và lưu lượng khí quy trình đi ra khỏi lò đốt khí cuối Claus giảm đến 93% do sự giảm lưu lượng N_2 này. Vì ít khí quy trình cần được gia nhiệt đến 1000°C trong lò đốt khí cuối Claus hơn, nên sự tiêu thụ khí nhiên liệu chỉ bằng 92% của trường hợp cơ bản.

Lợi ích của việc tái tuần hoàn H_2SO_4 được nhận thấy là cao bất ngờ, vì không chỉ công suất tạo lưu huỳnh của hệ thống Claus tăng thêm 7% mà đồng thời thể tích khí quy trình cũng giảm đi 6-7%. Điều này tương đương với mức tăng công suất của hệ thống Claus là ~15%, với điều kiện là lưu lượng khí quy trình ở mức 100% của trường hợp cơ bản.

Ví dụ 4. Tái tuần hoàn H_2SO_4 vào lò phản ứng Claus và cho khí SWS đi vòng vào lò đốt khí cuối Claus

Trong ví dụ này, mức tiêu thụ khí nhiên liệu trong lò đốt khí cuối Claus được giảm thiểu bằng cách cho một phần khí SWS đi vòng vào lò đốt khí cuối Claus. Khí SWS có trị số gia nhiệt cao và có thể dễ dàng đóng vai trò làm khí nhiên liệu. Khí cấp H_2S đặc cũng có thể được sử dụng, nhưng vì khí SWS có thể là vấn đề trong quy trình Claus và không phải là vấn đề trong quy trình WSA, nên việc cho khí SWS đi vòng có nhiều lợi ích hơn so với việc cho khí H_2S đi vòng. Mức độ khí quy trình ở đó cũng sẽ là

sự giảm thể tích khí, vì NH_3 trong khí SWS sẽ làm tăng thể tích khí quy trình trong quy trình Claus do cần đến oxy (không khí) để đốt NH_3 thành N_2 và H_2O .

Lượng khí SWS được tái tuần hoàn được điều chỉnh sao cho đạt được 1000°C trong lò đốt khí cuối Claus, đảm bảo đốt cháy hoàn toàn các loại dạng khử từ khí cuối Claus, như H_2S , COS , CO , H_2 , S_x và CS_2 .

Việc đốt NH_3 sẽ tạo ra chủ yếu là N_2 , nhưng lượng nhỏ NO_x cũng có thể tạo thành và tùy thuộc vào nồng độ, chất xúc tác SCR để khử NO_x có thể được yêu cầu. Chất xúc tác SCR yêu cầu NH_3 để khử NO_x và có thể được cung cấp từ nguồn chứa NH_3 hoặc được lấy từ khí SWS.

Vì khí nhiên liệu trong lò đốt khí cuối Claus hiện chứa H_2S , nên việc tạo ra H_2SO_4 sẽ tăng, hiện chiếm ~13% lượng S trong các dòng cấp liệu. Lượng tái tuần hoàn axit sulfuric lớn này làm giảm đáng kể nhiệt độ lò phản ứng Claus.

Bằng cách gia nhiệt sơ bộ phù hợp cho dòng cấp liệu, vẫn có thể đạt được nhiệt độ đủ cao trong lò phản ứng Claus mà không cần đến nhiên liệu hỗ trợ.

Hiệu quả đối với kích thước của quy trình Claus là đáng kể: thể tích khí quy trình được làm giảm đến 65% của trường hợp cơ bản, vẫn đạt sản lượng nguyên tố lưu huỳnh là 107%. Sự giảm thể tích khí quy trình này có thể được sử dụng để tăng công suất của hệ thống hiện có hoặc để làm giảm đáng kể chi phí của hệ thống mới.

Ngoài ra, hệ thống axit sulfuric cũng trở nên nhỏ hơn vì lưu lượng khí quy trình chỉ bằng 90% của lưu lượng trong trường hợp cơ bản. Điều này gây bất ngờ vì sản lượng H_2SO_4 tăng hơn gấp đôi so với trường hợp cơ bản, nhưng chủ yếu là do sự giảm lưu lượng khí cuối Claus lớn.

