



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(51)^{2020.01} C01B 17/04; B01D 53/86; F23C 6/04; (13) B
C01B 17/76; B01D 53/52



1-0047359

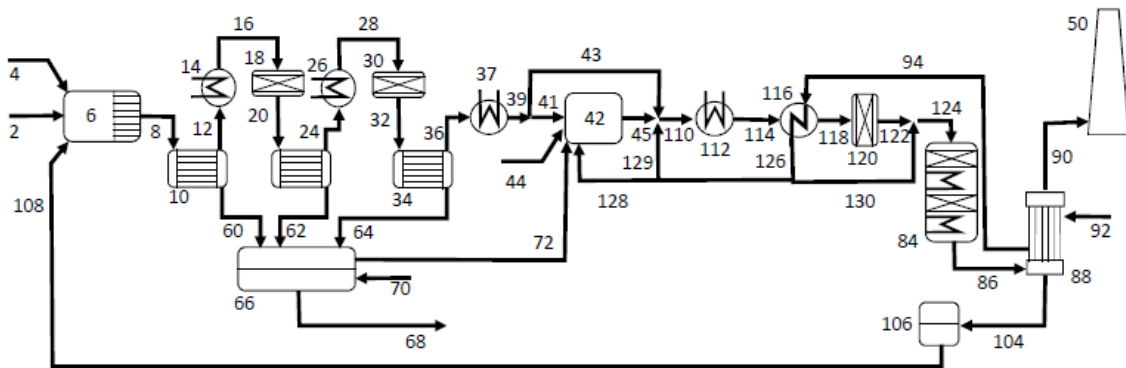
-
- (21) 1-2021-07181 (22) 29/04/2020
(86) PCT/EP2020/061939 29/04/2020 (87) WO2020/225062 12/11/2020
(30) PA 2019 00543 03/05/2019 DK; PA 2019 00655 28/05/2019 DK; PA 2019 00681
04/06/2019 DK; PA 2019 00687 05/06/2019 DK
(45) 25/06/2025 447 (43) 25/05/2022 410A
(73) HALDOR TOPSØE A/S (DK)
Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark
(72) THELLEFSEN, Morten (DK); MØLLERHØJ, Martin (DK); LYKKE, Mads (DK).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)
-

- (54) QUY TRÌNH TẠO RA LƯU HUỖNH NGUYÊN TỐ BẰNG CÁCH KẾT HỢP
QUY TRÌNH CLAUS VÀ QUY TRÌNH AXIT SULFURIC, VỚI OXY HÓA CÓ
XÚC TÁC MỘT PHẦN HOẶC HOÀN TOÀN KHÍ CUỐI CLAUS

(21) 1-2021-07181

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình và hệ thống xử lý để tạo ra lưu huỳnh nguyên tố từ khí nguyên liệu chứa H_2S với lượng nằm trong khoảng từ 15% thể tích đến 100% thể tích và dòng axit sulfuric trong hệ thống Claus và hệ thống axit sulfuric kết hợp, trong đó lượng các chất cháy được, trong khí cuối Claus, được oxy hóa trong điều kiện có mặt của nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong việc oxy hóa lưu huỳnh ở nhiệt độ đầu vào nhỏ hơn $400^{\circ}C$, với lợi ích liên quan là cho phép thiết kế và vận hành hệ thống axit sulfuric khí cuối Claus với việc giảm đáng kể mức tiêu thụ nhiên liệu hỗ trợ và giảm kích thước và chi phí của các bước oxy hóa SO_2 và ngưng tụ axit sulfuric.

Fig. 2



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình chuyển hóa H_2S thành lưu huỳnh nguyên tố và axit sulfuric, tùy ý với tỷ lệ có thể điều chỉnh giữa 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 vitcô. Mong muốn chuyển hóa H_2S trước khi thải vào khí quyển vì H_2S rất độc, có mùi và là thách thức đối với môi trường.

Các quy trình tinh luyện, bên cạnh việc tạo ra khí H_2S với nồng độ cao nổi tiếng, thường cũng có thể tạo ra khí gọi là khí từ đơn vị xử lý nước chua (sour water stripper gas), chứa H_2S , H_2O và NH_3 với lượng gần 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 đơn vị 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 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 tạo ra 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 thường là hệ thống axit sulfuric, điều này đặt ra yêu cầu về việc xử lý axit sulfuric.

Hiện nay, nhận thấy rằng axit sulfuric có thể được hồi lưu vào lò phản ứng Claus, tại đây nó có thể góp phần vào việc tạo ra lưu huỳnh, 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. Ngoài ra, cũng nhận thấy rằng việc tạo kết cấu hệ thống axit sulfuric với quá trình oxy hóa có xúc tác ít nhất một lượng khí cuối Claus có các lợi ích bổ sung về việc tiêu thụ năng

lượng.

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 được gợi ý hồi lưu axit sulfuric vào lò phản ứng Claus phía trước hoặc bước oxy hóa H_2S như được mô tả ở trên. Tuy nhiên, việc hồi lưu axit sulfuric chỉ được coi là việc loại bỏ axit sulfuric, và các hệ quả của việc hồi lưu 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 hồi lưu H_2SO_4 vào lò phản ứng Claus tự nó sẽ không tạo ra quy trình làm việc, mà yêu cầu các sửa đổi quy trình bổ sung.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo sáng chế, quy trình chuyển hóa H_2S thành lưu huỳnh nguyên tố với hiệu suất chuyển hóa và hiệu suất nhiệt gia tăng được đề xuất, trong đó quy trình Claus được kết hợp với quy trình axit sulfuric. Theo quy trình này, axit sulfuric được tạo ra trong quy trình axit sulfuric, mà xử lý khí cuối Claus, được hồi lưu vào lò phản ứng Claus để phân hủy và sản xuất lưu huỳnh nguyên tố.

Đối với mục đích của bản mô tả này, 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 hydrocarbon 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 bản mô tả này, 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 hydrocarbon (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 bản mô tả này, 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 bản mô tả này, phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh sẽ được hiểu là thiết bị xử lý bất kỳ mà nhận các hợp chất lưu huỳnh dạng khử (như H_2S , COS và CS_2) 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. Thuật ngữ lò đốt cũng có thể được sử dụng thay cho thuật ngữ lò thiêu, mà không hàm chứa sự khác biệt nào.

Đối với mục đích của bản mô tả này, chất cháy được sẽ được hiểu là hợp chất lưu huỳnh dạng khử, lưu huỳnh nguyên tố hoặc nhiên liệu, mà có thể được oxy hóa thành H_2O , CO_2 hoặc SO_2 trong ngọn lửa với sự có mặt của oxy dư, bao gồm H_2S , COS , CS_2 , CH_4 , NH_3 , CO và H_2 .

Đối với mục đích của bản mô tả này, phân hệ axit sulfuric được hiểu là phương tiện dùng để chuyển hóa khí quy trình chứa SO_2 thành axit sulfuric. Phân hệ axit sulfuric có thể được thực hiện dưới dạng phân hệ xúc tác oxy hóa SO_2 thành SO_3 , theo sau là đơn vị ngưng tụ tạo ra axit sulfuric bằng cách ngưng tụ SO_3 đã được hydrat hóa, hoặc đơn vị 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 từ SO_2 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 bản mô tả này, hệ thống axit sulfuric được hiểu là phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh được theo sau bởi phân hệ axit sulfuric, nhận các hợp chất lưu huỳnh (như H_2S , SO_2 , COS và CS_2) hoặc lưu huỳnh nguyên tố và chuyển hóa chúng thành axit sulfuric.

Đối với mục đích của bản mô tả này, lò phản ứng Claus có thể được mô tả là có hai vùng; vùng lò phản ứng và vùng bay hơi axit sulfuric. Tên gọi của các vùng này chỉ là cách định danh của các vùng riêng rẽ và không phải là mô tả riêng của phản ứng hóa học xảy ra ở đó.

Đối với mục đích của bản mô tả này, vùng phản ứng đồng nhất có thể được mô tả là không gian hoặc buồng trong đó sự kết hợp của nhiệt độ, nồng độ O_2 và thời gian lưu của khí quy trình đi qua không gian hoặc buồng này cho phép chuyển hóa hơn 80%, một phần hoặc hoàn toàn, của một hoặc nhiều hợp chất có tính phản ứng chứa trong khí quy trình.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện thiết kế hệ thống Claus với hệ thống khí cuối axit sulfuric với quá trình đốt khí cuối Claus và hồi lưu axit vào lò phản ứng Claus.

Fig.2 thể hiện thiết kế hệ thống Claus với hệ thống khí cuối axit sulfuric xúc tác một phần và hồi lưu axit vào lò phản ứng Claus.

Fig.3 thể hiện thiết kế hệ thống Claus với hệ thống khí cuối axit sulfuric xúc tác hoàn toàn và hồi lưu axit vào lò phản ứng Claus.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo một khía cạnh rộng, sáng chế đề cập đến quy trình tạo ra lưu huỳnh nguyên tố từ khí nguyên liệu chứa H_2S với lượng nằm trong khoảng từ 15% thể tích, 20% thể tích, 30% thể tích, 40% thể tích hoặc 50% thể tích đến 99% thể tích hoặc 100% thể tích và dòng axit sulfuric, quy trình này bao gồm các bước:

- a. tạo ra dòng cấp liệu cho lò phản ứng Claus chứa một lượng khí nguyên liệu, một lượng axit sulfuric, một lượng oxy và tùy ý một lượng nhiên liệu, trong đó lượng oxy là dưới tỷ lệ đối với phản ứng Claus,

- b. dẫn dòng cấp liệu cho lò phản ứng Claus này vào lò phản ứng vận hành ở nhiệt độ cao, cụ thể là lớn hơn 900°C , tạo ra khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa Claus,
- c. làm nguội khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa Claus này để tạo ra khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa Claus đã được làm nguội và tùy ý lấy lưu huỳnh nguyên tố ra khỏi khí này,
- d. dẫn khí cấp liệu cho đơn vị 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 tùy ý nhiên liệu đóng vai trò làm khí nguyên liệu vào phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh, tạo ra khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa SO_2 ,
- g. dẫn khí cấp liệu cho đơn vị 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 ,
- h. 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, và
- i. hồi lưu ít nhất một phần axit sulfuric được tạo ra vào lò phản ứng Claus,

đặc trưng ở chỗ, lượng các chất cháy được, trong khí cuối Claus, được oxy hóa trong điều kiện có mặt của nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong việc oxy hóa lưu huỳnh ở nhiệt độ đầu vào nhỏ hơn 400°C , với lợi ích liên quan là cho phép thiết kế và vận hành hệ thống axit sulfuric khí cuối Claus với việc giảm đáng kể mức tiêu thụ nhiên liệu hỗ trợ và giảm kích thước và chi phí của các bước oxy hóa SO_2 và ngưng tụ axit sulfuric.

Theo phương án khác, nồng độ của axit sulfuric đặc là chứa H_2SO_4 với lượng là ít nhất 80% khối lượng hoặc 90% khối lượng, với lợi ích liên quan là axit sulfuric đặc như vậy tạo ra O_2 cho phản ứng Claus, đồng thời tránh được sự bay hơi quá mức của nước do sử dụng axit sulfuric ít đặc hơn.

Theo phương án khác, lượng lưu huỳnh trong dòng axit sulfuric đặc lớn hơn 1%,

3% hoặc 5% và nhỏ hơn 17%, 21% hoặc 25% tổng lượng lưu huỳnh nguyên tố được lấy ra từ quy trình, với lợi ích liên quan là lượng axit sulfuric đặc như vậy tạo ra O_2 cho phản ứng Claus, đồng thời tránh được yêu cầu nhiệt quá cao để làm bay hơi axit sulfuric.

Theo phương án khác, một lượng khí cuối Claus, cụ thể là nhỏ hơn 40% hoặc 50%, được dẫn vào lò đốt, tạo ra khí cuối Claus đã được đốt, được kết hợp với một lượng khí cuối Claus khác, làm phần còn lại của khí cuối Claus, với lợi ích liên quan là tạo ra sự oxy hóa nhiệt khí cuối Claus ổn định hơn, lò đốt để sử dụng nếu phân hệ axit sulfuric không thể vận hành được và lượng nhiên liệu hỗ trợ bị giảm đáng kể.

