



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

207 182

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 01 B 17/76

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) WP C 01 B/ 2341 608 (22) 16.10.81 (44) 22.02.84

- 71) siehe (73)  
 72) MATROS, JURY S.;BORESKOV, GEORGY K.;LAKHMOSTOV, VIKTOR S.;VOLKOV, VIKTOR J.;SU;  
 IVANOV, ALEXEI A.;SU;  
 73) INSTITUT KATALIZA SIBIRSKOGO OTDELENIA AKADEMII NAUK SSSR, NOVOSIBIRSK, SU  
 74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 59892/11/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHWEFELTRIOXID

57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Verarbeitung von schwefelhaltigen Gasen, insbesondere auf ein Verfahren, zur Herstellung von Schwefeltrioxid. Der vorliegenden Erfindung wurde die Aufgabe zugrundegelegt, ein Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxid durch die Veränderung der technologischen Parameter des Prozesses zu entwickeln, welches hohe technisch-ökonomische Kennwerte aufweist und es möglich macht, Gase konstanter und stetlich wechselnder Zusammensetzung mit einem Schwefeldioxidgehalt von 0,6 bis 15-Vol.-% zu verarbeiten. Das Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxid besteht in der Oxydation von Schwefeldioxid in festangeordneter Katalysatorschicht bei periodischer alle 10 bis 200 Minuten vorgenommener Umkehrung des sich in der Katalysatorschicht bewegendes Stromes des Reaktionsgemisches, welches Schwefeldioxid enthält, oder bei der Veränderung der Temperatur dieses Reaktionsgemisches vor der Katalysatorschicht von 20 bis 200°C auf 350 bis 600°C während 0 bis 200 Minuten. Die vorliegende Erfindung kann bei der Schwefelsäureproduktion Anwendung finden. Fig. 1 und 2

Berlin, den 13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

234160 8

## Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxid

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Verarbeitung von schwefelhaltigen Gasen, insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxid. Die vorgeschlagene Erfindung kann bei der Schwefelsäureproduktion Anwendung finden.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die gegenwärtig bekannten Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxid durch Oxydation von Schwefeldioxid / unter anschließender Herstellung von Schwefelsäure / werden in Kontaktapparaten mit mehreren, meistens mit vier oder fünf adiabatischen Katalysatorschichten mit eingebauten oder Außenwärmeaustauschern zwischen den Schichten durchgeführt. Das Ausgangsgas tritt in den Kontaktapparat mit einer Temperatur von 20 bis 100 °C und wird in den Wärmeaustauschern durch das umgesetzte Gas auf die Temperatur des Reaktionsbeginns an der ersten Katalysatorschicht, 390 bis 440 °C, erhitzt. Eine besonders intensive Oxydation erfolgt an der ersten Schicht, in der der Umwandlungsgrad 0,7 bis 0,8 erreicht und das Gas aus dem Katalysator mit einer Temperatur um 600 °C austritt. Die Temperaturführung beim Betrieb des Apparates an allen Katalysatorschichten hält man konstant. Nach den genannten Verfahren oxydiert man Gase mit einem Gehalt an Schwefeldioxid von 7,5 bis 12 Vol.-%, die man entweder durch Verbrennung des elementaren Schwefels oder Rösten von schwefelhaltigen Erzen erhält.

( Siehe "Handbuch des Schwefelsäurewerkers", veröffentlicht im Jahre 1971, Verlag "Chimia" (Moskau); siehe

234160 8

-2-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

Seite 481).

Die Realisierung solcher Verfahren erfordert eine komplizierte konstruktive Ausführung der Kontaktapparate. Die bestehenden Verfahren machen es auch möglich, Schwefeltrioxid aus den Abgasen, beispielsweise in der Buntmetallurgie, mit einem Gehalt derselben an Kohlendioxid von 3,5 bis 7 Vol.-% zu erhalten. Dabei wird die Oberfläche der Wärmeaustauscher in den Kontaktapparaten bedeutend größer.

Zur Oxydation von Gasen mit einem Gehalt an Schwefeldioxid von weniger als 3,5 Vol.-% ist ständige Wärmezufuhr notwendig, wozu man als Brennstoff Masut oder Erdgas verwendet. Gase mit einem Gehalt an Schwefeldioxid von weniger als 2 bis 2,5 Vol.-% werden meistens nicht verarbeitet, weil der Prozeß wirtschaftlich nicht vertretbar wird, und solche Gase werden in die Atmosphäre geleitet, wodurch die Umwelt belastet und verunreinigt wird.

Gase mit einem Gehalt an Schwefeldioxid von mehr als 12 Vol.-% werden an den bestehenden Katalysatoren infolge hoher und dauernder Überhitzungen des Katalysators in der Reaktionszone (über 650 °C) nicht verarbeitet.

Es ist praktisch unmöglich, ohne spezielle Maßnahmen nach den bestehenden Verfahren die Abgase in der Buntmetallurgie mit wechselnder Zusammensetzung des Schwefeldioxids, die sich in kurzen Zeitabständen verändert, zu verarbeiten. Aus dem oben gesagten geht hervor, daß die bekannten Verfahren kompliziert in der apparativen Gestaltung sind und es nicht möglich machen, Gase mit niedrigem, wechselndem und hohem Gehalt an Schwefeldioxid in einem Bereich konstanter und zeit-