Điều đáng chú ý nhất là sự giảm mức tiêu thụ khí nhiên liệu mà hiện chỉ bằng 16% của lưu lượng trong trường hợp cơ bản, góp phần làm giảm đáng kể chi phí vận hành của quy trình Claus+ axit sulfuric kết hợp.

Ví dụ 5. Tái tuần hoàn H_2SO_4 và cho khí SWS đi vòng hoàn toàn vào lò đốt khí cuối Claus

Ví dụ này tập trung vào việc loại bỏ hoàn toàn khí SWS cho hệ thống Claus, đảm bảo rằng không thể tạo ra muối amoni trong các bộ ngưng tụ lưu huỳnh và nhờ đó giảm nguy cơ gây hỏng hệ thống Claus.

Lưu lượng khí quy trình đi ra khỏi lò phản ứng Claus bằng 69% của trường hợp cơ bản, nhưng cao hơn một chút so với ví dụ 3 trong đó chỉ một phần khí SWS được cho đi vòng. Mức tăng lưu lượng khí quy trình là do nhu cầu bổ sung khí nhiên liệu vào lò phản ứng Claus để duy trì nhiệt độ vận hành cao.

Sản lượng H_2SO_4 trong hệ thống WSA hiện tăng đến 17% lượng S trong các khí cấp liệu, việc tái tuần hoàn toàn bộ sản lượng này hiện làm nguội nhiệt độ lò phản ứng Claus đến mức cần đến khí nhiên liệu. Khí quy trình từ lò đốt khí cuối Claus tăng đến 107% của trường hợp cơ bản, do tăng nguồn cấp lưu huỳnh vào hệ thống axit sulfuric.

Ngay cả khi cần đến khí nhiên liệu trong lò phản ứng Claus, thì tổng lưu lượng của khí nhiên liệu chỉ bằng 41% của trường hợp cơ bản.

Từ phương diện kích thước hệ thống và chi phí vận hành, ví dụ này có vẻ kém tối ưu hơn ví dụ 3, tức là, có giá trị tối ưu của tỷ lệ tái tuần hoàn H_2SO_4 mà phụ thuộc vào thành phần và lưu lượng khí cấp liệu thực tế. Việc cho nhiều khí nguyên liệu đi vòng hơn nữa sẽ làm tăng sản lượng axit sulfuric, điều này sẽ làm nguội lò phản ứng Claus nhiều hơn và sẽ lại yêu cầu nhiều khí nhiên liệu hơn, và do đó lưu lượng khí cuối Claus sẽ tăng lên.

Đối với các thành phần và lưu lượng khí cấp liệu được mô tả ở trên, giá trị tối ưu đối với kích thước hệ thống và mức tiêu thụ nhiên liệu là với lưu lượng tái tuần hoàn H_2SO_4 nằm trong khoảng từ 13% đến 17% của nguồn cấp S trong các dòng cấp liệu.

Nhìn chung, lượng khí nguyên liệu đi vòng tối ưu là gần với điểm mà tại đó lò phản ứng Claus vận hành ở nhiệt độ tối thiểu cho phép, tức là, nguyên liệu có thể được cho đi vòng để tạo ra nhiều axit sulfuric hơn cho đến khi nhiệt độ lò phản ứng Claus đạt đến giới hạn để phá hủy nhiệt các hydrocacbon và axit sulfuric. Việc tăng tỷ lệ nguyên liệu đi vòng sẽ làm giảm nhu cầu khí nhiên liệu trong lò đốt khí cuối Claus, nhưng làm tăng mức tiêu thụ khí nhiên liệu trong lò phản ứng Claus thêm một tỷ lệ lớn hơn nhiều vì khí nhiên liệu trong lò phản ứng Claus cần phải làm bay hơi và phân hủy axit sulfuric và làm nóng khí quy trình, trong khi trong lò đốt khí cuối Claus thì chỉ cần làm nóng khí quy trình.

