

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 1082/2012
(22) Anmeldetag: 08.10.2012
(43) Veröffentlicht am: 15.04.2014

(51) Int. Cl. : **B01D 53/50** (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
C01B 17/76 (2006.01)

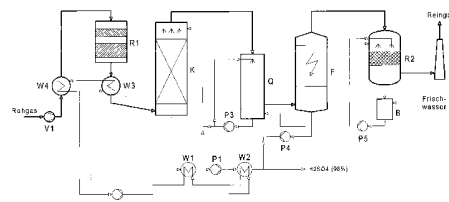
(56) Entgegenhaltungen:
EP 0972746 A1
US 2007110663 A1
WO 2011147431 A1
JP 2000024461 A

(73) Patentanmelder:
KANZLER WALTER DIPL.ING.
8020 GRAZ (AT)

(72) Erfinder:
Kanzler Walter Dipl.Ing.
Graz (AT)

(54) **Verfahren zur zweistufigen katalytischen Oxidation von Schwefel-Verbindungen in Abgasen**

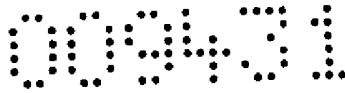
(57) Das Verfahren betrifft eine zweistufige katalytische Oxidation von Schwefel-Verbindungen in feuchten Gasen, bei der 98 gew % ige Schwefelsäure in einem Kondensationsturm im Gegenstrom mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen wird und die Wärme über ein Wärmetauscher System an das Rohgas übertragen wird und die Gase nach der ersten Reaktorstufe, Quenche, Filtration und Nachreaktor mit >99,8 % entschwefelt werden.



009431

Zusammenfassung:

Das Verfahren betrifft eine zweistufige katalytische Oxidation von Schwefel-Verbindungen in feuchten Gasen, bei der 98 gew % ige Schwefelsäure in einem Kondensationsturm im Gegenstrom mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen wird und die Wärme über ein Wärmetauscher System an das Rohgas übertragen wird und die Gase nach der ersten Reaktorstufe , Quenche, Filtration und Nachreaktor mit >99,8 % entschwefelt werden.



Verfahren zur zweistufigen katalytischen Oxidation von Schwefel-Verbindungen in feuchten Gasen.

Abgase von Röstprozessen , Ofenabgasen in der Metallurgie , Sauergase u.a. enthalten oft Schwefelverbindungen wie Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Mercaptane u.a. in so hohen Konzentrationen, daß sich deren Abscheidung als Schwefelsäure und deren wirtschaftliche Nutzung rentiert.

In den derzeit üblichen Verfahren wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß man die Abgase über Wärmetauschersysteme und die Reaktionswärme auf die erforderliche Reaktionstemperatur von 300 – 450°C bringt , die Gase über einen oder mehrere Katalysatoren leitet und dabei Umsetzungsgrade bis zu 99 % erreicht. Danach werden die Gase bis knapp über dem Taupunkt gekühlt (normalerweise 200 – 260 °C), wobei sich das aus dem Schwefeldioxid gebildete Schwefeltrioxid bereits zu dampfförmiger Schwefelsäure umgesetzt hat und dieser Gasstrom wird dann in einem Glasrohrwärmetauscher auf 60 – 100 °C direkt oder indirekt mit dem Rohgas abgekühlt. Die weitere Behandlung des Gases besteht aus einem Aerosolabscheider.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß

- Einerseits die Glasrohrtauscher hohe Investitionskosten verursachen und durch Bruch von Glasrohren ein unsicheres Betriebsverhalten aufweisen und außerdem die maximale Eintrittstemperatur für die Glasrohre wegen deren Eindichtung mit PFA und PTFE Materialien mit 250 °C begrenzt ist,
- Andererseits an den üblichen mit Vanadiumpentoxid dotierten Katalysatoren nur Umsetzungsgrade für Schwefeldioxid von ca. 99 % erreicht werden.

Um heute übliche Konzentrationen des Schwefelsäure-Produktes von >98 gew.% zu erreichen muß die Kondensationstemperatur mindestens 250 °C betragen, wodurch die relativ großen Glasrohrtauscher am Ende ihrer Belastbarkeit angelangt sind.