234160 8

-3-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

lich veränderlicher Konzentrationen zu verarbeiten.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxid zu entwickeln, welches hohe technisch-ökonomische Kennwerte aufweist und es möglich macht, Gase konstanter und zeitlich wechselnder Zusammensetzung mit einem Schwefeldioxidgehalt von 0,6 bis 15 Vol.-% zu verarbeiten.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxid durch die Veränderung der technologischen Parameter des Prozesses zu entwickeln, welches hohe technisch-ökonomische Kennwerte aufweist und es möglich macht, Gase konstanter und zeitlich wechselnder Zusammensetzung mit einem Schwefeldioxidgehalt von 0,6 bis 15 Vol.-% zu verarbeiten.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxid durch Oxydation von Schwefeldioxid in festgeordneter Katalysatorschicht, in dem man erfindungsgemäß die Oxydation bei periodischer, alle 10 bis 200 Minuten vorgenommener Umkehrung des sich in der Katalysatorschicht bewegendem Stroms des Reaktionsgemisches, welches Schwefeldioxid enthält, oder bei der Veränderung der Temperatur des Reaktionsgemisches vor der Katalysatorschicht von 20 bis 200 °C auf 390 bis 600 °C während 10 bis 200 Minuten durchführt.

Die Durchführung der Oxydation unter den oben genannten Bedingungen macht es möglich, einfache und billige Konstruk-

234160 8

-4-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

tionen der Kontaktapparate zu entwickeln, ihre Metallintensität gegenüber den bestehenden um das 10- bis 20fache zu senken und gleichzeitig deren Betriebssicherheit zu erhöhen. Es wird außerdem möglich, Schwefeldioxid in einem breiten Bereich konstanter und zeitlich wechselnder Konzentrationen enthaltende Gase zu verarbeiten. So ist es beispielsweise möglich, ohne zusätzliche Wärmezufuhr Gase mit einem Schwefeldioxidgehalt von 0,6 bis 2,5 Vol.-% zu verarbeiten, die in die Atmosphäre geleitet werden. Ein solches Verfahren zur Oxydation führt man zweckmäßigerweise bei zeitlich wechselndem Gehalt des Reaktionsgemisches an Schwefeldioxid von 0,6 bis 5 Vol.-% oder von 2 bis 9 Vol.-% bei beliebig niedrigen Anfangstemperaturen des Ausgangsreaktionsgemisches durch.

Hier und weiter nach dem Text versteht man unter dem "Ausgangsreaktionsgemisch" Gas an dem Eintritt in den Kontaktapparat und an dem Eintritt in die Reaktionszone, welches unumgesetztes Schwefeldioxid enthält, unter dem "Reaktionsgemisch" Gase, welche sowohl Schwefeldioxyd als auch Schwefeltrioxid enthalten und sich im Bereich des Beginns und des Endes der chemischen Reaktion befinden, unter dem "umgesetzten Reaktionsgemisch" Gase am Austritt aus der Reaktionszone und dem Kontaktapparat, welche vorwiegend Schwefeltrioxid enthalten.

Das Verfahren wird vorzugsweise wie folgt durchgeführt:

Man führt beispielsweise dem auf eine Temperatur von 500 °C erhitzten Katalysator ein Ausgangsreaktionsgemisch mit einem Schwefeldioxidgehalt von 1,0 oder 10 Vol.-% mit einer Temperatur von 20 °C zu. Durch den direkten Kontakt mit dem erhitzten Katalysator erhitzt sich das Gemisch und es setzt nach dem Erreichen der Temperatur des Reaktionsbeginns 390 °C

234160 8

-5-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

die Oxydationsreaktion ein. Dabei wird sich der Katalysator von der Seite des Eintritts des Ausgangsreaktionsgemisches unter Wärmeabgabe auf die Temperatur des Gemisches abkühlen und dadurch die Rolle des Regenerators erfüllen. Durch einen solchen Mechanismus der Wärmeübertragung in Längsrichtung der Katalysatorschicht entsteht eine wandernde Wärmefront (Reaktionszone), deren Temperaturprofil durch die Anfangskonzentration des Schwefeldioxids und andere Parameter bestimmt wird.

Damit die wandernde Wärmefront der Reaktion aus der Katalysatorschicht nicht "hinaustritt", muß man periodisch den Strom des Ausgangsreaktionsgemisches während beispielsweise 60 Minuten umkehren. Dabei beginnt sich wieder der an die Stelle des Einleitens des Ausgangsreaktionsgemisches anrenzende Bereich der Katalysatorschicht abzukühlen, und die Wärmefront beginnt in der entgegengesetzten Richtung zu wandern. Das Fehlen einer längeren Überhitzung des Katalysators bei der Verarbeitung von Gasen mit einem hohen Gehalt an Schwefeldioxid, beispielsweise bis 15 Vol.-%, sowie der intensive Verlauf der chemischen Reaktion bei der Verarbeitung von Gasen mit niedrigem Gehalt an Schwefeldioxid, beispielsweise 0,6 bis 2,5 Vol.-%, wird durch die Wahl einiger technologischer Parameter, durch die lineare Geschwindigkeit, die Umschaltdauer u. a. m. gewährleistet.

Das erfindungsgemäße Verfahren der Durchführung des Prozesses vermeidet die Anordnung von Wärmeaustauschern oder zusätzlicher Wärmequellen zur Erhitzung des Ausgangsreaktionsgemisches, weil die Katalysatorschicht selber die Rolle der Regeneratoren erfüllt, indem sie abwechselnd das Ausgangsreaktionsgemisch erhitzt und das umgesetzte Gemisch abkühlt. Bei einem solchen Verfahren zur Oxydation des Schwefel-

234160 8

-6-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

dioxids stellt sich in der Schicht eine Temperaturführung ein, die der theoretisch optimalen nahe liegt, was einen hohen Grad der Umwandlung des Schwefeldioxids in Schwefeltrioxid in einer Katalysatorschicht gewährleistet.