Theo phương án khác, khí cuối Claus đã được đốt cháy và lượng khí cuối Claus khác đã được kết hợp trong điều kiện có mặt của O_2 với nồng độ ít nhất là 2% thể tích được dẫn vào vùng phản ứng đồng nhất có nhiệt độ lớn hơn $400^{\circ}C$ và thời gian lưu ít nhất là 0,5 giây được tạo ra, với lợi ích liên quan là tạo ra sự oxy hóa lượng khí cuối Claus có hiệu quả về năng lượng ở nhiệt độ vừa phải, và do đó giảm thể tích cần thiết của nguyên liệu có hoạt tính xúc tác và tăng nhiệt độ trong lò phản ứng chứa nguyên liệu có hoạt tính xúc tác này.

Theo phương án khác, bộ phận tăng cường chảy rối được lắp đặt trong vùng phản ứng đồng nhất, với lợi ích liên quan là làm tăng sự chuyển trong vùng phản ứng đồng nhất này.

Theo phương án khác, bộ trao đổi nhiệt tạo hơi nước được trang bị tại đầu ra của vùng phản ứng đồng nhất, với lợi ích liên quan là tạo ra hiệu suất nhiệt cao của quy trình tổng thể và nhiệt độ khí quy trình ổn định cho phân hệ axit sulfuric nằm phía sau.

Theo phương án khác, lượng khí cuối Claus được dẫn vào lò đốt được kiểm soát sao cho sự tăng nhiệt độ từ quá trình oxy hóa các chất cháy được còn lại trong khí cuối Claus trong phần xúc tác của phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh được giữ nhỏ hơn $100^{\circ}C$, $150^{\circ}C$ hoặc $200^{\circ}C$, với lợi ích liên quan là đảm bảo sự vận hành hiệu quả và lâu dài của chất xúc tác.

Theo phương án khác, không có khí cuối Claus nào được dẫn vào phương tiện dùng để oxy hóa không xúc tác, với lợi ích liên quan là tránh được việc vận hành lò đốt khí cuối Claus, và do đó tránh được yêu cầu gia nhiệt khí cuối Claus quá mức trước khi oxy hóa trong lò đốt, ví dụ, bằng cách bổ sung nhiên liệu hỗ trợ mà sẽ làm tăng chi phí vận hành cũng như làm tăng chi phí thiết bị do lưu lượng cao hơn.

Theo phương án khác, một lượng nhiên liệu và chất oxy hóa được dẫn vào lò đốt, trong đó quy trình này có thể được tạo kết cấu lại trong quá trình vận hành để dẫn tất cả khí cuối Claus vào lò đốt, với lợi ích liên quan là cho phép tiếp tục vận hành trong trường hợp bị buộc dừng hoạt động của phân hệ axit sulfuric trong hệ thống xử lý khí cuối Claus.

Theo phương án khác, sự tăng nhiệt độ trong lò phản ứng oxy hóa khí cuối Claus có xúc tác được giữ nhỏ hơn 150-200°C bằng cách pha loãng khí cấp liệu vào lò phản ứng oxy hóa khí cuối Claus có xúc tác với một lượng khí cuối Claus đã được oxy hóa và hồi lưu và/hoặc một lượng chất oxy hóa, với lợi ích liên quan là đảm bảo sự vận hành hiệu quả và lâu dài của chất xúc tác.

Theo phương án khác, một hoặc cả hai lò phản ứng oxy hóa khí cuối Claus có xúc tác là lò phản ứng được làm nguội bên trong, với lợi ích liên quan là đơn giản hóa cơ chế kiểm soát, đặc biệt là đối với nguyên liệu có tính biến đổi cao.

Theo phương án khác, chất oxy hóa và thể tích khí quy trình tùy ý được bổ sung vào khí cuối Claus theo tỷ lệ để giữ hỗn hợp gồm khí cuối Claus, thể tích khí quy trình tùy ý và chất oxy hóa nhỏ hơn giới hạn cháy dưới (LFL) của hỗn hợp, với lợi ích liên quan là sự vận hành an toàn với hiệu suất cao.

Theo phương án khác, chất oxy hóa được bổ sung vào khí cuối Claus trong hai hoặc nhiều trạm theo tỷ lệ để giữ hỗn hợp gồm khí cuối Claus, thể tích khí quy trình tùy ý và chất oxy hóa nhỏ hơn nồng độ oxy giới hạn (LOC) của hỗn hợp, với lợi ích liên quan là sự vận hành an toàn với hiệu suất cao.

Khía cạnh khác đề cập đến hệ thống xử lý bao gồm lò phản ứng Claus, lò hơi nhiệt thải Claus, phân hệ chuyển hóa Claus, phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh và phân hệ axit sulfuric, trong đó lò phản ứng Claus có đầu vào nguyên liệu, đầu vào axit sulfuric và đầu ra, lò hơi nhiệt thải Claus có đầu vào khí, đầu ra khí và đầu ra lưu huỳnh nguyên tố, phân hệ chuyển hóa Claus có đầu vào khí, đầu ra khí và đầu ra lưu huỳnh nguyên tố, phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh chứa nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong việc oxy hóa lưu huỳnh và có đầu vào và đầu ra và phân hệ axit sulfuric có đầu vào khí, đầu ra khí và đầu ra axit sulfuric, và trong đó đầu vào nguyên liệu của lò phản ứng được tạo kết cấu để nhận khí nguyên liệu và chất oxy hóa, trong đó đầu ra của lò phản ứng Claus được tạo kết cấu để nối thông chất lưu với đầu vào khí của lò hơi nhiệt

thải Claus, trong đó đầu ra khí của lò hơi nhiệt thải Claus được tạo kết cấu để nối thông chất lưu với đầu vào khí của phân hệ chuyển hóa Claus và trong đó đầu vào của phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh được tạo kết cấu để kết nối chất lưu với đầu ra khí của phân hệ chuyển hóa Claus và trong đó đầu ra của phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh được tạo kết cấu để kết nối chất lưu với đầu vào khí của phân hệ axit sulfuric, đặc trưng ở chỗ, đầu ra axit sulfuric của phân hệ axit sulfuric kết nối chất lưu với đầu vào axit sulfuric của lò phản ứng Claus, với lợi ích liên quan là cho phép thiết kế và vận hành hệ thống axit sulfuric khí cuối Claus với việc giảm đáng kể mức tiêu thụ nhiên liệu hỗ trợ và giảm kích thước và chi phí cho các bước oxy hóa SO_2 và ngưng tụ axit sulfuric; và hệ thống xử lý như vậy có hiệu suất nhiệt cao và mức tiêu thụ nhiên liệu hỗ trợ thấp, nhờ việc oxy hóa có xúc tác khí cuối Claus ở nhiệt độ thấp.

Theo phương án khác, lò phản ứng Claus được chia ra thành vùng lò phản ứng Claus và vùng bay hơi axit sulfuric, trong đó một lượng khí nguyên liệu, một lượng O_2 và tùy ý một lượng nhiên liệu được dẫn vào vùng lò phản ứng Claus, tạo ra khí thải từ vùng lò phản ứng Claus và khí thải từ vùng lò phản ứng Claus này và một lượng axit sulfuric được dẫn vào vùng bay hơi axit sulfuric, với lợi ích liên quan là quy trình bao gồm bước bơm axit sulfuric vào vùng bay hơi axit sulfuric riêng biệt cho phép đốt khí nguyên liệu, bao gồm tạp chất, ở nhiệt độ cao mà không cần làm nguội từ sự bay hơi và phân hủy của axit sulfuric và tạo ra hệ thống Claus và khí cuối Claus kết hợp có hiệu quả về năng lượng.

Theo phương án khác, nhiệt độ ở đầu ra của vùng lò phản ứng nằm trong khoảng từ 50°C đến 500°C , tốt hơn là từ 50°C đến 200°C , cao hơn so với nhiệt độ tại đầu ra của vùng bay hơi axit sulfuric, với lợi ích liên quan là tạo ra năng lượng làm nguội hiệu quả mà ít cần đến thiết bị trao đổi nhiệt.

Theo phương án khác, khí nguyên liệu được tách ra thành nguyên liệu cho vùng lò phản ứng được dẫn vào vùng lò phản ứng và nguyên liệu cho vùng bay hơi axit sulfuric được dẫn vào vùng bay hơi axit sulfuric, với lợi ích liên quan là cho phép kiểm soát độc lập nhiệt độ của vùng lò phản ứng và vùng bay hơi axit sulfuric.

Theo phương án khác, tỷ lệ giữa nguyên liệu cho vùng lò phản ứng nêu trên và nguyên liệu cho vùng bay hơi axit sulfuric được kiểm soát để tối đa hóa sự phá hủy nhiệt đối với tạp chất có mặt trong vùng lò phản ứng, thường là bằng cách tối đa hóa nhiệt độ

trong vùng lò phản ứng.

Theo phương án khác, thời gian lưu khí quy trình trung bình trong lò phản ứng Claus nhỏ hơn 5 giây, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 2 giây, với lợi ích liên quan là lò phản ứng như vậy có kích thước thích hợp, trong khi vẫn cho phép đủ thời gian để làm bay hơi axit sulfuric cũng như chuyển hóa hóa học một phần cần thiết H_2S thành SO_2 và phá hủy các tạp chất.

Theo phương án khác, vùng lò phản ứng và/hoặc vùng bay hơi axit sulfuric bao gồm bộ phận tăng cường chảy rối, với lợi ích liên quan là thu hẹp sự phân bố thời gian lưu trong vùng lò phản ứng và vùng bay hơi axit sulfuric.

Theo phương án khác, vùng bay hơi axit sulfuric bao gồm phương tiện va chạm, như thành va chạm hoặc buồng đóng kín bằng vật liệu trơ, với lợi ích liên quan là phá hủy các giọt nhò va chạm, để đảm bảo không có H_2SO_4 lỏng trong khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa Claus.

Trong một quy trình thay thế, các bước d và e được tiến hành theo tuần tự 2-5 lần, với lợi ích liên quan là cho phép hiệu suất chuyển hóa cao hơn trong quy trình này.

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 tạo ra 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 mbar g đến 700 mbar g, 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, cả do nhiệt độ thấp và do sản phẩm phản ứng được loại bỏ, tạo ra các điều kiện thậm chí là tốt hơn để có hiệu suất chuyển hóa cao.

Theo phương án khác, nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong việc chuyển hóa

SO₂ thành SO₃ bao gồm vanadi, với lợi ích liên quan là nguyên liệu như vậy tạo ra quy trình tạo ra axit sulfuric hiệu quả.

Theo phương án khác, bước (g) 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 hồi lưu lớn hơn 1%, 3% hoặc 5% và nhỏ hơn 17%, 21% hoặc 25% tổng lượng lưu huỳnh nguyên tố được lấy ra từ quy trình. Lượng hồi lưu cao hơn giới hạn dưới có lợi ích là mang lại hiệu quả làm giảm thể tích khí quy trình, trong khi lượng hồi lưu nhỏ hơn giới hạn trên tránh được tình huống phải bổ sung thêm nhiên liệu vào vùng lò phản ứng, dẫn đến việc tăng thêm thể tích quy trình và chi phí vận hành.

Theo phương án khác, axit sulfuric trong dòng axit sulfuric hồi lưu được phun sương vào vùng bay hơi axit sulfuric trong vòi phun hai pha bằng cách sử dụng vòi phun khí nén hoặc vòi phun áp lực, và trong đó thời gian lưu trong vùng bay hơi axit sulfuric 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, thời gian lưu trong vùng lò phản ứng Claus là ít nhất 0,5 giây hoặc 1 giây, với lợi ích liên quan là cho phép phá hủy tạp chất như các hydrocarbon hoặc NH₃ ở nhiệt độ cao và đảm bảo sự vận hành không có vấn đề của các lò phản ứng Claus có xúc tác và các đơn vị ngưng tụ lưu huỳnh nằm phía sau.

Theo phương án khác, tỷ lệ mol H₂S:O₂ của các thành phần được dẫn vào vùng lò phản ứng 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 lượng 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, 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 loại bỏ 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 phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh 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 oxy hóa các hợp chất lưu huỳnh thành SO_2 và sau đó oxy hóa SO_2 thành SO_3 .

Theo phương án khác, phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh là tổ hợp của oxy hóa nhiệt và xúc tác, với lợi ích liên quan là việc oxy hóa khí cuối Claus với mức tiêu thụ nhiên liệu hỗ trợ và lưu lượng khí cuối Claus đã được oxy hóa giảm đáng kể, đồng thời chắc chắn đối với các thay đổi về nồng độ của các chất cháy được trong khí cuối Claus.

Theo phương án khác, ít nhất một trong số các nguyên liệu có hoạt tính xúc tác để oxy hóa SO_2 thành SO_3 hoặc H_2S 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 kết hợp quy trình Claus và 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 H_2S phải được chuyển hóa thành SO_2 .