Đối với khí nguyên liệu chứa, ví dụ, H_2S với lượng là 50% thể tích, lưu lượng tái tuần hoàn H_2SO_4 tối ưu là ~7% của nguồn cấp S trong dòng cấp liệu. Việc cho khí axit đi vòng vào lò đốt khí cuối Claus chỉ bằng 2% vì nồng độ H_2S tương đối thấp dẫn đến

nhệt độ thấp trong lò phản ứng Claus, và do đó axit sulfuric sẽ nhanh chóng làm giảm nhiệt độ và yêu cầu bổ sung khí nhiên liệu trong lò phản ứng Claus. Việc sử dụng không khí được làm giàu O_2 trong lò phản ứng Claus sẽ cho phép lưu lượng tái tuần hoàn H_2SO_4 cao hơn.

Ví dụ 6. Tái tuần hoàn H_2SO_4 , cho khí SWS đi vòng vào lò đốt khí cuối Claus và sử dụng không khí được làm giàu O_2

Để tăng công suất của hệ thống Claus, một lựa chọn cải tiến đã biết rõ là lắp đặt các lò đốt đặc biệt mà có thể xử lý không khí được làm giàu với lượng $O_2 > 21\%$ thể tích, chất lượng O_2 phổ biến là 93-99% thể tích.

Trong ví dụ này, không khí được làm giàu với lượng O_2 là 80% thể tích được sử dụng như trong quy trình Claus, trong khi đó không khí trong khí quyển được sử dụng trong quy trình axit sulfuric.

Hiệu quả của không khí được làm giàu là làm giảm đáng kể lưu lượng khí quy trình đi ra khỏi lò phản ứng Claus, chủ yếu là do giảm lượng N_2 liên quan đến lưu lượng O_2 . Ngoài ra, lưu lượng khí quy trình thấp hơn cũng cho phép lò phản ứng Claus vận hành mà không cần bổ sung nhiên liệu, vì ít khí trơ cần được gia nhiệt hơn.

Vì lưu lượng khí quy trình đi ra khỏi lò phản ứng Claus hiện giảm xuống chỉ còn 38% của trường hợp cơ bản, nên nguồn cấp khí cuối Claus vào lò đốt khí cuối Claus cũng giảm đáng kể. Khí quy trình đi ra khỏi lò đốt khí cuối Claus chỉ bằng 56% của trường hợp cơ bản, tương đối cao hơn so với lưu lượng của hệ thống Claus vì lượng lớn khí SWS đi vòng vào hệ thống WSA.

Với thiết kế này, có thể vận hành mà không cần đến khí nhiên liệu trong cả quy trình Claus và quy trình axit sulfuric, ngay cả với lưu lượng tái tuần hoàn cao của H_2SO_4 từ quy trình axit sulfuric.

Các ví dụ 2-6 được tóm tắt trong bảng 2, cho thấy tiềm năng tăng sản lượng lưu huỳnh, giảm mức tiêu thụ khí nhiên liệu và có thể giảm kích thước hệ thống nhờ việc cải tiến hệ thống xử lý Claus được xem xét kỹ với sự kết hợp của quy trình axit sulfuric. Ngoài ra, còn nhận thấy rằng việc tiết kiệm mức tiêu thụ khí nhiên liệu sẽ giảm khi nhiều axit sulfuric được tái tuần hoàn hơn.

Bảng 2

Ví dụ	2	3	4	5	6
Sản lượng lưu huỳnh	100%	107%	107%	107%	107%
Sản lượng H_2SO_4	6%	Không	Không	Không	Không
Lượng tái tuần hoàn H_2SO_4	0%	6%	13%	17%	13%
Nguồn cấp khí axit vào Claus	100%	100%	100%	100%	100%
Nguồn cấp khí SWS vào Claus	100%	100%	33%	0%	19%
Khí quy trình đi ra khỏi lò phản ứng Claus	100%	94%	65%	69%	38%
Khí quy trình đi ra khỏi lò đốt khí cuối Claus	100%	93%	90%	107%	56%
Mức tiêu thụ khí nhiên liệu	100%	92%	16%	41%	0%