Wir schlagen eine zweite Variante der Reproduktion des Prozesses vor, die man in der Katalysatorschicht bei periodischer Veränderung der Temperatur des Ausgangsreaktionsgemisches von 20 bis 200 °C auf 390 bis 600 °C durchführen kann. Wenn an den Eintritt in die Katalysatorschicht ein Ausgangsreaktionsgemisch mit hoher Temperatur, beispielsweise 420 °C, gelangt, so bildet sich in dem Anfangsbereich der Katalysatorschicht ein Temperaturreprofil heraus, in dem die chemische Umwandlung abläuft. Die Erniedrigung der Temperatur des Ausgangsgemisches auf die minimalen Werte, beispielsweise auf 20 °C, kühlt den an die Stelle des Einleitens angrenzenden Katalysator ab. In der Schicht bildet sich eine nach dem Austritt hin wandernde Wärme front heraus, wo die chemische Umwandlung abläuft. Zu dem Zeitpunkt, der dem Vorliegen der Wärme front am Eintritt des Reaktionsgemisches entspricht, erhöht man die Temperatur des Ausgangsreaktionsgemisches wieder auf die maximalen Werte, und es bildet sich in dem Anfangsbereich der Schicht wieder ein Gebiet hoher Temperaturen, wo die chemische Umwandlung abläuft. Dann senkt man wieder die Anfangstemperatur, und es tritt in der Schicht wieder eine Wärme front auf, die die eben aus der Schicht "ausgetretene" Front gleichsam ersetzt. Bei einem solchen Verfahren der Durchführung der Oxydation des Schwefeldioxids stellt sich in der Katalysatorschicht im Durchschnitt dem theoretischen nahes Temperaturreprofil ein, was einen Umwandlungsgrad des Schwefeldioxids in Schwefeltrioxid bis 0,98 in einer Katalysatorschicht gewährleistet.

01 M11022\*0114RE

234160 8

-7-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

In der beiliegenden Zeichnung ist das Prinzip des erfindungsgemäßen Verfahrens näher erläutert.

Fig. 1: zeigt ein Schema der Oxydation des Ausgangsreaktionsgemisches in einer adiabatischen Katalysatorschicht;

Fig. 2: zeigt ein Oxydationsschema bei veränderter Temperatur;

Fig. 3: zeigt ein weiteres Oxydationsschema bei veränderter Temperatur.

Fig. 1 zeigt ein Schema der Oxydation des Ausgangsreaktionsgemisches in einer Katalysatorschicht. Dem Katalysator A, der auf eine Temperatur von  $500^{\circ}\text{C}$  vorerhitzt wurde, führt man beispielsweise ein Ausgangsreaktionsgemisch mit einem Gehalt an Schwefeldioxid von 3,5 Vol.-% mit einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  in der durch die ausgezogenen Pfeile angedeuteten Richtung zu. Dabei sind die Ventile 2 geöffnet und die Ventile 3 geschlossen. Beim Eintritt des Gemisches mit einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  in den erhitzten Katalysator A wird das Ausgangsreaktionsgemisch auf die Temperatur des Reaktionsbeginns  $390^{\circ}\text{C}$  erhitzt, wodurch in Längsrichtung der Schicht entsprechend der fortschreitenden Reaktion eine Wärme- $a_1$  entsteht. Nach 60 Minuten erreicht die Wärme- $a_1$  den Abschnitt  $a_2$ . Dabei entsteht vor der in der Filtrationsrichtung wandernden Wärme- $a_1$  eine Zone des auf die Temperatur des Ausgangsreaktionsgemisches  $20^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Katalysators A. Nach 60 Minuten nimmt man eine schnelle und gleichzeitige Umschaltung der Ventile 2 und 3 im entgegengesetzten Sinne vor und kehrt den Strom des Ausgangsreaktionsgemisches um (punktierter Pfeile). Dann wandert

234160 8

-8-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

die Reaktionswärmefront  $a_2$  in entgegengesetzter Richtung und wird nach weiteren 60 Minuten den Abschnitt  $a_1$  einnehmen, wonach sich der vollständige Zyklus, der 120 Minuten dauert, wiederholt, indem ein kontinuierliches Austreten des umgesetzten Reaktionsgemisches aus der Katalysatorschicht bewirkt wird.

Aus Fig. 1 ist zu ersehen, daß bei der Wanderung der Wärmefront  $a$  in den Bereich  $a_1$  und  $a_2$  vor dieser und nach dieser Katalysatorzonen bleiben, die sich an der chemischen Reaktion nicht beteiligen, sondern die Rolle der Regeneratoren erfüllen, das Ausgangsreaktionsgemisch von der Eintrittstemperatur  $20^\circ\text{C}$  auf die Temperatur des Reaktionsbeginns ständig erhitzen und das umgesetzte Reaktionsgemisch durch die Abgabe der Reaktionswärme an den auf eine Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  abgekühlten Katalysator A ständig abkühlen.