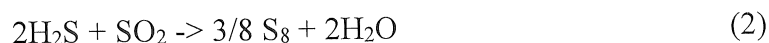
Tỷ lệ theo tỷ lệ giữa H_2S và SO_2 được kiểm soát bằng cách kiểm soát lượng

oxy trong vùng lò phản ứng. Oxy thường được tạo ra 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 vùng lò phản ứng cũng phải tính đến cả lượng của NH₃, CO, H₂ và các hydrocacbon trong các dòng cấp liệu.

Nếu nhiệt độ đốt trong vùng lò phản ứng nhỏ hơn 1100°C, thì sự chuyển hóa của, ví dụ, NH₃ có thể là không hoàn toàn. Hệ quả của điều này là khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa Claus có khả năng tạo ra muối amoni, như (NH₄)₂SO₄ và (NH₄)₂S₂O₃, mà có thể làm tắc đơn vị ngưng tụ Claus.

Khí cấp liệu cho đơn vị 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, 2-4 đơn vị 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 đơn vị chuyển hóa xúc tác vẫn là dạng khí, sao cho nó chỉ được ngưng tụ ở vị trí quy trình mong muốn. 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 ngưng tụ ra, ví dụ, bằng cách làm dao động nhiệt độ và sục lưu huỳnh nguyên tố bằng khí trơ.

Ngay cả với 3-4 đơn vị chuyển hóa/đơn vị ngưng tụ/đơn vị gia nhiệt lại Claus nối tiếp, cũng không thể đạt được mức thu hồi lưu huỳnh lớn hơn ~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 mối quan hệ này.

Các quy trình axit sulfuric oxy hóa H_2S thành SO_2 , 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 370 đến 630°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 hồi nước 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.

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:



Cả ba phản ứng này đều tỏa nhiệt và giải phóng năng lượng nhiều hơn gấp 3-4 lần so với các phản ứng Claus (1) và (2).

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

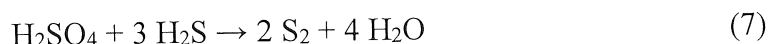


Quy trình axit sulfuric ướt với vai trò làm giải pháp khí cuối Claus thông thường tạo ra một giải pháp đáp ứng các quy định về môi trường với cả vốn và chi phí vận hành thấp hơn so với các giải pháp thay thế. Nhược điểm duy nhất của quy trình axit sulfuric ướt cho đến nay là sản phẩm axit sulfuric mà không phải luôn luôn được mong muốn.

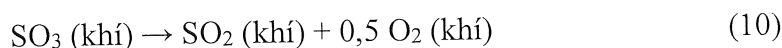
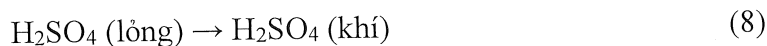
Hiện nay, nhận thấy rằng việc kết hợp quy trình Claus và quy trình axit sulfuric cũng có thể được tiến hành bằng cách hồi lưu tất cả hoặc gần như tất cả axit sulfuric được tạo ra vào lò phản ứng Claus. Với sáng chế mới này, quy trình Claus/axit sulfuric ướt kết hợp loại bỏ được nhược điểm của sản phẩm axit sulfuric bất tiện, và đồng thời làm giảm kích thước hệ thống của cả quy trình Claus và quy trình axit sulfuric ướt và cải thiện hiệu suất nhiệt của quy trình kết hợp này.

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 tạo ra 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 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 đơn vị 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.

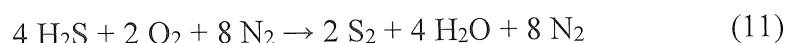
Để loại bỏ nguy cơ SO_3 chưa chuyển hóa bất kỳ từ vùng bay hơi axit sulfuric gây ra các vấn đề về vận hành ở đơn vị chuyển hóa Claus và đơn vị ngưng tụ lưu huỳnh nguyên tố, tốt hơn là lò phản ứng có xúc tác có thể được lắp đặt giữa đầu ra của lò hơi nhiệt thải và đơn vị ngưng tụ lưu huỳnh thứ nhất hoặc 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 vùng bay hơi axit sulfuric, 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

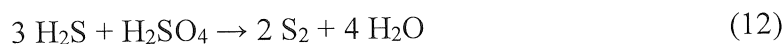
hệ thống axit sulfuric, nhưng trong đó sản phẩm duy nhất là lưu huỳnh nguyên tố mà có thể xử lý và vận chuyển đơn giản.

Ngoài ra, bằng cách hồi lưu 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.

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.

Với việc đưa axit sulfuric vào, thiết kế và hoạt động phù hợp của lò đốt và phản ứng Claus sẽ trở nên quan trọng hơn vì hiệu ứng tổng thể của việc bơm axit sulfuric vào lò phản ứng Claus là sự giảm nhiệt độ, giá trị chính xác phụ thuộc vào trị số tỏa nhiệt của khí cấp liệu và lượng tương ứng của axit sulfuric được dẫn vào lò phản ứng. Xét đến khoảng 5% tổng sản lượng lưu huỳnh được tạo ra ở dạng axit sulfuric, mức giảm

hiệu suất tổng thể trong lò phản ứng Claus thường là 50-100°C.

Thiết kế đơn giản nhất là tạo kết cấu lò đốt Claus để tiếp nhận tất cả các nguồn cấp và điều chỉnh nhiệt độ trong lò phản ứng Claus bằng cách bổ sung khí nhiên liệu và/hoặc sử dụng, ví dụ, biện pháp gia nhiệt sơ bộ cho khí cấp liệu và làm giàu O₂.

Tuy nhiên, trong một số trường hợp, điều này có thể làm tăng đáng kể mức tiêu thụ khí nhiên liệu, lưu lượng không khí đốt và tổng lưu lượng khí quy trình đến mức hệ thống Claus và hệ thống khí cuối Claus sẽ trở nên quá lớn, dẫn đến một giải pháp không cạnh tranh. Ngoài ra, mức tiêu thụ nhiên liệu tăng cũng làm tăng chi phí vận hành.

Nhận thấy rằng việc thiết lập nhiệt độ cao trong vùng lò phản ứng với tỷ lệ O₂ thấp hơn so với phản ứng Claus, và việc dẫn axit sulfuric vào vùng bay hơi axit sulfuric nằm phía sau, mà làm nguội khí quy trình nhờ các phản ứng thu nhiệt liên quan đến sự bay hơi, khử hydrat và phân ly của axit sulfuric, sẽ tạo ra nhiệt độ cần thiết để phá hủy hydrocarbon và NH₃ trong khi vẫn giữ được các lợi ích của đặc tính làm giàu O₂ của axit sulfuric. Điều này đạt được bằng cách nhận ra rằng miễn là các hydrocarbon và NH₃ bị phá hủy trong vùng lò phản ứng nhiệt độ cao, vùng bay hơi axit sulfuric được bơm axit sulfuric không yêu cầu nhiệt độ cao như cả hai phản ứng liên quan đến H₂SO₄ (7-10) và các phản ứng liên quan đến H₂S trực tiếp (1-2) sẽ diễn ra ở các nhiệt độ thấp hơn này. Nhiệt độ thấp hơn sẽ dẫn đến hiệu suất chuyển hóa cân bằng thấp hơn của H₂S và SO₂ thành lưu huỳnh nguyên tố, tuy nhiên các đơn vị chuyển hóa có xúc tác nằm phía sau có thể bù cho năng suất thấp hơn đôi chút của lưu huỳnh nguyên tố trong lò phản ứng.

Tác dụng làm giàu O₂ và làm nguội khí quy trình của việc bơm axit sulfuric dẫn đến cả lưu lượng khí quy trình nhỏ hơn và nhiệt độ khí quy trình thấp hơn vào lò hơi nhiệt thải, và do đó có thể sử dụng lò hơi nhiệt thải nhỏ hơn và rẻ hơn.

Theo một phương án, lò phản ứng Claus được tạo kết cấu sao cho vùng lò phản ứng nhiệt độ cao bao gồm lò đốt Claus nhận lượng đầy đủ của không khí đốt, khí cấp liệu chứa NH₃ và ít nhất một phần khí chua, và vùng bay hơi axit sulfuric được tạo kết cấu để nhận lượng đầy đủ của axit sulfuric và tùy ý một phần của khí chua. Điều này sẽ cho phép phá hủy NH₃ mà không cần đốt khí nhiên liệu đồng thời vì tác dụng làm giảm nhiệt độ của việc bơm axit sulfuric bị trì hoãn cho đến khi NH₃ bị phá hủy.

Lò phản ứng Claus được tạo kết cấu để nhận khí nguyên liệu, chất oxy hóa, nhiên

liệu tùy ý và axit sulfuric trong một vùng, làm giảm chiều dài của buồng lò phản ứng. Thiết kế này sẽ thích hợp đối với khí nguyên liệu có trị số gia nhiệt đủ cao, sao cho nhiệt độ lò phản ứng đủ cao để phá hủy tạp chất ngay cả khi có tính đến sự giảm nhiệt độ do sự bay hơi và phân ly của axit sulfuric. Đây cũng là thiết kế được ưu tiên khi lưu lượng axit sulfuric là thấp và không làm giảm đáng kể nhiệt độ lò phản ứng.

Vùng lò phản ứng vận hành trong điều kiện rất giàu nhiên liệu, tức là, lượng O_2 cấp vào thấp hơn so với mức cần thiết để chuyển hóa hoàn toàn tất cả các chất đốt được thành CO_2 , SO_2 và H_2O . Đây là thực tiễn bình thường đối với lò phản ứng Claus vì thường chỉ khoảng 1/3 lượng H_2S được cho phản ứng với O_2 . Tuy nhiên, với việc bơm axit sulfuric vào vùng bay hơi axit sulfuric, vùng lò phản ứng vận hành với lượng O_2 cấp vào thậm chí thấp hơn vì một lượng O_2 đáng kể được tạo ra thông qua H_2SO_4 và ở mức thấp hơn thông qua môi trường phun sương trong vùng bay hơi axit sulfuric. Nhiệt được tạo ra trong vùng lò phản ứng liên quan trực tiếp đến lượng O_2 cấp vào và nhiệt độ của khí quy trình liên quan trực tiếp đến nhiệt được tạo ra và tổng lượng khí quy trình trong vùng lò phản ứng. Để làm tăng nhiệt độ trong vùng lò phản ứng, có thể làm giảm tổng lượng khí quy trình bằng cách cho một phần khí chưa đi vòng vào vùng bay hơi axit sulfuric. Lượng khí chưa có thể được cho đi vòng phụ thuộc vào một số yếu tố, như trị số gia nhiệt của dòng đầu vào, mức độ gia nhiệt sơ bộ của dòng cấp liệu, nhiệt độ yêu cầu của vùng lò phản ứng, sự xuất hiện của tạp chất trong khí chưa và nhiệt độ của vùng bay hơi axit sulfuric.

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 đơn vị xử lý nước chua (SWS)), 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 vùng bay hơi axit sulfuric, nơi axit sulfuric, môi trường phun sương bất kỳ và khí chua còn lại được bơm vào. Theo thiết đặt này, nhiệt độ trong vùng bay hơi axit sulfuric sẽ ít quan trọng vì khí chua chứa nồng độ tạp chất (như các hydrocacbon) thấp, nếu không thì sẽ yêu cầu nhiệt độ nhất định để phá hủy hoàn toàn.

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 $1000\text{-}1050^\circ\text{C}$ 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 chua vào vùng lò phản ứng.

Cả vùng lò phản ứng và vùng bay hơi axit sulfuric đều có thể có lắp đặt bộ phận tăng cường chảy rối, sao cho việc trộn hiệu quả khí quy trình từ vùng lò phản ứng và axit sulfuric và tùy ý một phần của khí chua được hoàn thành nhanh nhất có thể. Bộ phận tăng cường chảy rối có thể, ví dụ, là vòng cảm kháng, thành vectơ, đầu vào tiếp tuyến v.v., mà tạo ra sự phân bố thời gian lưu hẹp hơn cho khí quy trình, tăng cường sự trộn lẫn, làm tăng sự bay hơi của các giọt axit sulfuric và làm giảm khả năng giọt trải qua thời gian lưu ngắn hơn nhiều so với thời gian lưu trung bình.