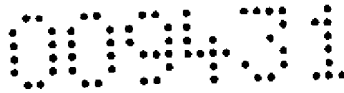
Weiters ergeben sich bei hohen Konzentrationen von Schwefelverbindungen in den Abgasen Taupunkte von 250 °C und mehr und damit wird das Temperaturfenster für den sichern Betrieb der Anlage immer kleiner.

Andererseits sind die bereits weltweiten Anforderungen der Gesetzgebung so hoch, daß für Emissionskonzentrationen von Schwefeldioxid von 50 bis 100 mg/Nm³ ein Umsetzungsgrad von 99 % oft nicht mehr ausreichend ist.

Es muß daher ein Verfahren gefunden werden, das diese oben genannten Nachteile vermeidet.

Es wurde schon vorgeschlagen, nach der Kondensation der Schwefelsäure eine zweite Oxidationsstufe mit Vanadiumpentoxid-Katalysator zu schalten. Dadurch steigen die Investitions- und Betriebs-Kosten für eine derartige Anlage wesentlich an.

Die Nachbehandlung der Gase nach der Kondensationsstufe kann auf verschiedenste Arten durchgeführt werden. Alkalische Wäscher verursachen Kosten für Neutralisationsmittel und Deponien, Peroxid-Wäscher verursachen erhebliche Betriebskosten.



Die Aufgabe läßt sich in zwei Teile trennen:

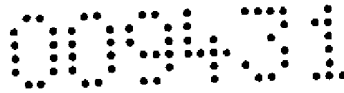
- Werkstoffe zu finden , die bei den hohen Säurekonzentrationen und den hohen Temperaturen beständig sind,
- Eine zweite Stufe zur Nachoxidation zu finden, die bei niedrigen Temperaturen arbeitet und weder die Betriebskosten , noch die Investitionskosten wesentlich erhöht.

Diese Aufgabe wird daher erfindungsgemäß dadurch gelöst,

daß in einer ersten Stufe der überwiegende Teil der Schwefelkomponenten des Gasstromes in einem Reaktor/Katalysator umgesetzt wird, in einem Wärmetauscher von 380 bis 500°C, vorzugsweise 430 – 450°C , auf 250 bis 330 °C, vorzugsweise 270 bis 290°C, gekühlt wird, in einem Kondensationsturm (K) mit konzentrierter Schwefelsäure im Gegenstrom auf 60 bis 160°C, vorzugsweise 100 bis 140 °C , abgekühlt wird, wobei das Verhältnis zwischen Gasstrom und Schwefelsäure im Kondensationsturm (K) so gewählt wird, daß die Schwefelsäure im Sumpf des Kondensationsturmes eine Temperatur von 220 bis 280°C, vorzugsweise 250 bis 270°C erreicht, der Wärmeinhalt des heißen Schwefelsäurestromes im Gegenstromwärmetauscher (W1,W2) an ein Wärmeübertragungsmedium, vorzugsweise Thermoöl, übertragen wird und dieses im Wärmetauscher (W4) zur Vorwärmung des Rohgasstromes verwendet wird, während der abgekühlte Schwefelsäurestrom nach dem Gegenstromwärmetauscher wieder mit der Schwefelsäure-Pumpe (P1) am Kopf der Kondensationskolonne(K) aufgegeben wird und nur die jeweils auskondensierte Menge an konzentrierter Säure aus dem System abgezogen wird und danach der Gasstrom über eine Quenche (Q) und einen Aerosolabscheider (F) in eine zweite Stufe, bestehend aus einem Aktivkohlereaktor (AR) geleitet wird, in dem die noch nicht umgesetzten Schwefelkomponenten oxidiert und abgeschieden werden, wobei die Aktivkohle mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert wird und die verdünnte Schwefelsäure aus der Aktivkohleregeneration in der Quenche (Q) zur Kühlung des Gasstromes auf 40 bis 60°C verwendet wird.

Kondensationstürme für Schwefelsäure sind zwar schon seit vielen Jahrzehnten üblich, auch wurden die säurefesten keramischen Werkstoffe weiterentwickelt, so daß Steine und Kitten mit 70 bis 99 % SiO₂-Anteil verfügbar sind. Die Säure im Sumpf mußte jedoch immer bei niedrigen Temperaturen (unter 80 °C) ausgekoppelt werden, so daß diese nicht zum Vorwärmen der Rohgase oder zur Energiegewinnung genutzt werden konnte.