Fig. 2 zeigt ein Oxydationsschema, das bei einer Veränderung der Temperatur des Gemisches von  $20$  bis  $200^\circ\text{C}$  auf  $390$  bis  $600^\circ\text{C}$  während  $10$  bis  $200$  Minuten durchgeführt wird. Nach diesem Schema erfolgt die Zufuhr des Ausgangsreaktionsgemisches zur Katalysatorschicht in einer Richtung. In dem in zwei gleiche Teile  $A_1$  und  $A_2$  geteilten Katalysator wandert die Reaktionswärmefront abwechselnd aus dem Bereich  $a_1$  in den Bereich  $a_2$  und dann nach dem Schema  $a_2-a_1-a_2-a_1-a_2-a_1$  usw. Die Wanderung der Wärmefront  $a_1$  in den Bereich  $a_2$  und umgekehrt erfolgt durch abwechselnde Umschaltung der Ventile 1 bis 6. Dabei wird das umgesetzte Reaktionsgemisch aus der Katalysatorschicht in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung herausgeleitet. Man führt beispielsweise das Ausgangsreaktionsgemisch mit einem Gehalt an Schwefeldioxid von  $9$  Vol.-% mit einer Temperatur von  $70^\circ\text{C}$  dem auf eine

234160 8

-9-

13.5.1982

WF C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

Temperatur von 500 °C vorerhitzten Katalysator  $A_1$  in der durch die ausgezogenen Pfeile angedeuteten Richtung zu. Die entstandene Wärme­front beginnt aus dem Bereich  $a_1$  in den Bereich  $a_2$  zu wandern. Dabei sind die Ventile 1; 3 und 5 geöffnet und die Ventile 2; 4 und 6 geschlossen. Nach einem Zeitintervall von etwa 100 Minuten (die Zeit des Halbzyklus) geht das Reaktionsgemisch mit einer Temperatur von 500 °C in den nichterhitzten Teil der Schicht  $A_2$  über. Zu diesem Zeitpunkt beginnt man gleichzeitig die Ventile 1; 3 zu schließen, das Ventil 2 zu öffnen und das Ausgangsreaktionsgemisch mit einer Temperatur von 70 °C dem Teil der Schicht  $A_2$  zuzuführen. Nach dem vollständigen Schließen der Ventile 1; 3 und dem vollständigen Öffnen des Ventils 2 werden gleichzeitig die Ventile 4; 5 und 6 betätigt. Dabei wird das Ventil 5 geschlossen, die Ventile 4 und 6 werden geöffnet, und man führt das umgesetzte Reaktionsgemisch aus dem Teil der Schicht  $A_2$  dem Teil  $A_1$  zu und leitet aus dem Katalysator A heraus (punktier­te Pfeile). Bei dem Übergang der Wärme­front aus dem Bereich  $a_1$  in den Bereich  $a_2$  (und umgekehrt) beobachtet man abwechselnd sowohl in den oberen als auch den unteren Zonen der Teile der Schicht  $A_1$  und  $A_2$  deren Umspülung durch die wandernde Wärme­front, und ihre Temperatur steigt von 70 °C auf die maximale Temperatur 600 °C beziehungsweise sinkt von 600 °C auf 70 °C. Dabei wird der Mechanismus der Wanderung der Wärme­front durch die Katalysatorschicht unter abwechselnder Bildung heißer und kalter Katalysatorzonen, die die Rolle der Wärmeaustauscher erfüllen, genauso wie dies in dem Schema in Fig. 1 angedeutet, durchgeführt. Bei aufeinanderfolgendem Umschalten der Ventile 1 bis 6 führt man kontinuierliche Bewegung der Wärme­front nach dem Schema  $a_1 - a_2 - a_1 - a_2$  usw. in einer Richtung durch, indem man ein ebenfalls kontinuierliches Aus­treten des umgesetzten Reaktionsgemisches aus der Kataly-

234160 8

-10-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

satorschicht bewirkt.

In Fig. 3 ist ein anderes Schema der Oxydation dargestellt, das ebenfalls bei einer Veränderung der Temperatur des Gemisches von 20 bis 200 °C auf 390 bis 600 °C während 10 bis 200 Minuten durchgeführt wird. Nach diesem Schema erfolgt die Zufuhr des Ausgangsreaktionsgemisches zu der Katalysatorschicht, geteilt in zwei ungleiche Teile  $A_1$  und  $A_2$ , periodisch in zwei Richtungen. Dabei dient der Teil der Schicht  $A_2$  als periodischer "Zünder" für die Hauptschicht  $A_1$ , wobei man die Temperatur des Gemisches am Eintritt in die letztere periodisch verändert. Man führt beispielsweise dem auf eine Temperatur von 500 °C vorerhitzten Katalysator  $A_1$  und  $A_2$  ein Ausgangsreaktionsgemisch mit einem Gehalt an Schwefeldioxid von 0,6 Vol.-% und einer Temperatur von 200 °C in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung zu (Fig. 3a). Dabei entstehen in jedem Teil der Schicht  $A_1$  und  $A_2$  zwei Wärmefronten  $a_1$  und  $b_1$ , die in entgegengesetzten Richtungen zu wandern beginnen. Das Ventil 1 ist geschlossen, das Ventil 3 geöffnet, und das Ventil 2 öffnet man nicht vollständig, indem an eine langsame Bewegung der Wärmefront  $b_1$  (gegenüber der Bewegungsgeschwindigkeit  $a_1$ ) regelt. In einer Zeitperiode von 60 Minuten werden die Wärmefronten die Bereiche  $a_2$  beziehungsweise  $b_2$  erreichen (Fig. 3b), wonach man die Ventile 2 und 3 schließt, das Ventil 1 öffnet und das Ausgangsreaktionsgemisch in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung zuführt. Dabei wird das mit dem Ausgangsreaktionsgemisch eintretende Schwefeldioxid in der Reaktionszone  $b_2$  oxydiert, und da es in die Zone  $a_2$  nicht gelangt, so wird dort die Reaktion zum Stillstand kommen, und die Wärmefront  $a_2$  "tritt" aus der Schicht. Nach dem Erreichen nach Ablauf von 10 Minuten durch die Wärmefront  $b_2$  des in Fig. 3a