Vùng bay hơi axit sulfuric cũng có thể được trang bị phương tiện va chạm, mà có thể làm giảm lượng các giọt lớn, mà, do quán tính cao của chúng, sẽ không thể đi theo các đường dòng khí mà được chuyển hướng đến gần vật cản trong phương tiện va chạm. Thay vào đó, các giọt lớn sẽ tiếp tục đi tiếp và va chạm với vật cản và bay hơi từ bề mặt vật cản. Kết quả là làm giảm nguy cơ mang theo SO_3 chưa phản ứng vào quy trình nằm phía sau lò hơi nhiệt thải của lò phản ứng Claus, nhờ đó tránh làm ngưng tụ axit sulfuric trong đơn vị ngưng tụ lưu huỳnh và/hoặc làm bất hoạt chất xúc tác do sulfat hóa trong đơn vị chuyển hóa Claus có xúc tác. Phương tiện va chạm như vậy có thể là thành kẻ caro, thành vấp, thành vectơ, thành mê cung và buồng làm bằng vật liệu đóng kín (trơ).

Quy trình kết hợp theo sáng chế cũng có thể hưởng lợi từ việc sử dụng không khí được làm giàu oxy hoặc oxy gần như tinh khiết trong vùng lò phản ứng. 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 hồi lưu 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.

Phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh trong hệ thống khí cuối Claus thường có thể là lò đốt được vận hành với nguồn O_2 là 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 này 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. Các bố trí như vậy sẽ làm giảm mức tiêu thụ nhiên liệu hỗ trợ, khiến cho hệ thống axit sulfuric khí cuối có hiệu quả hơn về nhiệt. Một hạn chế có thể có là axit sulfuric bổ sung được tạo ra không thể được dẫn vào lò phản ứng Claus mà không cần đến nhiên liệu hỗ trợ trong lò phản ứng Claus để tạo ra năng lượng cho sự bay hơi và phân ly của axit sulfuric. Với lò phản ứng hai vùng trong đó axit sulfuric được bơm vào vùng bay hơi axit sulfuric, công suất bơm axit sulfuric tăng đáng kể so với lò phản ứng Claus một vùng.

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.

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. Nếu không có sẵn nhiên liệu hỗ trợ hoặc không thể xử lý hoặc xuất sản lượng axit sulfuric gia tăng trong lò phản ứng Claus, thì giải pháp xúc tác để oxy hóa khí cuối Claus sẽ là một giải pháp thay thế.

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 tạo ra 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 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 hồi lưu lượng axit sulfuric quá cao, thì có thể cần phải thêm nhiên liệu bổ sung để tạo ra 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 4 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.

Theo phương án khác, axit sulfuric được tạo ra trong hệ thống axit sulfuric khí cuối Claus được tiếp tục cô trong đơn vị cô axit trước khi được hồi lưu 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 tiết kiệm trong vùng bay hơi axit sulfuric. Lợi ích của phương án 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.

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 $\text{H}_2\text{S} > 50\%$ 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 ghép giữa quy trình Claus và 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 loãng của H_2S , SO_2 và các hợp chất lưu huỳnh khác, bao gồm khí ống khói 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.

Phương tiện dùng để oxy hóa lưu huỳnh trong khí cuối Claus phổ biến là lò đốt nhiệt, mà xử lý toàn bộ lưu lượng khí cuối Claus. 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 . Để đảm bảo oxy hóa hoàn toàn CO và H_2 , nhiệt độ lò đốt thường là $850-1000^\circ C$. 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 hydrocarbon (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 đơn vị xử lý nước chua, cũng chứa NH_3 . Việc sử dụng khí từ đơn vị 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 đơn vị chuyển hóa SO_2 . NH_3 cho phản ứng SCR có thể được tạo ra từ nguồn bên ngoài hoặc nó có thể được lấy từ khí từ đơn vị 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.

Khí thải từ lò đốt khí cuối Claus được làm nguội trong một hoặc hai bước để đạt được nhiệt độ là 370-450°C, là nhiệt độ đầu vào điển hình cho đơn vị chuyển hóa SO₂, trong đó SO₂ được chuyển hóa có xúc tác thành SO₃ bằng phản ứng với O₂ trong điều kiện có mặt của nguyên liệu có hoạt tính xúc tác bao gồm vanadi oxit.

Ở phía trước đơn vị chuyển hóa SO₂, có thể cần phải bổ sung O₂ ở dạng không khí trong khí quyển – lò đốt thường được thiết kế để vận hành với dư lượng O₂ thấp trong khí thải và có thể không khả thi nếu bổ sung thêm không khí vào lò đốt để làm tăng nồng độ O₂ vì nó làm tăng mức tiêu thụ nhiên liệu.

Trong đơn vị chuyển hóa SO₂, 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 SO₂ là dạng gốc vanadi. Hiệu suất chuyển hóa SO₂ trong đơn vị chuyển hóa SO₂ thường cao hơn 99%, đảm bảo loại bỏ hơn 99,9% tổng lưu huỳnh ra khỏi khí cấp liệu.

Khí thải từ đơn vị chuyển hóa SO₂ được làm nguội và được dẫn vào đơn vị ngưng tụ axit sulfuric, trong đó khí này được làm nguội tiếp, SO₃ phản ứng với H₂O để tạo ra H₂SO₄ 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 đơn vị ngưng tụ, được làm nguội theo vòng hồi lưu và được bơm vào bể chứa. Từ đó, nó có thể được chuyển 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 đơn vị ngưng tụ axit sulfuric gần như không chứa axit sulfuric và có thể được dẫn vào ống khói hoặc các đơn vị để tiếp tục khử sương axit sulfuric và/hoặc SO₂.

Môi trường làm nguội trong đơn vị 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 đơn vị 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 đơn vị chuyển hóa SO_2 để tạo ra O_2 cho quá trình oxy hóa SO_2 thành SO_3 .

Với lò đốt vận hành ở $850\text{-}1000^\circ\text{C}$, một lượng năng lượng đáng kể phải được tạo ra cho quy trình. Nhiên liệu hỗ trợ là nguồn năng lượng điển hình, tuy nhiên, quá trình đốt nhiên liệu hỗ trợ yêu cầu phải bổ sung O_2 (ở dạng không khí) với hệ quả là làm tăng lưu lượng khí quy trình đi ra khỏi lò đốt và do đó làm tăng kích thước và chi phí của thiết bị nằm phía sau. Ngoài ra, nhiên liệu hỗ trợ có thể đắt tiền và thậm chí có thể không có sẵn. Cách thức được sử dụng phổ biến để làm giảm lượng năng lượng cấp vào vào lò đốt ở dạng nhiên liệu hỗ trợ là, ví dụ, gia nhiệt sơ bộ cho khí cuối Claus và/hoặc không khí đốt.

Trong hệ thống axit sulfuric kiểu ướt, lên tới 90%-100% năng lượng được giải phóng có thể được thu hồi dưới dạng hơi nước có áp suất cao, mà có thể đảm bảo cho việc sử dụng nhiên liệu hỗ trợ. Tuy nhiên, nếu hơi nước có giá trị thấp hoặc có ứng dụng hạn chế, thì thiết kế hệ thống axit sulfuric có thể được tối ưu hóa để tiêu thụ nhiên liệu hỗ trợ ở mức tối thiểu. Cách tốt nhất để thực hiện là làm giảm nhiệt độ oxy hóa đối với các hợp chất lưu huỳnh trong khí cuối Claus, và nhằm mục đích đó, thiết kế hệ thống axit sulfuric với việc oxy hóa khí cuối Claus bán xúc tác hoặc xúc tác hoàn toàn đã được phát minh.

Nhận thấy rằng có thể tiết kiệm nhiên liệu hỗ trợ đáng kể bằng cách kết hợp bước đốt nhiệt một phần nhỏ hơn của khí cuối Claus với bước oxy hóa có xúc tác, tạo ra biện pháp oxy hóa khí cuối Claus bán xúc tác. Biện pháp oxy hóa bán xúc tác này sẽ có các đặc điểm giống như của biện pháp nhiệt để oxy hóa khí cuối Claus, tuy nhiên tiêu thụ lượng nhiên liệu hỗ trợ nhỏ hơn 50% và giảm lưu lượng khí quy trình vào các bước oxy hóa SO_2 và ngưng tụ axit sulfuric nằm phía sau, làm giảm đáng kể cả chi phí vận hành và chi phí vốn.

Trong thiết kế oxy hóa bán xúc tác, tốt hơn là khí cuối Claus được gia nhiệt sơ bộ và được phân chia ngay phía trước lò đốt nhiệt: phần nhỏ hơn được dẫn vào lò đốt để phá hủy nhiệt các hợp chất chứa lưu huỳnh (và H_2 và CO) và phần lớn hơn được cho đi vòng qua lò đốt và được trộn với khí thải nóng từ lò đốt.

Khí thải $850\text{-}1000^\circ\text{C}$ từ lò đốt được trộn với khí cuối Claus được cho đi vòng

(được gia nhiệt sơ bộ), tạo ra khí quy trình đã được oxy hóa một phần với H_2S , S_8 , COS , CS_2 , CO và H_2 từ khí cuối Claus, nhưng với nồng độ thấp hơn và nhiệt độ cao hơn do kết hợp với khí thải nóng từ lò đốt gần như không chứa H_2S , S_8 , COS , CS_2 , CO và H_2 . Nhiệt độ trộn thường nằm trong khoảng $400\text{-}750^\circ\text{C}$, và ở nhiệt độ này, H_2S và CS_2 sẽ trở nên dễ dàng bị oxy hóa bởi các phản ứng pha khí đồng nhất, với điều kiện là có đủ O_2 , thời gian lưu trú và trộn hiệu quả các khí. Để giảm kích thước và mức tiêu thụ khí nhiên liệu, lò đốt thường được vận hành với dư lượng O_2 là 2-4% thể tích trong khí thải từ lò đốt. Khí cuối Claus được cho đi vòng không chứa O_2 , và do đó có thể cần phải bổ sung thêm không khí (được gia nhiệt sơ bộ) trong vùng trộn. Vì việc trộn hiệu quả 2-3 dòng là quan trọng, nên phương tiện dùng để tăng cường trộn được ưu tiên. Phương tiện như vậy có thể chỉ đơn giản như các dòng chảy đầu vào tiếp tuyến của dòng nhỏ hơn vào khí thải từ lò đốt hoặc bao gồm các kết cấu bên trong trong ống dẫn khí quy trình, như tấm đổi hướng, vòng cảm kháng và thành vector. Để tạo ra thời gian cho các phản ứng pha khí đồng nhất và trộn, vùng phản ứng đồng nhất có thể là phần mở rộng của buồng đốt của lò đốt với thời gian lưu nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2 giây. Lớp lót gạch của buồng đốt sẽ dễ dàng duy trì nhiệt độ của khí quy trình cả trước và sau các phản ứng đồng nhất, nhưng các ống dẫn kim loại cũng là có thể.

Các khí cháy được trong khí cuối Claus, mà có liên quan đến sự oxy hóa đồng nhất, là H_2S và CS_2 . Trên 400°C , H_2S sẽ dễ dàng oxy hóa thành SO_2 và H_2O , và CS_2 sẽ oxy hóa thành COS và SO_2 . H_2 và CO yêu cầu nhiệt độ cao hơn $600\text{-}700^\circ\text{C}$ để oxy hóa đồng nhất và thường sẽ không bị oxy hóa ở mức độ đáng kể. COS có thể oxy hóa ở khoảng nhiệt độ là $500\text{-}600^\circ\text{C}$, nhưng nồng độ của COS thường quá thấp để có tầm quan trọng thực tế đối với thiết kế của quy trình.

COS , CO và H_2 còn lại sau khi các phản ứng đồng nhất kết thúc sẽ cần đến oxy hóa có xúc tác, và do đó khí quy trình đã được oxy hóa một phần này 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. Việc bao gồm lò hơi nhiệt thải tạo hơi nước ngay phía sau vùng phản ứng đồng nhất sẽ có lợi vì lò hơi nhiệt thải rất chắc chắn đối với các dao động về nhiệt độ đầu vào, sao cho các dao động về nhiệt độ đầu ra của lò hơi nhiệt thải được làm giảm đáng kể. Điều này có lợi trong trường hợp các tình huống ngoài thiết đặt trong hệ thống Claus,

mà làm tăng đột ngột nồng độ H_2S trong khí cuối Claus và do đó làm tăng nhiệt độ tại đầu ra của vùng phản ứng đồng nhất. Sự tăng nhiệt độ của lò hơi nhiệt thải được làm giảm đáng kể, cho phép vận hành thiết bị nằm phía sau gần với các thông số vận hành bình thường.

Quá trình oxy hóa có xúc tác H_2 , COS , CS_2 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 hoặc Pt, và thường là chất xúc tác có cấu trúc, như monolith. Thông thường, các chất xúc tác như vậy có hoạt tính đối với quá trình oxy hóa H_2 , COS , CS_2 và H_2S và CO ở nhiệt độ cao hơn 200-320°C, nhưng có thể bị phá hủy khi hoạt động lâu dài ở nhiệt độ cao hơn 500°C.