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình cải tiến để sửa đổi hệ thống loại bỏ lưu huỳnh bao gồm hệ thống xử lý Claus tạo ra lưu huỳnh nguyên tố, hệ thống xử lý Claus này bao gồm lò phản ứng Claus và một hoặc nhiều trạm chuyển hóa Claus, mỗi trạm chuyển hóa Claus bao gồm lò phản ứng chuyển hóa và phương tiện dùng để ngưng tụ lưu huỳnh nguyên tố, và phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus được tạo kết cấu để nhận khí cuối Claus từ hệ thống xử lý Claus này và được tạo kết cấu để cung cấp khí cuối Claus đã được oxy hóa, quy trình cải tiến này bao gồm các bước:
 - a. cung cấp hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric mà tạo ra axit sulfuric, và
 - b. cung cấp phương tiện dùng để chuyển một lượng hoặc tất cả axit sulfuric được tạo ra trong hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric vào lò phản ứng Claus, đặc trưng ở chỗ số mol lưu huỳnh trong axit sulfuric được chuyển so với số mol lưu huỳnh nguyên tố được lấy ra từ hệ thống xử lý Claus này nằm trong khoảng từ 3% hoặc 5% đến 15%, 20% hoặc 25%.
2. Quy trình cải tiến theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước giới hạn số lượng trạm chuyển hóa Claus ở hai nếu hệ thống xử lý Claus bao gồm nhiều hơn hai trạm chuyển hóa Claus.
3. Quy trình cải tiến theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó bước (a) bao gồm bước cung cấp hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric bao gồm bộ chuyển hóa SO_2 có xúc tác, chứa nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong việc oxy hóa SO_2 thành SO_3 , được tạo kết cấu để nhận khí cuối Claus đã được oxy hóa và được tạo kết cấu để cung cấp khí thải từ bộ chuyển hóa SO_2 và đơn vị axit sulfuric được tạo kết cấu để nhận khí thải từ bộ chuyển hóa SO_2 , tạo ra axit sulfuric đặc bằng cách ngưng tụ SO_3 đã được hydrat hóa hoặc bằng cách hấp thụ SO_3 trong axit sulfuric.
4. Quy trình cải tiến theo điểm 1, 2 hoặc 3, trong đó quy trình này còn bao gồm bước cung cấp phương tiện dùng để lưu trữ tạm thời axit sulfuric được tạo ra trong hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric, có thể tích tương đương với lượng axit sulfuric được tạo ra trong hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric trong từ 4 giờ, 8 giờ hoặc 24 giờ đến 50 giờ hoặc 120 giờ, trong đó phương tiện dùng để lưu trữ axit sulfuric này được tạo kết cấu để nhận axit sulfuric từ hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric và để dẫn

axit sulfuric vào lò phản ứng Claus.

5. Quy trình cải tiến theo điểm 1, 2, 3 hoặc 4, trong đó quy trình này bao gồm bước cung cấp phương tiện dùng để kiểm soát lưu lượng, mà có thể tạo cấu hình được bởi người dùng để cho phép đầu ra từ phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus đi vòng qua hệ thống xử lý khí cuối tạo ra axit sulfuric.
6. Quy trình cải tiến theo điểm 1, 2, 3, 4 hoặc 5, trong đó quy trình này bao gồm bước cung cấp phương tiện dùng để oxy hóa có xúc tác ít nhất một lượng của khí cuối Claus.
7. Quy trình cải tiến theo điểm 6, trong đó phương tiện dùng để oxy hóa có xúc tác được tạo kết cấu để nhận ít nhất một lượng khí cuối Claus và ở dạng kết hợp với một hoặc nhiều trong số chất oxy hóa, khí đã được gia nhiệt, khí quy trình được tái tuần hoàn và bộ trao đổi nhiệt, sao cho nhiệt độ tại đầu vào của phương tiện dùng để oxy hóa có xúc tác này cao hơn 200°C và nhiệt độ tại đầu ra của phương tiện dùng để oxy hóa có xúc tác này thấp hơn 500°C.
8. Quy trình cải tiến theo điểm 1, 2, 3, 4, 5, 6 hoặc 7, trong đó lò phản ứng Claus được trang bị một hoặc nhiều vòi phun đầu vào được tạo kết cấu để phun sương một lượng axit sulfuric đến sự phân bố kích cỡ giọt trong đó 90% khối lượng của các giọt có đường kính nhỏ hơn 500 μm .
9. Quy trình cải tiến theo điểm 8, trong đó vòi phun đầu vào là vòi phun áp lực hoặc vòi phun hai pha.
10. Quy trình cải tiến theo điểm 8 hoặc 9, trong đó vòi phun đầu vào được bố trí ở một khoảng cách nằm phía sau đầu vào khí của lò phản ứng Claus, tương ứng với thời gian lưu khí quy trình là ít nhất 1 giây.
11. Quy trình cải tiến theo điểm 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 hoặc 10, trong đó lò phản ứng Claus được mở rộng thể tích để tăng thời gian lưu của khí quy trình là ít nhất 1 giây.
12. Quy trình cải tiến theo điểm 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 hoặc 11, trong đó lò phản ứng Claus được trang bị phương tiện va chạm, như thành kẻ caro hoặc tầng vật liệu độn.
13. Quy trình cải tiến theo điểm 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 hoặc 12, trong đó lò phản ứng Claus được trang bị phương tiện dùng để tăng cường chảy rối, như thành vectơ, vòng cảm kháng hoặc đầu vào tiếp tuyến với lò phản ứng Claus.
14. Quy trình cải tiến theo điểm 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 hoặc 13, trong đó cơ