234160 8

-11-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

angedeuteten Bereiches spaltet sich diese in zwei Wärme-  
fronten  $a_1$  und  $b_1$  auf. In dieser Lage schaltet man die Ven-  
tile 1; 2 und 3 um, und der 70 Minuten dauernde Zyklus wie-  
derholt sich. Dabei verändert man vor dem Teil der Katalysa-  
torschicht  $A_1$  an der Stelle des Einleitens des Gemisches perio-  
disch, nach 70 Minuten, die Temperatur des Katalysators von  
200 °C auf 390 bis 600 °C. Bei aufeinanderfolgendem Umschal-  
ten der Ventile 1; 2 und 3 bewirkt man ein pulsierendes Zu-  
standekommen und Abklingen der Wärmefront  $a_1$ , was ein konti-  
nuierliches Austreten des umgesetzten Reaktionsgemisches aus  
der Katalysatorschicht gewährleistet. Dabei erfüllt der Teil  
der Katalysatorschicht  $A_2$  periodisch die Rolle eines "Zün-  
ders".

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher  
erläutert.

#### Beispiel 1

Ein bei der Verbrennung von Schwefel anfallendes Ausgangs-  
reaktionsgemisch, welches zu 10,5 Vol.-% aus Schwefeldioxid,  
zu 10,5 Vol.-% aus Sauerstoff und zu 79 Vol.-% aus Stickstoff  
besteht, führt man einem Kontaktapparat mit einer adiabati-  
schen Katalysatorschicht zu (Fig. 1). Man verwendet einen  
Katalysator der folgenden Zusammensetzung:  $V_2O_5$  6 bis 9 Ge-  
wichtsprozent,  $K_2O$  10 bis 16 Gewichtsprozent,  $SO_3$  8 bis  
12 Gewichtsprozent, Träger  $SiO_2$  alles übrige. Die Temperatur  
des Ausgangsreaktionsgemisches beträgt 20 °C, die bedingte  
Kontaktdauer etwa 6 Sekunden. Vor dem Einleiten des Aus-  
gangsreaktionsgemisches wird die Schicht auf eine Temperatur  
von 500 °C erhitzt.

234160 8

-12-

13.5.1982

WF C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

In dem vorliegenden Beispiel erfolgt die Umkehrung des Stromes des Reaktionsgemisches (Fig. 1) durch die Veränderung der Stelle dessen Einleitung auf Herausleiten nach 40 Minuten. Nach weiteren 40 Minuten wird wiederum eine Umkehrung des Stromes des Ausgangsreaktionsgemisches vorgenommen usw. Die Dauer eines Zyklus beträgt 80 Minuten. Der mittlere Umwandlungsgrad des Schwefeldioxids in Schwefeltrioxid während eines Zyklus beträgt 98,3 %, was dem Betrieb unter stationären Bedingungen eines Kontaktapparates mit fünf adiabatischen Katalysatorschichten mit den zwischengeschalteten Wärmeaustauschern äquivalent ist.

#### Beispiel 2

Ein beim Rösten von Schwefelkies anfallendes Ausgangsreaktionsgemisch, welches zu 7,5 Vol.-% aus Schwefeldioxid, zu 10,5 Vol.-% aus Sauerstoff und zu 82 Vol.-% aus Stickstoff besteht, führt man einem Kontaktapparat mit einer adiabatischen Katalysatorschicht zu (Fig. 1). Man verwendet einen Katalysator der in Beispiel 1 beschriebenen Zusammensetzung. Die Temperatur des Ausgangsreaktionsgemisches beträgt 150 °C, die bedingte Kontaktdauer etwa 5 Sekunden. Vor dem Einleiten des Ausgangsreaktionsgemisches wird die Schicht auf eine Temperatur von 550 °C erhitzt. Die Umkehrung des Stromes des Reaktionsgemisches erfolgt nach 55 Minuten. Die Dauer eines Zyklus beträgt 110 Minuten. Der mittlere Umwandlungsgrad des Schwefeldioxids in Schwefeltrioxid während eines Zyklus beträgt 98,5 %.

#### Beispiel 3

Ein bei der Verbrennung von Schwefel anfallendes Ausgangsreaktionsgemisch, welches zu 12 Vol.-% aus Schwefeldioxid, zu 11 Vol.-% Sauerstoff und zu 78 Vol.-% aus Stickstoff be-



234160 8

-14-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

### Beispiel 7

Man verwendet ein Ausgangsreaktionsgemisch und einen Katalysator, wie sie in Beispiel 1 beschrieben sind. Die Schicht des Katalysators ist in zwei gleiche Teile geteilt, dessen Betriebsprinzip in der Erläuterung zu Fig. 2 beschrieben ist.