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 đối với đơn vị chuyển hóa SO_2 và chất xúc tác oxy hóa SO_2 nằm phía sau, thường nằm trong khoảng 370-450°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 ở (các) bộ trao đổi nhiệt giữa đầu ra của lò đốt và đầu vào của lò phản ứng oxy hóa có xúc tác.

Chất xúc tác oxy hóa có một khoảng nhiệt độ hoạt động, đặc trưng bởi thực tế không có hoạt tính xúc tác ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tối thiểu (đầu vào) và nguy cơ phân hủy (hóa học và/hoặc cơ học) chất xúc tác ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ tối đa cho phép (đầu ra). Khoảng nhiệt độ này là cụ thể đối với mỗi chất xúc tác và hợp chất cần oxy hóa.

Trong đơn vị 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 các 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.

O_2 được tiêu thụ trong lò đốt, vùng phản ứng đồng nhất, lò phản ứng oxy hóa có

xúc tác và đơn vị chuyển hóa SO_2 , và O_2 này được tạo ra 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 tiếp tục chia tách giữa lò phản ứng oxy hóa có xúc tác và đơn vị 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 tạo ra O_2 vào khí cuối Claus là để đảm bảo rằng hỗn hợp thu được gồm khí cuối Claus, chứa các khí cháy được, 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 tránh được bằng cách đảm bảo rằng nồng độ của các khí cháy được thấp hơn một cách an toàn mức được gọi là giới hạn cháy dưới, LFL (lower flammability level), hoặc nồng độ của O_2 nhỏ 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.. Việc tránh hỗn hợp gây nổ bằng cách vận hành thấp hơn giá trị LOC 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 khả năng 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 và chất xúc tác có thể chịu được sự tăng thêm 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 vùng phản ứng đồng nhất nằm phía trước bước làm nguội khí quy trình trong lò hơi nhiệt thải. Lò hơi nhiệt thải là chắc

chấn đối với sự tăng nhiệt độ đầu vào. Trong khí quy trình được trộn kỹ, chứa khí cuối Claus được cho đi vòng và khí thải từ lò đốt, và lượng dư O_2 , quá trình oxy hóa đồng nhất H_2S và CS_2 (thành COS) sẽ diễn ra ở $400^\circ C$ và cao hơn, vì các mục đích thực tế. H_2 và CO yêu cầu nhiệt độ cao hơn $600-700^\circ C$ để việc oxy hóa đồng nhất các loại này phù hợp với công nghiệp.

Khí SO_3 rời khỏi đơn vị 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 đơn vị 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 đơn vị ngưng tụ axit sulfuric, được làm nguội và được chuyển vào bể chứa axit sulfuric.

Nếu muốn, axit sulfuric đặc thậm chí có thể được cô đặc hơn nữa trước khi được chuyển vào bể chứa, sao cho chứa 96-98,5% khối lượng. Sẽ có lợi ích nhỏ trong việc giảm bơm nước, bắt nguồn từ axit sulfuric ít đặc hơn, vào lò phản ứng Claus, nhưng vì độ đậm đặc của axit khá tiêu tốn năng lượng, nên mức tiêu thụ năng lượng tổng thể của toàn hệ thống rất có thể sẽ tăng lên.

Nồng độ axit sulfuric từ đơn vị ngưng tụ 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 H_2O 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 $50-60^\circ C$ 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.

Khí đã được làm nguội rời khỏi đơn vị ngưng tụ axit sulfuric 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

đơn vị 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.

Axit sulfuric đặc được tạo ra trong đơn vị ngưng tụ axit sulfuric được bơm từ bể chứa axit sulfuric vào lò phản ứng Claus, tại đây axit sulfuric được phun vào lò dưới dạng sương mịn, sao cho đạt được sự bay hơi nhanh của chất lỏng và phản ứng Claus đã biết rõ có thể bắt đầu. Các giọt nhỏ nhất đạt được bằng cách sử dụng vòi phun hai pha (khí nén), trong đó không khí nén, N_2 , hơi nước hoặc khí khác bất kỳ được sử dụng để “cắt” axit sulfuric thành các giọt rất nhỏ. Vòi phun thủy lực (áp lực) cũng có thể được sử dụng, tuy nhiên các giọt sẽ lớn hơn đôi chút và cần đến thời gian bay hơi dài hơn.

Nếu đơn vị chuyển hóa SO_2 hoặc đơn vị ngưng tụ axit sulfuric dừng hoạt động an toàn do điều kiện vận hành ngoài giới hạn (= tác động ngắt), 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.

Nhận thấy rằng bằng cách kết hợp hai lò phản ứng có xúc tác, chứa các chất xúc tác oxy hóa khác nhau có các tính chất khác nhau, với việc hồi lưu khí quy trình và bổ sung O_2 theo kiểu phân đoạn, quá trình oxy hóa khí cuối Claus có thể được tiến hành mà không cần đốt nhiệt và do đó không cần sử dụng nhiên liệu hỗ trợ, giúp giảm đáng kể chi phí vận hành của hệ thống xử lý khí cuối Claus.

Thiết kế hệ thống axit sulfuric oxy hóa khí cuối Claus xúc tác hoàn toàn cho phép xử lý khí cuối Claus mà không sử dụng lò đốt. Tuy nhiên, có thể mong muốn có lò đốt vận hành ở chế độ chờ nóng, sao cho khí cuối Claus có thể được dẫn nhanh chóng vào lò đốt, khi hệ thống axit sulfuric bị buộc dừng hoạt động ngoài kế hoạch. 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 trong đó toàn bộ khí cuối Claus được dẫn vào lò đốt để được gia nhiệt đến $800\text{-}900^\circ\text{C}$.

Trong hầu hết các trường hợp, hệ thống axit sulfuric oxy hóa khí cuối Claus xúc

tác hoàn toàn sẽ có thể vận hành mà không cần tiêu thụ nhiều liệu hỗ trợ vì sẽ có đủ năng lượng được giải phóng trong quá trình oxy hóa có xúc tác H_2 , CO , H_2S , COS , CS_2 và S_8 thành H_2O , CO_2 và SO_2 , và SO_2 thành SO_3 ở $200^\circ C$ đến $500^\circ C$ trong khí cuối Claus. Các chất đóng góp chính vào trị số gia nhiệt của khí cuối Claus là H_2S , H_2 và CO . Nếu trị số gia nhiệt trong khí cuối Claus trở nên quá thấp, thì một phần nhỏ của khí cấp liệu vào hệ thống Claus có thể được dẫn vào hệ thống 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).

Việc bổ sung nhiên liệu hỗ trợ vào khí cuối Claus ở dạng khí tự nhiên (CH_4) hoặc các hydrocacbon nhẹ khác không phải là giải pháp tốt vì, đặc biệt là, phân tử CH_4 rất bền và thường sẽ không oxy hóa ở nhiệt độ vận hành và loại chất xúc tác đã biết trước. Nhiên liệu hỗ trợ thích hợp là nhiên liệu chứa H_2 , CO và/hoặc H_2S , đã có sẵn trong khí cuối Claus và dễ dàng bị oxy hóa trên các chất xúc tác đã biết trước.

Hệ thống axit sulfuric oxy hóa xúc tác hoàn toàn được trang bị bộ gia nhiệt để khởi động hệ thống và thường sẽ không hoạt động trong quá trình vận hành bình thường. Tuy nhiên, nếu trị số gia nhiệt của khí cuối Claus trở nên quá thấp, thì các bộ gia nhiệt này có thể được đưa vào hoạt động. Bộ gia nhiệt có thể là lò đốt (sử dụng, ví dụ, khí tự nhiên), bộ gia nhiệt điện và/hoặc bộ trao đổi nhiệt nhận năng lượng từ hệ thống bên ngoài.

Mặc dù bình thường là đủ cao đối với hệ thống axit sulfuric oxy hóa khí cuối Claus xúc tác hoàn toàn, 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 từ đơn vị ngưng tụ axit sulfuric. Vì khí cuối Claus không chứa O_2 , nên O_2

phải được tạo ra 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 hồi lưu từ hệ thống axit sulfuric 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 ~4-5% thể tích ở nhiệt độ phòng, giảm xuống 3-4% 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 CO , H_2 và H_2S không được vượt quá 0,7-1% 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 khí cuối Claus có thể 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 không khí pha loãng được bổ sung sẽ đòi hỏi năng lượng để làm nóng, và do đó việc bổ sung nhiên liệu hỗ trợ hoặc bổ sung năng lượng từ nguồn bên ngoài có thể trở nên cần thiết. Lựa chọn khác có thể là pha loãng khí cuối Claus với khí quy trình được hồi lưu 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 nhỏ 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 nhờ pha loãng với không khí trong khí quyển. Ngoài ra, sự cân bằng năng lượng sẽ không bị tổn hại vì năng lượng được giữ lại trong hệ thống.

Phương pháp có hiệu quả về năng lượng khác là thực hiện phân đoạn việc bổ sung 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 hỗ trợ 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. Ở nhiệt độ phòng, giá trị LOC đối với H_2S , CO và H_2 là 6,5% thể tích, 5,0% thể tích và 4,5% thể tích, một cách tương ứng. Khi nhiệt độ tăng, giá trị LOC sẽ giảm. Thực tiễn phổ biến là vận hành với nồng độ O_2 thấp hơn 2-3% thể tích so với giá trị LOC, giới hạn này phụ thuộc vào việc có đo nồng độ O_2 hay không hay chỉ tính toán. Trong các tình huống ngoài thiết đặt, trong đó nồng độ chất cháy được tăng lên, có nguy cơ tiêu thụ tất cả O_2 , tạo ra môi trường khử. Trong môi trường khử, có nguy cơ tạo ra lưu huỳnh nguyên tố, mà có thể ngưng tụ ở các vị trí không mong muốn và có nguy cơ làm bất hoạt chất xúc tác oxy hóa.

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 khử hoạt tính hóa học). Để kiểm soát các nhiệt độ này, có thể sử dụng phương pháp hồi lưu khí quy trình đã được chuyển hóa. Về nguyên tắc, nhiệt độ này cũng có thể được kiểm soát bằng cách pha loãng đơn giản 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 hồi lưu được ưa thích hơn so với phương pháp pha loãng đơn giản vì phương pháp pha loãng đơn giản làm tăng lưu lượng khí quy trình trong tất cả các thiết bị xử lý, trong khi đó phương pháp hồi lưu khí quy trình giới hạn sự tăng lưu lượng khí quy trình ở số lượng thiết bị xử lý giới hạn. Ví dụ về nhiệt độ bốc cháy và nhiệt độ vận hành tối đa có thể được tìm thấy trong, ví dụ, EP 2878358.

Theo một thiết kế được ưu tiên, khí cuối Claus đã được gia nhiệt sơ bộ và khí thông hơi bể lưu huỳnh 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 phản ứng. 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 H₂) thành SO₂, H₂O và CO₂. Chất xúc tác oxy hóa thứ hai có đặc điểm là chứa kim loại quý, như, ví dụ, Pd và Pt. Sự phân bố các phản ứng trên hai chất xúc tác cũng mang lại lợi ích là phân phối nhiệt được giải phóng trên thể tích lớn hơn. Nhiệt phát sinh từ quá trình oxy hóa tất cả các chất cháy được trong khí cuối Claus thường sẽ làm tăng nhiệt độ quá cao đối với một chất xúc tác đơn lẻ, tức là nhiệt độ cực đại đầu ra chất xúc tác rất có thể sẽ bị vượt quá.

Có thể cần phải bổ sung thêm O₂ ở phía trước lò phản ứng oxy hóa thứ hai, dưới dạng phân đoạn để giữ nồng độ O₂ ở dưới giá trị LOC hoặc bằng cách pha loãng để giữ nồng độ của chất cháy được ở dưới LFL. Trong các trường hợp có nồng độ H₂S 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 hồi lưu 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. Cần có thiết bị thổi trong vòng hồi lưu.

EP 2878358 mô tả hệ xúc tác đi qua một lần không có bộ trao đổi nhiệt, việc bổ sung O₂ và kiểm soát nhiệt độ giữa các chất xúc tác dưới dạng hệ xúc tác cụ thể được thiết kế cho khí giàu O₂ chứa nồng độ các hợp chất cháy được thấp hơn so với khí cuối Claus.