Es mußte also die Möglichkeit gefunden werden, druckbeständige Wärmetauscher und Pumpen herzustellen, die gegen Schwefelsäure mit 98 gew.% Konzentration und Temperaturen von 250 – 260 °C beständig sind. Erfindungsgemäß kann diese Aufgabe nur durch Siliziumcarbid Werkstoffe erfüllt werden. Im Falle der Pumpen müssen dafür Lager und Dichtelemente entsprechend entwickelt werden. Im Falle der Wärmetauscher gibt es zwar Rohrbündelwärmetauscher mit Siliziumcarbid – Rohren. Diese müssen aber auch mit PTFE/PFA gedichtet und /oder die Vorkammern ausgekleidet werden, so daß sie gegen Überdrücke und die erforderlichen Temperaturen nicht stabil genug sind. Es wurde aber gefunden, daß gefügte Plattenwärmetauscher aus Siliziumcarbid diese Aufgabe erfüllen können.



Wenn man nun die Gasströme aus dem Reaktor z.B. auf 280 °C abkühlt und im Kondensationsturm so viel kühle Säure am Kopf aufgibt (ca. 50 % des Massestromes des durchströmendes Gases), daß am Sumpf eine Säureaustritts-Temperatur von 260°C erreicht wird, wird die Säure auf >98gew.% aufkonzentriert und wenn die Säure in einem ersten, kleineren Wärmetauscher im freien Zulauf auf <250 °C abgekühlt wird, kann die Pumpe die Säure durch den Hauptteil des Wärmetauschers und in den Kopf des Kondensationsturmes pumpen.

Die Wärme kann an ein Wärmeträgermedium wie z. B. Thermoöl abgegeben werden und mit diesem in einem separaten Wärmetauscher auf das Rohgas übertragen werden.

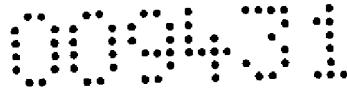
Da die Kondensationswärme und die Reaktionswärme der Säurebildung bei der Abkühlung frei werden, ist die Wärmemenge, die an das Rohgas übertragen werden kann immer geringer als die in der Rohgasvorwärmung verwertbare Wärme. Daher wird die Temperatur im Abgas nach dem Kondensationsturm je nach Gehalt an Schwefelgehalt des Rohgasstromes höher werden .

Dieser Energiegehalt des Gasstromes nach dem Kondensationsturm wird erfindungsgemäß zur Aufkonzentrierung der Dünnsäure aus der zweiten Reaktionsstufe mit Aktivkohle als Katalysator und Adsorbens genutzt. Der Aktivkohlekatalysator wird durch das abgeschiedene und zu Schwefelsäure oxidierte Schwefeldioxid belegt und muß periodisch mit Dünnsäure <5gew.% desorbiert werden. Die Dünnsäure aus diesem Reaktor gelangt in die Quenche und wird dort aufkonzentriert und danach in den Säurekreislauf im Kondensationsturm am Kopf miteingespeist.

Es ist üblich, nach der Quenche einen Aerosolabscheider entweder in Form eines Kerzenfilters oder eines Naßelektrofilters einzubauen.

Anwendungsbeispiel:

10000 kg/h eines Prozeßgases mit einer Konzentration von 8g/Nm³ an Schwefelwasserstoff, 10 vol % Sauerstoff, Rest Kohlendioxid und Stickstoff werden durch ein Gebläse mit 40 °C angesaugt und über den Wärmetauscher (W4) auf 330 °C vorgewärmt und gelangen auf den Katalysator (R1) , wo sich die Temperatur auf ca. 430°C durch die Reaktionswärme erhöht und der Schwefelwasserstoff zu 99,9 % zu Schwefeldioxid umgesetzt wird und dieses zu 99 % zu Schwefeltrioxid. Im Wärmetauscher (W3) wird der Gasstrom von 430 auf 270°C abgekühlt. Das Gas gelangt dann in den Kondensationsturm (K), wo es von 270 °C auf 120°C gekühlt wird und im Gegenstrom ca. 5000 kg/h 94 gew. % ige Säure mit 100 °C am Kopf aufgegeben wird, die sich über die Kolonne auf 260°C erwärmt und dabei auf 98 gew. % aufkonzentriert wird. Die konzentrierte Säure tritt mit 260°C in den Siliziumcarbid Plattenwärmetauscher (W1) ein und wird in diesem auf 220 °C abgekühlt, mit der Pumpe (P1) durch den Plattenwärmetauscher (W2) gefördert und auf 100 °C abgekühlt. Die aus dem Gasstrom im Kondensationsturm abgeschiedene Säuremenge von ca. 183 kg/h wird als Produkt abgegeben, während die restlichen 4700 kg/h Schwefelsäure zusammen mit den 300 kg/h 5 gew %iger Dünnsäure wieder am Kopf des Kondensationsturmes aufgegeben werden. Zur Kühlung der Säure in den Wärmetauschern W1 und W2 dient das Thermoöl



Marlotherm S , das mit 60 °C in den Wärmetauscher W2 eintritt und im Gegenstrom im W1 bis auf 230 °C erhitzt wird, in W3 auf 350°C erhitzt wird und die Wärme im Rippenrohrtauscher W4 an das Rohgas abgibt.

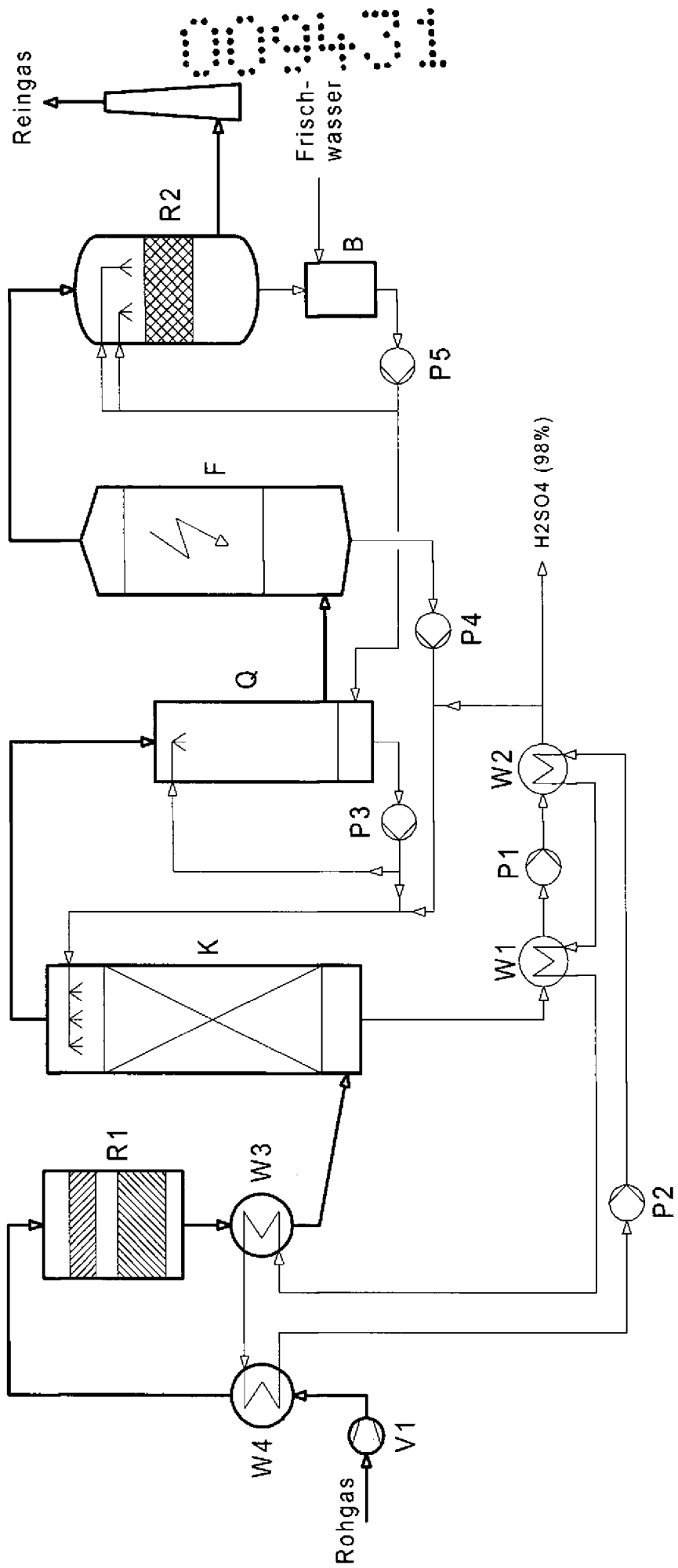
Das Abgas aus der ersten Oxidationsstufe wird mit 120 °C in die Quenche Q geleitet, wo es mit der 5 gew. % igen Dünnsäure aus der 2. Reaktionsstufe auf 50°C gequenchet wird.