In dem vorliegenden Beispiel wird die Veränderung der Temperatur des Reaktionsgemisches vor der Katalysatorschicht und ihren Teilen  $A_1$  und  $A_2$  durchgeführt (Fig. 2). Die summarische Katalysatormenge in beiden Teilen entspricht einer bedingten Kontaktdauer von 8 Sekunden. Der Schichtteil  $A_1$  wurde auf eine Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  vorerhitzt. Die Temperatur des Ausgangsreaktionsgemisches an dem Eintritt in den Teil  $A_1$  beträgt  $20^\circ\text{C}$ . Das Reaktionsgemisch passiert den Schichtteil  $A_1$  beziehungsweise  $A_2$ , verläßt die letzteren und den Apparat mit einer Temperatur, die sich gleichmäßig von  $20$  auf  $350^\circ\text{C}$  (während eines Halbzyklus von 55 Minuten) erhöht, wonach die Umschaltung der Klappen in gleicher Reihenfolge, wie sie in der Beschreibung zu Fig. 2 angeführt ist, vorgenommen wird. 35 Minuten nach dem Beginn des Zyklus erreicht die Temperatur des Reaktionsgemisches an dem Eintritt in den oberen Schichtteil  $A_2$   $250^\circ\text{C}$ , nach weiteren 10 Minuten  $280^\circ\text{C}$ , nach weiteren 10 Minuten  $320^\circ\text{C}$  und zum Zeitpunkt des Halbzyklus 55 Minuten  $350^\circ\text{C}$ . Nach der Umschaltung der Ventile nach Ablauf der genannten Halbzykluszeit von 55 Minuten führt man dem Schichtteil  $A_2$  in der durch die punktierten Pfeile angedeuteten Richtung das Ausgangsreaktionsgemisch zu. Nach weiteren 55 Minuten geht die Wärme front aus dem Bereich  $a_2$  vollständig in den Bereich  $a_1$  über, und der Zyklus, welcher 10 Minuten dauert, wiederholt sich. Der mittlere Umwandlungsgrad während eines Zyklus beträgt  $98,4\%$ , was dem Betrieb eines Kontaktapparates mit fünf hintereinander angeordneten Katalysator-

234160 8

-15-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

schichten mit den zwischengeschalteten Wärmeaustauschern äquivalent ist.

### Beispiel 8

Man verfährt analog zu Beispiel 7 und 1. Der Unterschied besteht darin, daß man das Umschalten der Ventile nach 55 Minuten und die Umverteilung des eintretenden Ausgangsreaktionsgemisches zwischen den Teilen des Katalysators  $A_1$  und  $A_2$  (siehe Fig. 2) zu dem Zeitpunkt vornimmt, wo die Wärmefronten  $a_1$  und  $a_2$  sich nacheinander in der Mitte der Teile der Schichten  $A_1$  und  $A_2$  befinden. Die Reihenfolge des Umschaltens der Ventile ist die gleiche wie in der Beschreibung zu Fig. 2. Den Halbzyklus (55 Minuten) beginnt man zu dem Zeitpunkt, wo die Wärmefront  $a_1$  sich in der Mitte der Schicht  $A_1$  befindet, und führt das Ausgangsreaktionsgemisch mit einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  in der durch die ausgezogenen Pfeile angedeuteten Richtung zu (Fig. 2). Die Wärmefront tritt durch den oberen Teil der Schicht  $A_2$  mit denselben Temperaturen wie in Beispiel 7 und erreicht nach dem Halbzyklus (55 Minuten) den Bereich  $a_2$  in der Mitte der Schicht  $A_2$ . Die Klappen werden umgeschaltet, und man führt das Ausgangsreaktionsgemisch mit einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  dem oberen Teil der Schicht  $A_2$  in der durch die punktierten Pfeile angedeuteten Richtung zu (Fig. 2). Nach weiteren 55 Minuten, das heißt nach dem Ablauf der Zykluszeit 110 Minuten, erreicht die Wärmefront  $a_2$  den Bereich  $a_1$  (in der Mitte der Schicht  $A_1$ ), und der Zyklus wiederholt sich. Dabei wird in jedem Halbzyklus das umgesetzte Reaktionsgemisch hintereinander aus den Teilen der Schicht  $A_1$  und  $A_2$  und aus dem Apparat mit sich gleichmäßig von  $20^\circ\text{C}$  auf  $350^\circ\text{C}$  verändernder Temperatur herausgeleitet.

234160 8

-16-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

#### Beispiel 9

Man verfährt analog zu Beispiel 7 mit dem Unterschied aber, daß man ein Ausgangsreaktionsgemisch, welches zu 0,6 Vol.-% aus Schwefeldioxid, zu 15 Vol.-% aus Sauerstoff und zu 84 Vol.-% aus Stickstoff besteht, hintereinander den Teilen der Schicht  $A_1$  und  $A_2$  (Fig. 2) mit einer Temperatur von 200 °C zuführt. Die Dauer des Zyklus beträgt 75 Minuten. Von Zyklus zu Zyklus verändert sich an dem Eintritt des Gemisches in die Teile  $A_1$  und  $A_2$  die Temperatur gleichmäßig von 200 °C auf 600 °C und sinkt auf 200 °C. Der mittlere Umwandlungsgrad während eines Zyklus beträgt 99,4 %.

#### Beispiel 10

Man verfährt analog zu Beispiel 7 mit dem Unterschied aber, daß man ein Ausgangsreaktionsgemisch mit einer sich von 0,6 bis 7 Vol.-% verändernden Schwefeldioxidkonzentration und einem Sauerstoffgehalt von 9 bis 10 Vol.-% hintereinander den Teilen der Katalysatorschicht  $A_1$  und  $A_2$  (Fig. 2) mit einer Temperatur von 100 °C zuführt. Die Dauer des Zyklus beträgt 80 Minuten, der mittlere Umwandlungsgrad während eines Zyklus 98,7 %.