US 4,171,347 mô tả chất xúc tác và quy trình oxy hóa chọn lọc H₂S thành SO₂ trong khí quy trình chứa cả H₂ và CO, tức là không oxy hóa H₂ và CO. Để làm giảm nhiệt độ của khí quy trình trong hoặc sau khi oxy hóa H₂S, việc làm nguội bằng cách bổ sung không khí lạnh vào lò phản ứng có xúc tác, hồi lưu khí quy trình đã được chuyển hóa và pha loãng với không khí được đề xuất. Tuy nhiên, patent này không nhận thấy ảnh hưởng của các phản ứng đồng nhất diễn ra hoặc xem xét nguy cơ tạo thành hỗn hợp gây nổ khi pha loãng khí cấp liệu với không khí. Ngoài ra, việc xử lý thêm khí quy trình đã được chuyển hóa gần như không chứa H₂S mà chứa CO và H₂ chưa được xem xét.

Ở phía sau lò phản ứng oxy hóa thứ hai, tất cả các loại chứa lưu huỳnh đều ở dạng SO₂, có thể với một vài phần trăm được chuyển hóa thành SO₃. Sau đó, khí SO₂

tùy ý được điều chỉnh về nhiệt độ và/hoặc 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 đơn vị 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 gia nhiệt không khí, gây ăn mòn vật liệu của bộ trao đổi nhiệt và có thể rò rỉ, có thể làm tăng lượng phát thải qua ống khói.

Trong đơn vị 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 đơn vị chuyển hóa SO_2 được cho đi vào đơn vị 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 đơn vị 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 đơn vị ngưng tụ trong hệ thống axit sulfuric.

Axit sulfuric được làm nguội và 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.

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 trong lò phản ứng có xúc tác thứ hai được làm giảm.

Vì trị số gia nhiệt của khí cuối Claus tương đối thấp, nên hiệu suất thu hồi nội bộ của 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, hồi lưu 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 hồi lưu 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 để bảo vệ chất xúc tác không bị quá nhiệt.

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 khí quy trình đến nhiệt độ cần thiết là 200-400°C, tức là nhiệt độ bốc cháy tối thiểu của 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 hồi lưu khí quy trình.

Trên Fig.1, hệ thống axit sulfuric kiểu ướt là hệ thống khí cuối Claus, được đặc trưng bởi ít nhất một phần axit sulfuric được tạo ra được hồi lưu 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). Khí nhiên liệu tùy ý (3) cũng có thể được dẫn vào lò phản ứng Claus. 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 đơn vị 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 đơn vị 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 đơn vị 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 đơn vị 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 hỗ trợ (44) và khí thông hơi bể (72). Khí thông hơi bể được tạo ra bằng cách xối rửa/sục bể lưu huỳnh bằng không khí trong khí quyển được tạo ra qua đường 70. Khí thông hơi bể chủ yếu là không khí ẩm chứa lượng nhỏ H_2S và SO_2 . 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 42 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 vào bộ trao đổi nhiệt (75) để được làm nguội thêm đến nhiệt độ mong muốn tại đầu vào của đơn vị chuyển hóa SO_2 (84). Trong đơn vị 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 đơn vị chuyển hóa SO_2 đã được chuyển hóa hoàn toàn (86) được dẫn vào đơn vị 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 đơn vị ngưng tụ qua đường 104 và được làm nguội và được bơm vào bể chứa axit sulfuric (106). Khí thải sạch từ đơn vị ngưng tụ (90) được dẫn vào ống khói (50). Đơn vị 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 (75) và không khí đã được gia nhiệt thêm 96 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 đã được làm nguội (80) để đảm bảo rằng có sẵn đủ oxy trong khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa SO_2 (82) để oxy hóa SO_2 trong đơn vị chuyển hóa SO_2 (84). Không khí đã được gia nhiệt thêm (98) cũng có thể được bổ sung vào khí quy trình (74) ở phía trước bộ gia nhiệt không khí (75).

Nếu đơn vị chuyển hóa SO_2 (84) hoặc đơn vị ngưng tụ axit sulfuric (88) theo cách nào đó bị buộc dừng hoạt động ngoài kế hoạch, thì khí thải từ lò đốt (74) có thể được dẫn vào ống khói (không được thể hiện), 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 pha).

Fig.2 thể hiện hệ thống axit sulfuric đóng vai trò làm hệ thống khí cuối Claus, 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 đơn vị 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 đơn vị 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 đơn vị 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 đơn vị 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 đã được gia nhiệt sơ bộ (39) 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 hỗ trợ (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 hồi lưu của khí cuối Claus (43) và tùy ý một lượng của không khí đã được gia nhiệt sơ bộ qua đường 129 để tạo ra khí quy trình hỗn hợp (110), đặc trưng ở chỗ, có một lượng các hợp chất khí cuối Claus. Khí quy trình hỗn hợp được cho phép có thời gian để phản ứng theo các phản ứng pha khí đồng nhất trước khi khí thải từ vùng phản ứng đồng nhất (110) được làm nguội trong một hoặc hai bước bằng 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 cho lò phản ứng oxy hóa có xúc tác (120). Phản ứng đồng nhất của khí quy trình hỗn hợp có thể được chỉ định một vùng cụ thể, như phần mở rộng của buồng đốt của lò đốt thường có thời gian lưu từ 0,5 đến 2 giây, nhưng nó cũng có thể là ống dẫn kim loại. Chất xúc tác trong (120) 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 . Chất xúc tác này có thể là một loại hoặc hai loại như được mô tả trong EP 2878358. Sau đó, khí quy trình đã được oxy hóa (122) được dẫn vào đơn vị 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) và nhu cầu gia nhiệt sơ bộ cho không khí.

Đơn vị 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. Khí quy trình đã được làm nguội và chuyển hóa (86) được dẫn vào đơn vị 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 đơn vị ngưng tụ được làm nguội gián tiếp (88) được tạo ra 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 129 vào vị trí ngay phía sau lò đốt (42) hoặc qua đường 130 vào vị trí giữa lò phản ứng oxy hóa có xúc tác (120) và khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa SO_2 (124), tạo ra đủ oxy cho quá trình oxy hóa SO_2 trong đơn vị 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 pha).

Trong trường hợp bị buộc dừng đơn vị chuyển hóa SO_2 (84) và đơn vị ngưng tụ axit sulfuric (88), trong một thời gian giới hạn vẫn sẽ có thể dẫn khí cuối Claus đã được oxy hóa (122), hoặc theo cách khác là khí cuối đã được oxy hóa một phần (110, không được thể hiện), trực tiếp vào ống khói (50), cho phép hệ thống Claus tiếp tục vận hành.

Fig.3 thể hiện hệ thống khí cuối Claus axit sulfuric, trong đó khí cuối Claus chỉ được oxy hóa 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 đơn vị 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 đơn vị 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 đơn vị 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 đơn vị 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 hồi lưu (162). Khí quy trình hỗn hợp (134) này được dẫn vào lò phản ứng có xúc tác thứ nhất (136), trong đó một số hợp chất trong khí quy trình hỗn hợp được oxy hóa và một số thì không. Sau đó, khí quy trình đã được chuyển hóa một phần (138) tùy ý được làm nguội trong bộ trao đổi nhiệt, như lò hơi (không được thể hiện), được trộn với một lượng khí quy trình được hồi lưu (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 (như H_2 , CO , 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 hồi lưu (154) và phần (146) được dẫn vào bộ làm nguội khí quy trình (148) và tiếp tục vào đơn vị chuyển hóa SO_2 (84). Khí quy trình được hồi lưu (154) tùy ý được làm nguội trong bộ trao đổi nhiệt 156 và khí hồi lưu 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 hồi lưu khí quy trình sẽ khắc phục sự chênh lệch áp suất của khí quy trình, dòng hồi lưu và các bộ điều tiết kiểm soát (không được thể hiện). Mục đích của việc hồi lưu khí quy trình đã được oxy hóa là điều hòa nhiệt độ trong các đơn vị chuyển hóa có xúc tác 136 và 142. Khí quy trình đã được chuyển hóa từ trạm bất kỳ trong đơn vị chuyển hóa SO_2 (84) còn có thể được sử dụng làm khí hồi lưu.

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 đơn vị

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 đơn vị chuyển hóa SO_2 (84), trong đó SO_2 được oxy hóa thành SO_3 . Đơn vị 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 đơn vị 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 đơn vị ngưng tụ được làm nguội gián tiếp (88) được tạo ra 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 tạo ra 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 đơn vị chuyển hóa SO_2 (84) qua đường 174. Toàn bộ dòng không khí nóng (94) hoặc dòng bất kỳ trong số các dòng riêng rẽ (164, 168, 166, 170) có thể được gia nhiệt thêm trong bộ trao đổi nhiệt, như được thể hiện đối với không khí nóng vào đơn vị 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, tốt hơn 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 pha).

Trong trường hợp bị buộc dừng hệ thống axit sulfuric, thì 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 tạo ra 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 tùy ý được làm nguội trong lò hơi nhiệt thải và được dẫn vào ống khói (50) qua đường 48.

Vì nhiệt độ của khí cuối Claus không đủ để khởi động quá trình 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.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Oxy hóa khí cuối Claus với sự kết hợp của lò đốt nhiệt và oxy hóa có xúc tác.

Để nghiên cứu hiệu quả của sự kết hợp giữa đốt nhiệt, oxy hóa đồng nhất và có xúc tác khí cuối Claus, một ví dụ được đưa ra đối với hoạt động bình thường của thiết kế oxy hóa khí cuối Claus kết hợp và hoạt động trong đó nồng độ H_2S tăng do sự xáo trộn hoạt động của hệ thống Claus nằm phía trước. Thiết kế hệ thống này tương tự với thiết kế hệ thống được thể hiện trên Fig.2.

Khí cuối Claus có thành phần như sau trong quá trình vận hành bình thường:

CO: 1,0% thể tích

CS_2 : 0,11% thể tích

COS: 0,01% thể tích

H_2 : 1,2% thể tích

H_2S : 0,64% thể tích

S_x : 0,01% thể tích

Phần còn lại là N_2 , CO_2 , SO_2 và H_2O

Khí cuối Claus được gia nhiệt sơ bộ đến $240^\circ C$ và không khí đốt cấp vào lò đốt được gia nhiệt sơ bộ đến $400^\circ C$. Nồng độ của các chất cháy được trong khí cuối Claus là ~3% thể tích.

Khoảng 30% của khí cuối Claus đã được gia nhiệt sơ bộ được dẫn vào lò đốt, được kiểm soát đến $\sim 1000^\circ C$ bằng cách bổ sung nhiên liệu hỗ trợ, nồng độ O_2 trong khí thải từ lò đốt là 3% thể tích.

70% còn lại của khí cuối Claus đã được gia nhiệt sơ bộ được trộn với khí thải từ lò đốt $1000^\circ C$ và một lượng của không khí đã được gia nhiệt sơ bộ, tạo ra khí hỗn hợp có nhiệt độ là $550^\circ C$, bỏ qua các phản ứng đồng nhất. Tác dụng pha loãng làm giảm nồng độ của các chất cháy được theo hệ số là 2,3, đưa hỗn hợp xuống nhỏ hơn giới hạn cháy dưới. Nhiệt độ của khí hỗn hợp và nồng độ O_2 là đủ cho quá trình oxy hóa đồng nhất H_2S và CS_2 (thành COS) diễn ra, làm tăng nhiệt độ khí đến $600^\circ C$ tại đầu ra của vùng phản ứng đồng nhất. Sau đó, khí quy trình nóng được làm nguội trong lò hơi nhiệt

thải đến nhiệt độ khoảng 400°C , trước khi nó đi vào lò phản ứng oxy hóa có xúc tác để oxy hóa hoàn toàn tất cả các loại chất cháy được (chủ yếu là CO , H_2 và COS) thành CO_2 , H_2O và SO_2 . Chất xúc tác tốt hơn là bao gồm kim loại quý, như Pd và Pt . Nhiệt độ tại đầu ra của lò phản ứng trở thành 480°C , và do đó tăng lên thêm 80°C , trong đó H_2 và CO đóng góp $\sim 35^{\circ}\text{C}$ mỗi loại và S_x và COS chịu trách nhiệm cho 10°C cuối cùng. Sau đó, khí quy trình đã được chuyển hóa hoàn toàn được làm nguội đến 420°C trong bộ trao đổi nhiệt khí/không khí trước khi khí được dẫn vào đơn vị chuyển hóa SO_2 để oxy hóa có xúc tác SO_2 thành SO_3 .

Về nguyên tắc, lò phản ứng oxy hóa có xúc tác có thể được vận hành ở nhiệt độ đầu vào là 340°C và vận chuyển khí quy trình đến đơn vị chuyển hóa SO_2 một cách trực tiếp ở nhiệt độ là 420°C , nhưng trong ví dụ này, bộ trao đổi nhiệt khí quy trình/không khí được sử dụng để làm tăng không khí đốt đến 400°C , làm giảm nhu cầu về nhiên liệu hỗ trợ và làm giảm kích thước của lò đốt.