In einer nachfolgenden Filterstufe F , die als Elektrofilter ausgeführt ist, werden die Aerosole abgeschieden und im nachfolgenden Aktivkohle-Reaktor wird das Schwefeldioxid bis auf einen Restgehalt von 40 mg/Nm³ abgetrennt. Die Regeneration der Aktivkohle erfolgt mit 5 % iger Dünnsäure periodisch im Abstand von 1 Stunde.



Patentansprüche:

1. Verfahren zur zweistufigen katalytischen Oxidation von Schwefel-Verbindungen in feuchten, Sauerstoff-haltigen Gasen und Abgasen mit anschließender Abscheidung der gebildeten konzentrierten Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe der überwiegende Teil der Schwefelkomponenten des Gasstromes in einem Reaktor/Katalysator (R1) umgesetzt wird, in einem Wärmetauscher von 380 bis 500°C, vorzugsweise 430 bis 450°C, auf 250 bis 330 °C, vorzugsweise 270 bis 290 °C, gekühlt wird, in einem Kondensationsturm (K) mit konzentrierter Schwefelsäure im Gegenstrom auf 60 bis 160°C, vorzugsweise 100 bis 140 °C abgekühlt wird, wobei das Verhältnis zwischen Gasstrom und Schwefelsäure im Kondensationsturm (K) so gewählt wird, daß die Schwefelsäure im Sumpf des Kondensationsturmes eine Temperatur von 220 bis 280°C, vorzugsweise 250 – 270°C erreicht, der Wärmeinhalt des heißen Schwefelsäurestromes im Gegenstromwärmetauscher (W1,W2) an ein Wärmeübertragungsmedium, vorzugsweise Thermoöl, übertragen wird und dieses im Wärmetauscher (W4) zur Vorwärmung des Rohgasstromes verwendet wird, während der abgekühlte Schwefelsäurestrom nach dem Gegenstromwärmetauscher wieder mit der Schwefelsäure-Pumpe (P1) am Kopf der Kondensationskolonne (K) aufgegeben wird und nur die jeweils auskondensierte Menge an konzentrierter Säure aus dem System abgezogen wird und danach der Gasstrom über eine Quenche (Q) und einen Aerosolabscheider (F) in eine zweite Stufe, bestehend aus einem Aktivkohlereaktor (R2) geleitet wird, in dem die noch nicht umgesetzten Schwefelkomponenten oxidiert und abgeschieden werden, wobei die Aktivkohle mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert wird und die verdünnte Schwefelsäure aus der Aktivkohleregeneration in der Quenche (Q) zur Kühlung des Gasstromes auf 40 bis 60 °C verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1., dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die mit der Schwefelsäure in Kontakt kommenden Teile der /des Gegenstromwärmetauscher (W1) (W2) aus Siliziumcarbid bestehen.
3. Verfahren nach Anspruch 1., dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstromwärmetauscher (W1) (W2) aus mindestens zwei Wärmetauschern besteht, die in Serie geschaltet sind und die Pumpe (P1) zur Umwälzung der konzentrierten Schwefelsäure nach dem Wärmetauscher (W1) in Strömungsrichtung geschaltet ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1., dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstromwärmetauscher als Plattenwärmetauscher ausgeführt sind.