#### Beispiel 11

Ein sich bei der Verbrennung von Schwefel bildendes Ausgangsreaktionsgemisch, welches zu 12 Vol.-% aus Schwefeldioxid, zu 9 Vol.-% aus Sauerstoff und zu 79 Vol.-% aus Stickstoff besteht, führt man einem Kontaktapparat mit "Zünder" zu, wie dies in Fig. 3 gezeigt ist. Der Katalysator wird auf eine Temperatur von 500 °C vorerhitzt. Die bedingte Kontaktdauer beträgt 9 Sekunden, die Temperatur des Ausgangsreaktionsgemisches 20 °C. Das Ausgangsreaktionsgemisch führt man der Katalysatorschicht  $A_1$  und dem "Zünder"  $A_2$

234160 8

-17-

13.5.1982

WF C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

(Fig. 3a) während 170 Minuten zu, wonach die Wärmefronten  $a_1$  und  $b_1$  die Bereiche  $a_2$  beziehungsweise  $b_2$  erreichen. Während weiterer 30 Minuten führt man das Ausgangsreaktionsgemisch der Schicht  $A_1$  über den "Zünder"  $A_2$  zu, wie dies in Fig. 3b gezeigt ist, während derer die Wärmefront  $b_2$  den Bereich  $a_1$  und  $b_1$  erreicht und die Wärmefront  $a_2$  aus der Schicht  $A_1$  ausgeblasen wird. Zum Zeitpunkt der Aufspaltung der Wärmefront  $b_2$  in zwei Fronten beträgt in dem oberen Teil der Schicht  $A_1$  und in dem unteren Teil der Schicht  $A_2$  die Temperatur zum Zeitpunkt des Umschaltens nach 170 Minuten  $20^\circ\text{C}$ , nach weiteren 15 Minuten  $180^\circ\text{C}$ , nach weiteren 5 Minuten  $350^\circ\text{C}$  und nach weiteren 30 Minuten  $600^\circ\text{C}$ . Zu diesem Zeitpunkt (nach 30 Minuten) werden die Klappen in der Beschreibung zu Fig. 3 angeführten Reihenfolge wieder umgeschaltet, und man leitet das Ausgangsreaktionsgemisch mit einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  zwischen die Teile der Katalysatorschicht  $A_1$  und  $A_2$ . Das System nimmt die in Fig. 3a dargestellte Lage ein, was einer Zyklusdauer von 200 Minuten entspricht. Der mittlere Umwandlungsgrad während eines Zyklus beträgt 98,1 %, was dem Betrieb eines Kontaktapparates mit fünf adiabatischen Katalysatorschichten und den zwischengeschalteten Wärmeaustauschern äquivalent ist.

#### Beispiel 12

Man verfährt analog zu Beispiel 11 mit dem Unterschied aber, daß man ein Ausgangsreaktionsgemisch dem Katalysator mit einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  zuführt. Die Zyklusdauer beträgt 150 Minuten, der mittlere Umwandlungsgrad während eines Zyklus 98,2 %.

234160 8

-18-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

#### Beispiel 13

Man verfährt analog zu Beispiel 11 mit dem Unterschied aber, daß man ein Ausgangsreaktionsgemisch, welches zu 1,5 Vol.-% aus Schwefeldioxid, zu 15 Vol.-% aus Sauerstoff und zu 83,5 Vol.-% aus Stickstoff besteht, bei einer Zyklusdauer von 130 Minuten verarbeitet. Der durchschnittliche Umwandlungsgrad während eines Zyklus beträgt 99,3 %.

#### Beispiel 14

Ein bei der Verbrennung von Schwefel anfallendes Ausgangsreaktionsgemisch, welches zu 15 Vol.-% aus Schwefeldioxid, zu 11 Vol.-% aus Sauerstoff und zu 74 Vol.-% aus Stickstoff besteht, führt man einem Kontaktapparat mit einer Katalysatorschicht zu, und es kann ein beliebiges in den Figuren 1; 2 und 3 dargestelltes Schema realisiert werden. Die Temperatur des Ausgangsreaktionsgemisches in der ersten Stufe beträgt 50 °C, die bedingte Kontaktdauer 5 Sekunden. Vor dem Einleiten des Ausgangsreaktionsgemisches erhitzt man die Katalysatorschicht auf eine Temperatur von 500 °C. Dabei beträgt der mittlere Umwandlungsgrad des Schwefeldioxids in Schwefeltrioxid nach der ersten Stufe 94 % bei einer Zyklusdauer von 110 Minuten. Ein solcher Umwandlungsgrad ist verhältnismäßig nicht hoch, und es ist noch eine weitere Nachoxydation des verbliebenen Schwefeldioxids erforderlich. Dazu leitet man das gebildete Reaktionsgemisch der ersten Absorptionsstufe zu, nach welcher man das Reaktionsgemisch, welches 0,75 Vol.-% Schwefeldioxid, 3,6 Vol.-% Sauerstoff, Rest Stickstoff enthält, mit einer Temperatur von 60 °C und einer bedingten Kontaktdauer von 5 Sekunden in die zweite Katalysatorschicht einleitet, die die zweite Kontaktstufe darstellt. In dieser wird das Reaktionsgemisch bis zu einem hohen Umwandlungsgrad von 99,8 % bei einer Zyklusdauer von

234160 8

-19-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

80 Minuten nachoxydiert. Das Schema des Kontaktapparates kann dem für die erste Stufe gewählten Schema analog sein oder beliebig anders gemäß den Figuren 1; 2 und 3 sein. Der Katalysator für die erste und zweite Stufe ist dem in Beispiel 1 beschriebenen analog.

#### Beispiel 15

Ein bei der Verbrennung von Schwefel in der mit Sauerstoff gesättigten Luft anfallendes Ausgangsreaktionsgemisch, welches zu 15 Vol.-% aus Schwefeldioxid, zu 12 Vol.-% aus Sauerstoff und zu 73 Vol.-% aus Stickstoff besteht, führt man der ersten Kontaktstufe zu. Die übrigen Bedingungen sind analog den in Beispiel 14 beschriebenen. Nach der ersten Kontaktstufe beträgt der Umwandlungsgrad bei einer Zyklusdauer von 160 Minuten 94,2 %. Nach der ersten Absorptionsstufe gelangt das Reaktionsgemisch in die zweite Kontaktstufe mit einem Gehalt an Schwefeldioxid von 0,886 Vol.-%, an Sauerstoff von 4,07 % (der Rest ist Stickstoff) bei einer Zyklusdauer von 80 Minuten; das Reaktionsgemisch kontaktiert bis zu einem Gesamtumwandlungsgrad von 99,87 %.