Trong tình huống mà quá trình oxy hóa đồng nhất H_2S và CS_2 không diễn ra (ví dụ, do nồng độ O_2 , thời gian phản ứng và/hoặc nhiệt độ thấp), thì thay vào đó, lượng tăng nhiệt độ là 50°C sẽ được giải phóng trong lò phản ứng oxy hóa có xúc tác. Bằng cách làm giảm nhiệt độ đầu vào từ 400°C xuống 350°C , nhiệt độ đầu ra là 480°C sẽ không thay đổi và thiết kế này sẽ hoạt động tốt.

Tuy nhiên, thiết kế như vậy sẽ dễ bị ảnh hưởng bởi các thay đổi về thành phần của khí cấp liệu Claus. Trong tình huống nồng độ H_2S tăng đột ngột từ giá trị bình thường là $0,64\%$ thể tích đến $1,64\%$ thể tích, thì lượng nhiệt độ tăng thêm trong khí hỗn hợp sẽ là $\sim 75^{\circ}\text{C}$. Với điều kiện là các điều kiện thích hợp cho phản ứng đồng nhất được đáp ứng, thì nhiệt độ của khí hỗn hợp tăng từ 600°C đến 675°C và lò hơi nhiệt thải sẽ thích hợp để hấp thụ hầu hết lượng nhiệt bổ sung này, có thể chỉ làm tăng nhiệt độ đầu ra của lò hơi nhiệt thải thêm 20°C đến 420°C và nhiệt độ đầu ra của lò phản ứng oxy hóa có xúc tác sẽ trở thành 500°C , chỉ bằng giới hạn nhiệt độ của chất xúc tác. Tuy nhiên, nếu các phản ứng đồng nhất không diễn ra và quá trình oxy hóa sẽ diễn ra trong lò phản ứng oxy hóa có xúc tác, thì sự tăng nhiệt độ sẽ là $\sim 155^{\circ}\text{C}$ so với giá trị bình thường là 80°C . Với nhiệt độ đầu vào là 400°C , nhiệt độ đầu ra sẽ trở thành 555°C , do đó vượt quá nhiệt độ hoạt động tối đa của chất xúc tác. Ngoài ra, nhiệt độ tại đầu vào của đơn vị chuyển hóa SO_2 cũng sẽ tăng, với hệ quả là hiệu suất chuyển hóa SO_2 thành

SO_3 thấp hơn và tăng lượng phát thải vào khí quyển.

Ví dụ 2: Kích thước hệ thống và mức tiêu thụ năng lượng của ba thiết kế hệ thống axit sulfuric khí cuối Claus

Để nghiên cứu hiệu quả của quá trình oxy hóa khí cuối Claus có xúc tác, một phần hoặc hoàn toàn, các thiết kế quy trình được tính toán cho thiết kế oxy hóa nhiệt khí cuối Claus như được thể hiện trên Fig.1, thiết kế xúc tác/nhiệt như được thể hiện trên Fig.2 và thiết kế xúc tác hoàn toàn như được thể hiện trên Fig.3.

Thành phần của khí cuối Claus là:

CO : 1,7% thể tích

CS_2 : 0,12% thể tích

COS : 0,02% thể tích COS

H_2 : 1,1% thể tích

H_2S : 0,57% thể tích

S_x : 0,01% thể tích

Phần còn lại là N_2 , CO_2 , SO_2 và H_2O

Khí nhiên liệu chủ yếu là CH_4 có trị số gia nhiệt là 11800 kcal/kg.

Không khí đốt là không khí trong khí quyển, được gia nhiệt sơ bộ đến 400°C khi lò đốt nhiệt được sử dụng và 240°C trong thiết kế xúc tác hoàn toàn.

Khí cuối Claus được gia nhiệt sơ bộ đến 240°C trong trường hợp lò đốt nhiệt được sử dụng và 195°C trong trường hợp thiết kế xúc tác hoàn toàn.

Tất cả năng lượng để gia nhiệt sơ bộ được lấy từ năng lượng được giải phóng trong hệ thống axit sulfuric khí cuối Claus bằng cách oxy hóa các chất cháy được trong khí cuối Claus, oxy hóa SO_2 thành SO_3 và tạo ra axit sulfuric.

Bảng 1 thể hiện các con số tương đối tương đương đối với mức tiêu thụ khí nhiên liệu, lượng khí cuối Claus được đưa vào lò đốt nhiệt và tổng lượng không khí đốt (để oxy hóa nhiên liệu, các chất cháy được trong khí cuối Claus và SO_2 thành SO_3). Kích thước của phân hệ axit sulfuric là lưu lượng khí quy trình tương đối đi vào đơn vị chuyển hóa SO_2 có xúc tác – ba thiết kế này ít nhiều tương tự nhau từ đầu vào của đơn vị chuyển

hóa SO_2 đến ống khói, và kích thước của đơn vị chuyển hóa SO_2 , bộ trao đổi nhiệt và đơn vị ngưng tụ axit sulfuric tỷ lệ với lưu lượng khí quy trình. Phần lớn năng lượng dư được chuyển hóa thành hơi nước và được xuất ra ngoài. Trong ví dụ này, hơi nước quá nhiệt 40 barg được tạo ra.

Trong cột “nhiệt”, dữ liệu tham chiếu cho hệ thống oxy hóa khí cuối Claus được thể hiện, trong đó toàn bộ lượng khí cuối Claus được đốt nhiệt ở 1000°C , oxy hóa hiệu quả tất cả các loại đốt được thành CO_2 , H_2O và SO_2 . Mức tiêu thụ khí nhiên liệu là cao và yêu cầu nhiều không khí đốt, tạo ra lượng lớn khí quy trình cần được xử lý tiếp trong phân hệ axit sulfuric nằm phía sau. Gần như tất cả năng lượng được tạo ra thông qua nhiên liệu hỗ trợ đều được chuyển hóa thành hơi nước có áp suất cao, do đó lưu lượng xuất ra ngoài hơi nước có áp suất cao là cao.

Trong cột “nhiệt + xúc tác”, nhận thấy rằng bằng cách kết hợp lò đốt nhiệt nhỏ với giải pháp oxy hóa khí cuối có xúc tác, mức tiêu thụ khí nhiên liệu giảm xuống 31% của trường hợp cơ bản, trong đó toàn bộ khí cuối Claus được đưa vào lò đốt. Điều này dẫn đến nhu cầu O_2 thấp hơn đáng kể, dẫn đến yêu cầu lưu lượng không khí đốt là 59% so với trường hợp cơ bản. Lợi ích của lưu lượng không khí thấp hơn vừa là chi phí vận hành thiết bị thổi không khí thấp hơn, vừa là lưu lượng khí quy trình nhỏ hơn vào phân hệ axit sulfuric, cho phép sử dụng phân hệ nhỏ hơn và do đó là rẻ hơn. Lưu lượng khí quy trình (kích thước phân hệ axit sulfuric) là 78% so với lưu lượng trong trường hợp cơ bản được ước tính là làm giảm chi phí của phân hệ axit sulfuric đi 15-20%.

Kết quả của việc tạo ra ít khí nhiên liệu hơn vào lò đốt khí cuối còn là sự giảm lượng hơi nước xuất ra ngoài, vì lên tới 90-100% của năng lượng trong nhiên liệu hỗ trợ được chuyển hóa thành hơi nước có áp suất cao trong hệ thống axit sulfuric.

Trong cột “xúc tác”, nhận thấy rằng nhờ thiết kế được tối ưu hóa của hệ thống khí cuối axit sulfuric, bằng cách sử dụng bước gia nhiệt sơ bộ cho khí cuối Claus và hai lò phản ứng khác nhau để oxy hóa có xúc tác các chất cháy được trong khí cuối Claus, có thể vận hành hệ thống xúc tác hoàn toàn mà không cần tạo ra năng lượng bên ngoài.

Vì không tiêu thụ nhiên liệu hỗ trợ, nên nhu cầu O_2 để chuyển hóa các chất cháy được thành năng lượng, CO_2 , H_2O và SO_2 giảm đáng kể và hiện chỉ bằng 40% của lượng O_2 cấp vào so với thiết kế đốt nhiệt. 40% này tương ứng với lượng bổ sung O_2 thấp nhất có thể để oxy hóa thích hợp các loại trong khí cuối Claus thành CO_2 , H_2O và SO_3 , bao

gồm lượng dự trữ để bù cho các dao động nhỏ về thành phần khí cuối Claus và để đảm bảo rằng các chất xúc tác sẽ không gặp phải nồng độ O_2 quá thấp để có thể hoạt động hiệu quả.

Vì thiết kế xúc tác sử dụng lượng O_2 tối thiểu, nên lưu lượng khí quy trình tạo thành đi vào đơn vị chuyển hóa SO_2 và đơn vị ngưng tụ axit sulfuric là thấp nhất có thể. Như được thấy ở hàng 5 (kích thước phân hệ axit sulfuric), thiết kế xúc tác chỉ tạo ra 68% của khí quy trình đi vào phân hệ axit sulfuric, do đó làm giảm đáng kể kích thước của thiết bị trong phân hệ axit sulfuric và nhờ đó tiết kiệm chi phí vốn.

Trong hàng 6 (lượng hơi nước xuất ra ngoài), nhận thấy rằng có lượng dư năng lượng nhỏ trong hệ thống axit sulfuric xúc tác hoàn toàn và được xuất ra ngoài dưới dạng hơi nước. Vì không bổ sung nhiên liệu hỗ trợ, nên lượng hơi nước xuất ra ngoài chỉ bằng 20% lượng hơi nước xuất ra ngoài từ thiết kế đốt nhiệt.

Không được bao gồm trong bảng 1 là hiệu quả của lò đốt dự phòng cho thiết kế xúc tác hoàn toàn, vì lò đốt như vậy có thể được mong muốn trong trường hợp hệ thống axit sulfuric xúc tác hoàn toàn bị buộc dừng hoạt động. Nếu khí cuối Claus không thể bị oxy hóa trước khi được phát thải vào khí quyển, thì có thể cần phải dừng hoạt động của hệ thống Claus và các hệ thống nằm phía trước.

Kích thước của lò đốt dự phòng sẽ phụ thuộc vào một số yếu tố, nhưng thông thường, chúng có thể vận hành ở mức tải bị giảm nhiều trong các giai đoạn chờ nóng. Giả định rằng lò đốt phải vận hành ở 25% của mức tải theo thiết kế, thì mức tiêu thụ khí nhiên liệu có thể tăng từ giá trị tương đối là 0 đến giá trị là 30. Điều đó sẽ nâng mức tiêu thụ khí nhiên liệu lên mức bằng với thiết kế nhiệt và xúc tác kết hợp. Kích thước phân hệ axit sulfuric sẽ vẫn nhỏ hơn đối với giải pháp xúc tác hoàn toàn, do đó làm giảm chi phí của phân hệ axit. Việc giảm chi phí sẽ bị giảm bởi việc lắp đặt lò đốt dự phòng, và chỉ có phân tích chi phí chi tiết hơn mới xác định được liệu thiết kế hệ thống axit sulfuric nhiệt + xúc tác hay thiết kế hệ thống axit sulfuric xúc tác hoàn toàn sẽ có hiệu quả về chi phí nhất.

Bảng 1.

	Nhiệt	Nhiệt + xúc tác	Xúc tác
Hình vẽ tương ứng	1	2	3
Mức tiêu thụ khí nhiên liệu	100	31	0
Khí cuối vào lò đốt nhiệt	100	31	0

Tổng lượng không khí đốt	100	59	40
Kích thước phân hệ axit sulfuric	100	78	68
Lượng hơi nước 40 barg xuất ra ngoài (400°C)	100	44	20

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tạo ra lưu huỳnh nguyên tố từ khí nguyên liệu chứa H_2S với lượng nằm trong khoảng từ 15% thể tích, 20% thể tích, 30% thể tích, 40% thể tích hoặc 50% thể tích đến 99% thể tích hoặc 100% thể tích và dòng axit sulfuric, quy trình này bao gồm các bước:

- a. tạo ra dòng cấp liệu cho lò phản ứng Claus chứa một lượng khí nguyên liệu, một lượng axit sulfuric, một lượng oxy và tùy ý một lượng nhiên liệu, trong đó lượng oxy là dưới tỷ lượng đối với phản ứng Claus,
- b. dẫn dòng cấp liệu cho lò phản ứng Claus này vào lò phản ứng vận hành ở nhiệt độ cao, cụ thể là lớn hơn $900^{\circ}C$, tạo ra khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa Claus,
- c. làm nguội khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa Claus này để tạo ra khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa Claus đã được làm nguội và tùy ý lấy lưu huỳnh nguyên tố ra khỏi khí này,
- d. dẫn khí cấp liệu cho đơn vị 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 tùy ý nhiên liệu đóng vai trò làm khí nguyên liệu vào phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus, tạo ra khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa SO_2 ,
- g. dẫn khí cấp liệu cho đơn vị 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 ,
- h. 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, và
- i. hồi lưu ít nhất một phần axit sulfuric được tạo ra vào lò phản ứng Claus,

đặc trưng ở chỗ, khí cấp liệu cho đơn vị chuyển hóa SO_2 được tạo ra từ lượng các chất

cháy được, trong khí cuối Claus, được oxy hóa trong các phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus trong điều kiện có mặt của nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong việc oxy hóa lưu huỳnh ở nhiệt độ đầu vào nhỏ hơn 400°C.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó nồng độ của axit sulfuric đặc là chứa H_2SO_4 với lượng là ít nhất 80% khối lượng hoặc 90% khối lượng.