© 2004

Patentansprüche:

1. Verfahren zur zweistufigen katalytischen Oxidation von Schwefel-Verbindungen in feuchten, Sauerstoff-haltigen Gasen und Abgasen mit anschließender Abscheidung der gebildeten konzentrierten Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe der überwiegende Teil der Schwefelkomponenten des Gasstromes in einem Reaktor/Katalysator (R1) umgesetzt wird, in einem Wärmetauscher von 380 bis 500°C, vorzugsweise 430 bis 450°C, auf 250 bis 330 °C, vorzugsweise 270 bis 290 °C, gekühlt wird, in einem Kondensationsturm (K) mit konzentrierter Schwefelsäure im Gegenstrom auf 60 bis 160°C , vorzugsweise 100 bis 140 °C abgekühlt wird, wobei das Verhältnis zwischen Gasstrom und Schwefelsäure im Kondensationsturm (K) so gewählt wird, daß die Schwefelsäure im Sumpf des Kondensationsturmes eine Temperatur von 220 bis 280°C, vorzugsweise 250 – 270°C erreicht, der Wärmeinhalt des heißen Schwefelsäurestromes im Gegenstromwärmetauscher (W1,W2) an ein Wärmeübertragungsmedium, vorzugsweise Thermoöl, übertragen wird und dieses im Wärmetauscher (W4) zur Vorwärmung des Rohgasstromes verwendet wird, während der abgekühlte Schwefelsäurestrom nach dem Gegenstromwärmetauscher wieder mit der Schwefelsäure-Pumpe (P1) am Kopf der Kondensationskolonne (K) aufgegeben wird und nur die jeweils auskondensierte Menge an konzentrierter Säure aus dem System abgezogen wird und danach der Gasstrom über eine Quenche (Q) und einen Aerosolabscheider (F) in eine zweite Stufe , bestehend aus einem Aktivkohlereaktor (R2) geleitet wird, in dem die noch nicht umgesetzten Schwefelkomponenten oxidiert und abgeschieden werden, wobei die Aktivkohle mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert wird und die verdünnte Schwefelsäure aus der Aktivkohleregeneration in der Quenche (Q) zur Kühlung des Gasstromes auf 40 bis 60 °C verwendet wird.
2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1., bestehend aus Reaktor R1, Wärmerückgewinnung W1,W2,W3,W4, Kondensationsturm K, Quenche Q , Aerosolabscheider F sowie Aktivkohlereaktor R2 , dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die mit der Schwefelsäure in Kontakt kommenden Teile der /des Gegenstromwärmetauscher (W1) (W2) aus Siliziumcarbid bestehen.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2. , dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstromwärmetauscher (W1) (W2) aus mindestens zwei Wärmetauschern besteht, die in Serie geschaltet sind und die Pumpe (P1) zur Umwälzung der konzentrierten Schwefelsäure nach dem Wärmetauscher (W1) in Strömungsrichtung geschaltet ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 2. , dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstromwärmetauscher als Plattenwärmetauscher ausgeführt sind.



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC: B01D 53/50 (2006.01); B01D 53/86 (2006.01); C01B 17/76 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: B01D 53/50 ; B01D 53/86 ; C01B 17/76		
Recherchierte Prüfstoff (Klassifikation): B01D		
Konsultierte Online-Datenbank: WPI, EPODOC, PAJ, STN-Patdpa, Espacenet, Internet		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 8. Oktober 2012 eingereichten Ansprüchen 1-4 erstellt.		
Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	EP 0972746 A1 (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR) 19. Jänner 2000 (19.01.2000) Ansprüche, Figur 2	1-4
A	US 2007110663 A1 (CHRISTENSEN et al.) 17. Mai 2007 (17.05.2007) Anspruch 1, Figur 2	1-4
A	WO 2011147431 A1 (HALDOR TOPSOE A/S,) 01. Dezember 2011 (01.12.2011) Ansprüche, Figur 1	1-4
A	JP 2000024461 A (CHIYODA CORP) 25. Jänner 2000 (25.01.2000) Patentabstract von Japan ()	1-4
Datum der Beendigung der Recherche: 6. März 2013		☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): STEPANOVSKY M.
^{*)} Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmel- gegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmel- gegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		