#### Beispiel 16

Man verfährt analog zu Beispiel 1 mit dem Unterschied aber, daß sich in dem Ausgangsreaktionsgemisch der Gehalt an Schwefeldioxid nach dem Zufallsgesetz in der Zeit von 0,6 bis 5 Vol.-% verändert, während der Sauerstoffgehalt ungefähr unverändert bleibt und 9 Vol.-% beträgt. Die Dauer eines Zyklus beträgt 80 Minuten, der mittlere Umwandlungsgrad 98,6 %.

234160 8

-20-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

Beispiel 17

Man verfährt analog zu Beispiel 1 mit dem Unterschied aber, daß sich in dem Ausgangsreaktionsgemisch der Gehalt an Schwefeldioxid in der Zeit von 29 Vol.-% verändert, während der Sauerstoffgehalt ungefähr unverändert bleibt und 12 Vol.-% beträgt. Die Dauer eines Zyklus beträgt 90 Minuten, der mittlere Umwandlungsgrad 98,2 %.

Beispiel 18

Man verfährt analog zu Beispiel 14 mit dem Unterschied aber, daß der Gehalt an Schwefeldioxid 11,5 Vol.-%, der an Sauerstoff 9,5 Vol.-%, der an Stickstoff alles übrige beträgt. Der Umwandlungsgrad des Schwefeldioxids in der ersten Kontaktstufe beträgt 94,6 %, nach der zweiten Kontaktstufe 99,9 %.

234160 8

-21-

13.5.1982

WP C 01 B/234 160/8

59 892/11/39

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Schwefeltrioxid durch Oxydation von Schwefeldioxid in festangeordneter Katalysatorschicht, gekennzeichnet dadurch, daß man die Oxydation bei periodischer, alle 10 bis 200 Minuten vorgenommener Umkehrung des sich in der Katalysatorschicht bewegendem Stroms des Reaktionsgemisches, welches Schwefeldioxid enthält, oder bei der Veränderung der Temperatur des Reaktionsgemisches vor der Katalysatorschicht von 20 bis 200 °C auf 390 bis 600 °C während 10 bis 200 Minuten durchführt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Oxydation bei zeitlich wechselndem Gehalt des Reaktionsgemisches an Schwefeldioxid von 0,6 bis 5 Vol.-% durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Oxydation bei zeitlich wechselndem Gehalt des Reaktionsgemisches an Schwefeldioxid von 2 bis 9 Vol.-% durchgeführt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

21.MAI1982\*0114

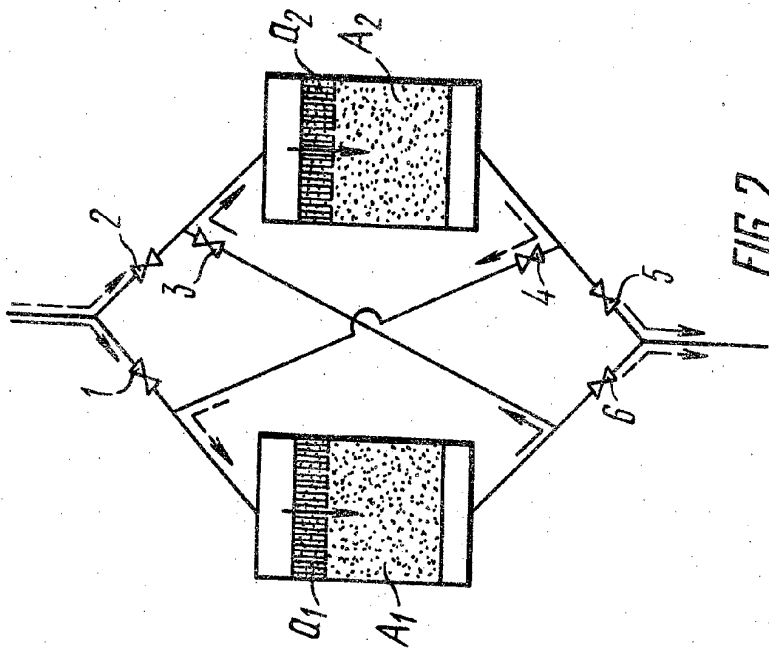


FIG. 2

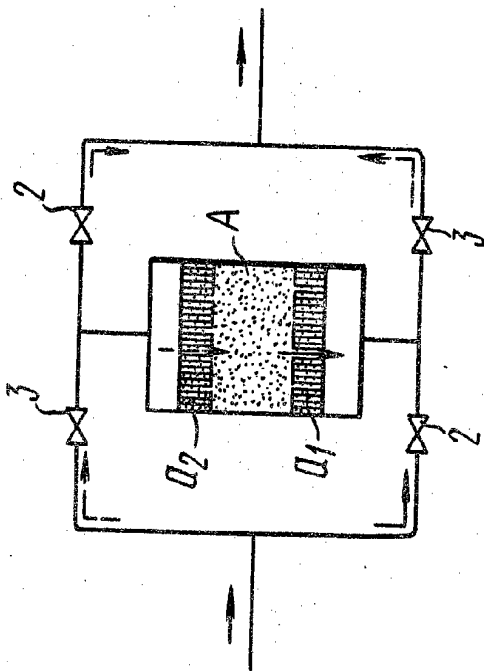


FIG. 1