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lượng lưu huỳnh trong dòng axit sulfuric đặc lớn hơn 1%, 3% hoặc 5% và nhỏ hơn 17%, 21% hoặc 25% tổng lượng lưu huỳnh nguyên tố được lấy ra từ quy trình.

4. Quy trình theo điểm 1, 2 hoặc 3, trong đó một lượng khí cuối Claus, cụ thể là nhỏ hơn 40% hoặc 50%, được dẫn vào lò đốt, tạo ra khí cuối Claus đã được đốt cháy, được kết hợp với lượng khí cuối Claus khác, làm phần còn lại của khí cuối Claus.

5. Quy trình theo điểm 4, trong đó khí cuối Claus đã được đốt cháy và lượng khí cuối Claus khác đã được kết hợp trong điều kiện có mặt của O_2 với nồng độ ít nhất là 2% thể tích được dẫn vào vùng phản ứng đồng nhất có nhiệt độ lớn hơn 400°C và thời gian lưu ít nhất là 0,5 giây được tạo ra.

6. Quy trình theo điểm 5, trong đó bộ phận tăng cường chảy rối được lắp đặt trong vùng phản ứng đồng nhất.

7. Quy trình theo điểm 5 và 6, trong đó bộ trao đổi nhiệt tạo hơi nước được trang bị tại đầu ra của vùng phản ứng đồng nhất.

8. Quy trình theo điểm 4, 5, 6 hoặc 7, trong đó lượng khí cuối Claus được dẫn vào lò đốt được kiểm soát sao cho sự tăng nhiệt độ từ quá trình oxy hóa các chất cháy được còn lại trong khí cuối Claus trong phản ứng xúc tác của phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus được giữ nhỏ hơn 100°C, 150°C hoặc 200°C.

9. Quy trình theo điểm 1, 2 hoặc 3, trong đó không có khí cuối Claus nào được dẫn vào phương tiện dùng để oxy hóa không xúc tác.

10. Quy trình theo điểm 9, trong đó một lượng nhiên liệu và chất oxy hóa được dẫn vào lò đốt, trong đó quy trình này có thể được tạo kết cấu lại trong quá trình vận hành để dẫn tất cả khí cuối Claus vào lò đốt.

11. Quy trình theo điểm 9 hoặc 10, trong đó sự tăng nhiệt độ trong lò phản ứng oxy hóa khí cuối Claus có xúc tác được giữ nhỏ hơn 100°C, 150°C hoặc 200°C bằng cách pha

loãng khí cấp liệu vào lò phản ứng oxy hóa khí cuối Claus có xúc tác với một lượng khí cuối Claus đã được oxy hóa và hồi lưu và/hoặc một lượng chất oxy hóa.

12. Quy trình theo điểm 10 hoặc 11, trong đó một hoặc cả hai lò phản ứng oxy hóa khí cuối Claus có xúc tác là lò phản ứng được làm nguội bên trong.

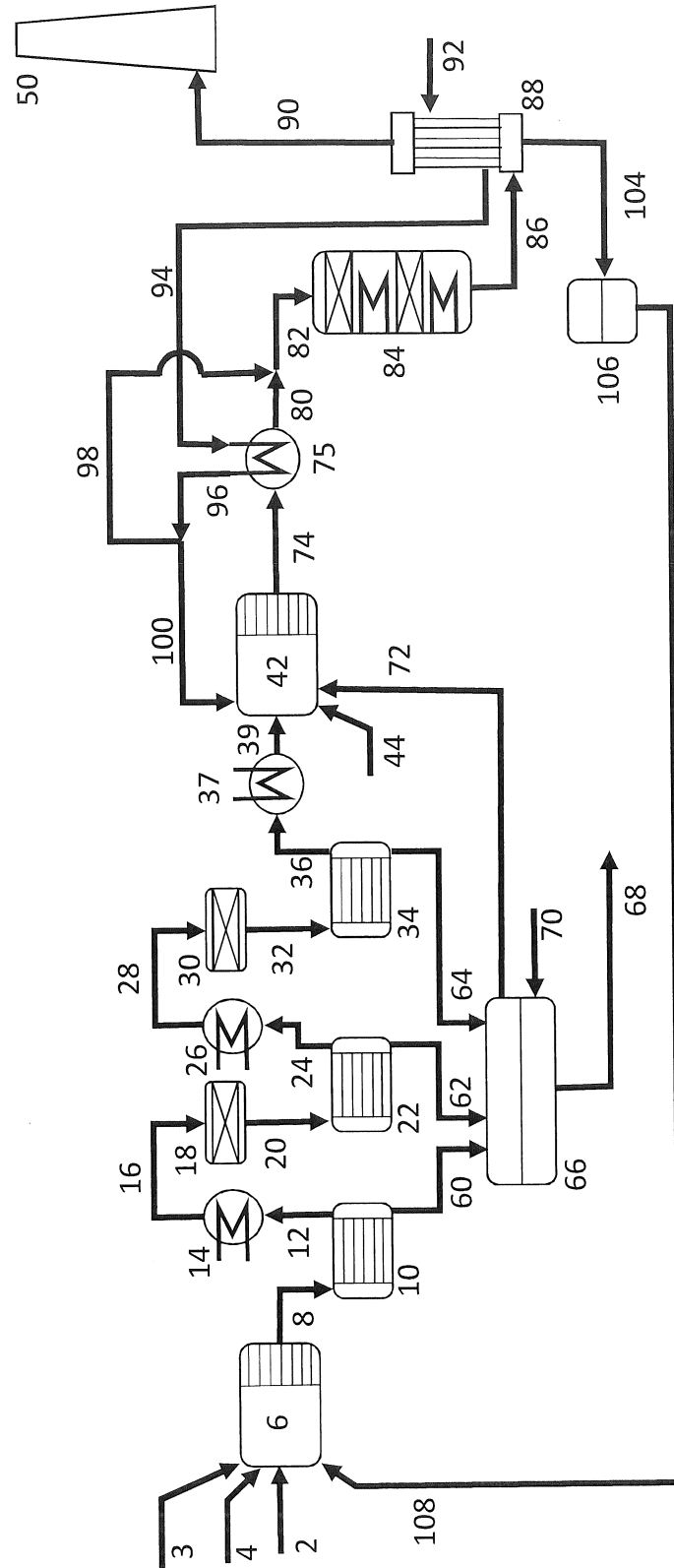
13. Quy trình theo điểm 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 hoặc 12, trong đó chất oxy hóa và thể tích khí quy trình tùy ý được bổ sung vào khí cuối Claus theo tỷ lệ để giữ hỗn hợp gồm khí cuối Claus, thể tích khí quy trình tùy ý và chất oxy hóa nhỏ hơn giới hạn cháy dưới (LFL) của hỗn hợp.

14. Quy trình theo điểm 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 hoặc 12, trong đó chất oxy hóa được bổ sung vào khí cuối Claus trong hai hoặc nhiều trạm theo tỷ lệ để giữ hỗn hợp gồm khí cuối Claus, thể tích khí quy trình tùy ý và chất oxy hóa nhỏ hơn nồng độ oxy giới hạn (LOC) của hỗn hợp.

15. Hệ thống xử lý bao gồm lò phản ứng Claus, lò hơi nhiệt thải Claus, phân hệ chuyển hóa Claus, phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus và phân hệ axit sulfuric, trong đó lò phản ứng Claus có đầu vào nguyên liệu, đầu vào axit sulfuric và đầu ra, lò hơi nhiệt thải Claus có đầu vào khí, đầu ra khí và đầu ra lưu huỳnh nguyên tố, phân hệ chuyển hóa Claus có đầu vào khí, đầu ra khí và đầu ra lưu huỳnh nguyên tố, phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus chứa nguyên liệu có hoạt tính xúc tác trong việc oxy hóa lưu huỳnh và có đầu vào và đầu ra và phân hệ axit sulfuric có đầu vào khí, đầu ra khí và đầu ra axit sulfuric, và trong đó đầu vào nguyên liệu của lò phản ứng Claus được tạo kết cấu để nhận khí nguyên liệu và chất oxy hóa, trong đó đầu ra của lò phản ứng Claus được tạo kết cấu để nối thông chất lưu với đầu vào khí của lò hơi nhiệt thải Claus, trong đó đầu ra khí của lò hơi nhiệt thải Claus được tạo kết cấu để nối thông chất lưu với đầu vào khí của phân hệ chuyển hóa Claus, trong đó đầu vào của phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus được tạo kết cấu để kết nối chất lưu với đầu ra khí của phân hệ chuyển hóa Claus, và trong đó đầu ra của phương tiện dùng để oxy hóa khí cuối Claus được tạo kết cấu để kết nối chất lưu với đầu vào khí của phân hệ axit sulfuric, đặc trưng ở chỗ, đầu ra axit sulfuric của phân hệ axit sulfuric kết nối chất lưu với đầu vào axit sulfuric của lò phản ứng Claus.

1/3

Fig. 1



2/3

Fig. 2

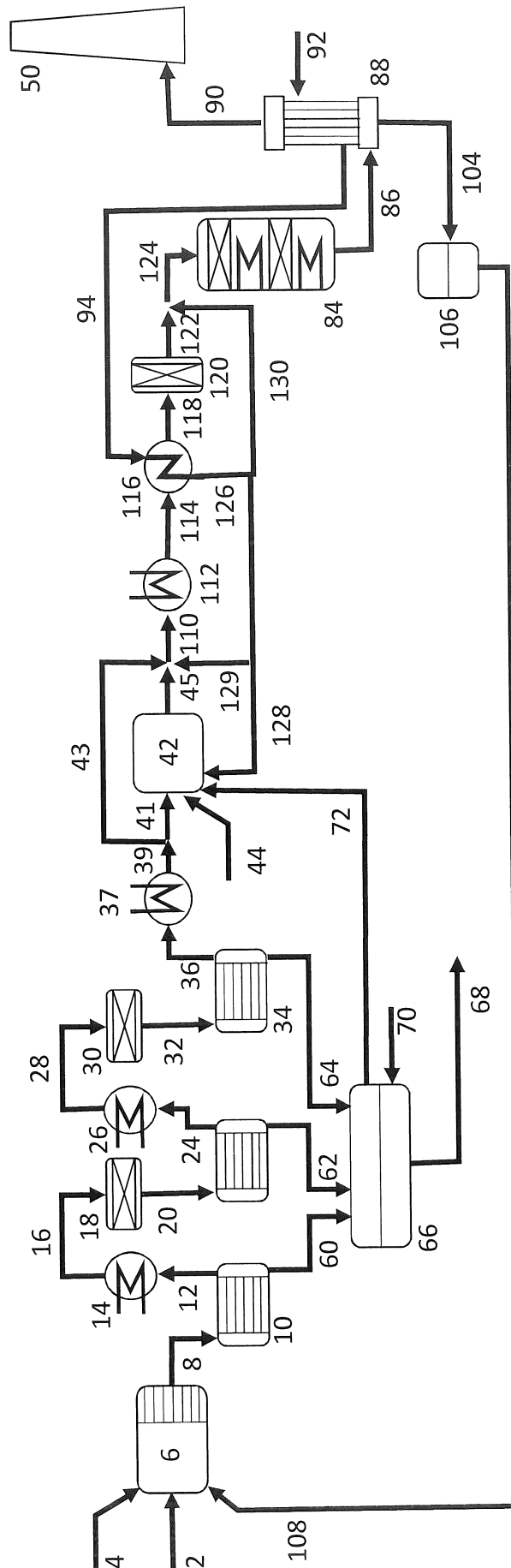


Fig. 3