chế kiểm soát đối với lượng oxy được dẫn vào lò phản ứng Claus được sửa đổi để phụ thuộc vào sự kết hợp của bước kiểm soát chuyển tiếp nguồn cấp dựa vào lượng và thành phần của nguyên liệu và axit sulfuric và bước kiểm soát phản hồi dựa vào tỷ lệ giữa H_2S và SO_2 trong dòng đầu vào đi vào trạm chuyển hóa Claus cuối cùng hoặc dòng đầu ra từ trạm chuyển hóa Claus cuối cùng.

15. Quy trình cải tiến theo điểm 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 hoặc 14, trong đó đầu ra từ lò phản ứng Claus được dẫn vào bộ chặn SO_3 , để hấp thụ hoặc chuyển hóa SO_3 , tạo ra khí đầu ra từ lò phản ứng Claus gần như không chứa SO_3 .

16. Quy trình cải tiến theo điểm 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 hoặc 15, trong đó axit sulfuric đặc chứa H_2SO_4 với lượng nằm trong khoảng từ 90% khối lượng đến 98% khối lượng hoặc 98,5% khối lượng.

1/5

Fig. 1

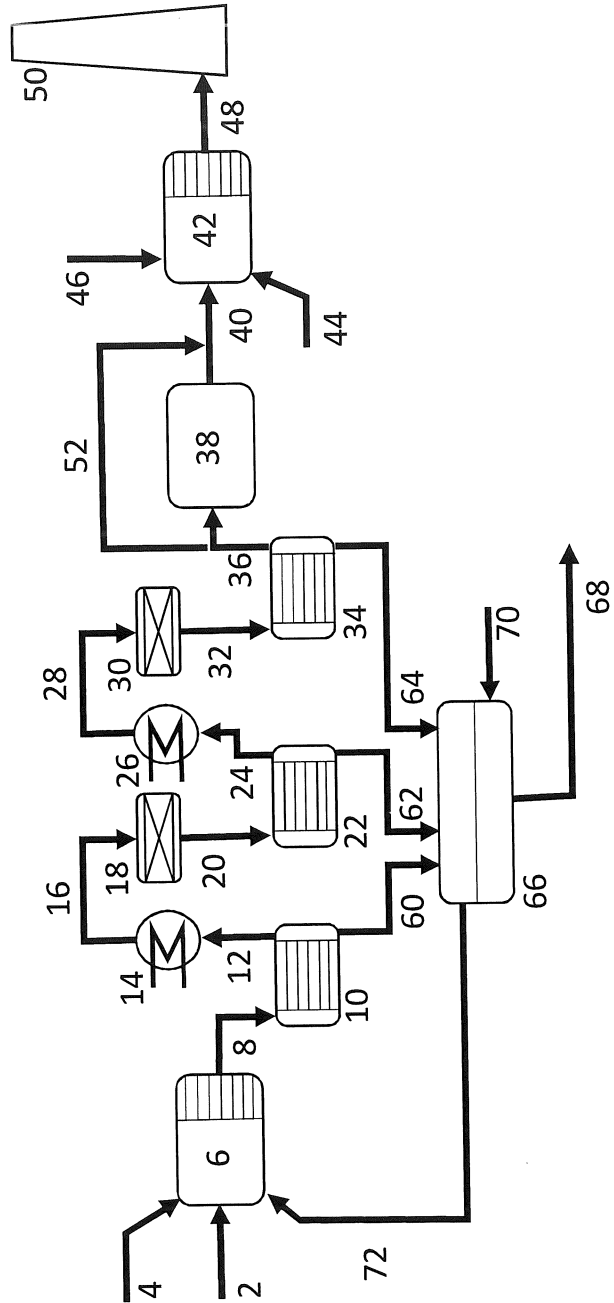


Fig. 2

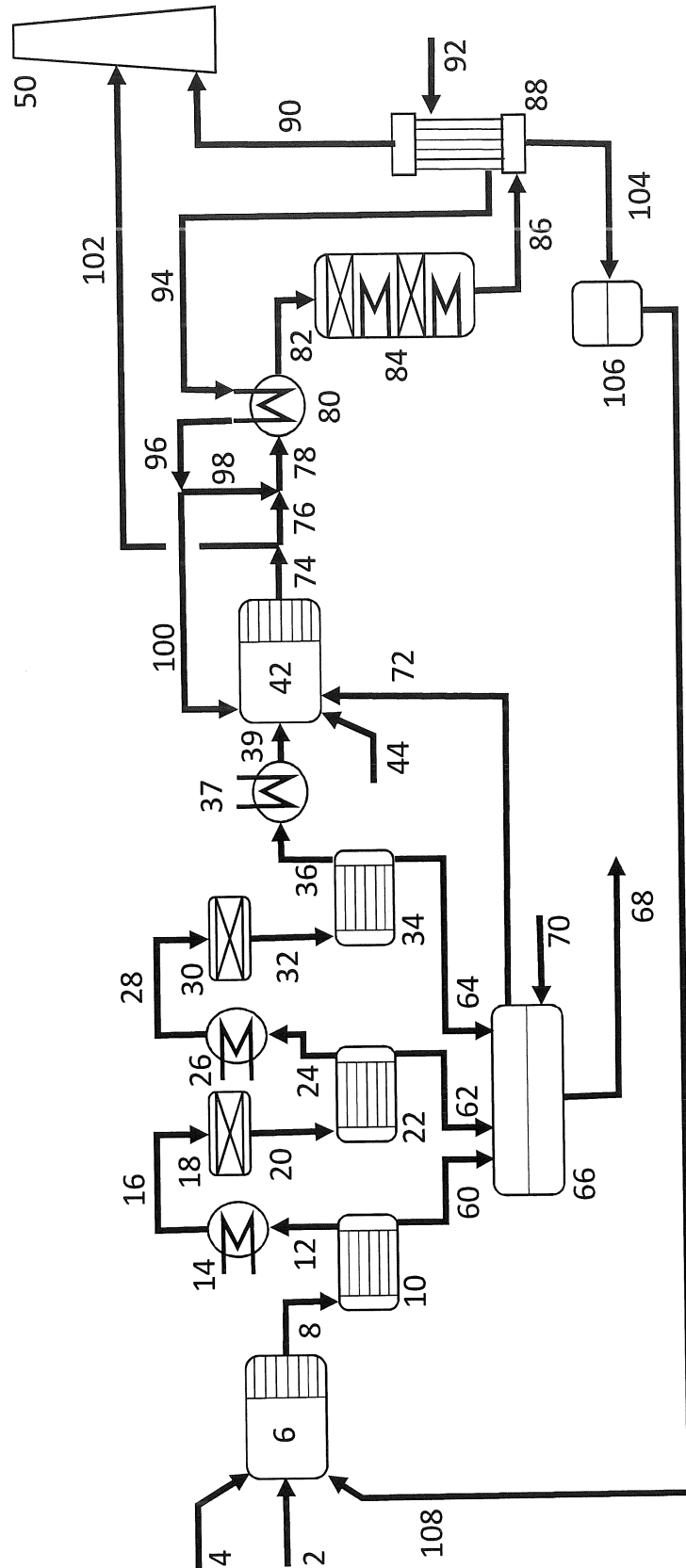




Fig. 4

Fig. 5

