



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 410 542 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: A 28/96
(22) Anmeldetag: 09.01.1996
(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.2002
(45) Ausgabetag: 26.05.2003

(51) Int. Cl.⁷: **C01B 17/80**

(73) Patentinhaber:
KANZLER WALTER DIPL.ING.
A-8010 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG VON SCHWEFELVERBINDUNGEN AUS GASEN

AT 410 542 B

(57) Eine Vorrichtung zur Oxidation von Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Merkaptanen, Schwefeldioxid und anderen Schwefelverbindungen zu Schwefeltrioxid an Oxidationskatalysatoren unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelsäure, ist dadurch charakterisiert, dass sie in Strömungsrichtung des die Schwefelverbindung enthaltenden Gases gesehen, einen zwischen zwei Wärmetauschern (3) eingebauten Katalysator (4), aufweist und weiters den Wärmetauschern (3) jeweils vor- und nachgeschaltete Regeneratoren (2) aufweist, sodaß sich ein symmetrischer Aufbau der Vorrichtung ergibt, wobei die Wärmetauscher die Temperatur am Ein- und Austritt des Katalysators konstant halten und die Regeneratoren (2) die Schwefelverbindung jeweils vor deren Zufuhr zum Katalysator (4) auf eine Temperatur von ca. 400 °C vorerhitzen, wobei die symmetrische Anordnung bezüglich der Strömungsrichtung in einem Zyklus von 1 - 5 Minuten abwechselnd betrieben wird und dieser ein Naßelektrofilter (6) nachgeschaltet ist, an welchem Schwefelsäureaerosole, die bei der Abkühlung der feuchten Reaktionsprodukte entstehen, abgeschieden werden.

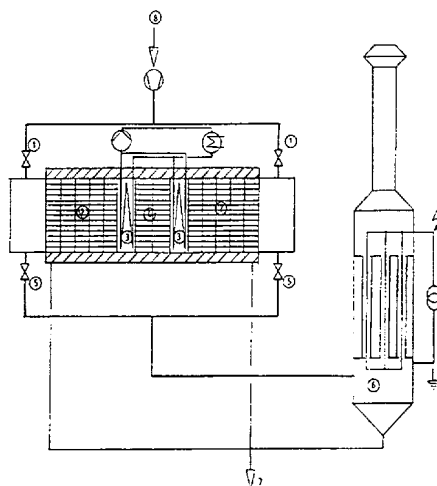


Fig. 1

Oxidierbare Verbindungen liegen oft in sehr niedrigen Konzentrationen und in großen Abluftmengen vor.

Insbesondere Schwefelwasserstoff und Mercaptane haben bekanntlich extrem starke Geruchswirkung.

- 5 Die niedrige Konzentration dieser Abgase macht die ansonsten z.B. in der Viskoseindustrie übliche Adsorption an Aktivkohle unwirtschaftlich und außerdem entstehen bei der Regeneration der Aktivkohle Sicherheitsrisiken.

Bei biologischen und chemischen Waschverfahren werden Gipsabfälle produziert, die wiederum neuen Abfall darstellen, da sie kaum in brauchbarer Qualität zu erhalten sind.

- 10 Die katalytische Oxidation von Schwefelkomponenten in Abgasen und Ablüften, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Mercaptanen, COS u.a. für hochkonzentrierte Abgase wird seit geraumer Zeit durchgeführt, jedoch ist die Wärmerückgewinnung mit rekuperativen Wärmetauschern wegen der Taupunktunterschreitung bei der Abkühlung des Abgasstromes und die vollständige Abscheidung der Schwefelaerosole für große Abgasmengen sehr teuer.

- 15 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem große Abgasmengen mit Gehalten an Schwefelkomponenten bis ca. 3 g/Nm³ möglichst ohne Zusatz von Wärmeenergie und mit geringen Investitionskosten gereinigt werden können.

- Die Aufgabe wird in einer Vorrichtung zur Oxidation von Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Mercaptanen, Schwefeldioxid und anderen Schwefelverbindungen unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelverbindungen dadurch gelöst, daß die Vorrichtung in Strömungsrichtung des die Schwefelverbindung enthaltenden Gases gesehen, einen zwischen zwei Wärmetauschern eingebauten Katalysator aufweist und weiters den Wärmetauschern jeweils vor- und nachgeschaltete Regeneratoren aufweist, so daß sich ein symmetrischer Aufbau der Vorrichtung ergibt, wobei die Wärmetauscher die Temperatur am Ein- und Austritt des Katalysators konstant halten und die Regeneratoren die Schwefelverbindung jeweils vor deren Zufuhr zum Katalysator auf eine Temperatur von ca. 400 °C vorerhitzen, wobei die symmetrische Anordnung bezüglich der Strömungsrichtung in einem Zyklus von 1 - 5 Minuten abwechselnd betrieben wird und dieser ein Naßelektrofilter nachgeschaltet ist, an welchem Schwefelsäureaerosole, die bei der Abkühlung der feuchten Reaktionsprodukte entstehen, abgeschieden werden.

- 30 Da die Umsetzung der Schwefelkomponenten immer über Schwefeldioxid als Zwischenprodukt erfolgt und der Umsatz von Schwefeldioxid zu Schwefeldioxid eine Gleichgewichtsreaktion ist, bei der beste Umsatz je nach Katalysatortyp bei ca. 410 °C liegt, muß der Katalysator möglichst isotherm betrieben werden.

- Da zum Erzielen guter Umsetzungen relativ große Katalysatormassen zum Einsatz gelangen, würde der Einbau des Katalysators direkt zwischen zwei Regeneratoren ein Temperaturprofil im Katalysator erzeugen, das in der Mitte des Katalysators einen Höhepunkt hat, und dadurch den Umsatz negativ beeinflusst.

- Es hat sich daher als unbedingt erforderlich erwiesen, daß die Temperatur am Eintritt und am Austritt des Katalysators durch Heizung und/oder Kühlung auf einem konstanten Wert gehalten wird.

- 40 Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 410 °C, die Rohgastemperatur z.B. 30 °C und die Reaktionswärme von 1 g/Nm³ Schwefelkohlenstoff verursacht in Luft ca. 12 °C Temperaturerhöhung. Bei einem Wirkungsgrad der Regeneratoren von ca. 97 % läuft eine typische Anlage nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne Zufuhr von externer Wärme. Trotzdem ist es erforderlich, den Katalysator durch ein Wärmedium über die Wärmetauscher vor und nach dem Katalysator isotherm zu halten.

- Bei unterautothomer Fahrweise, das heißt, daß während des Betriebes der Anlage am Katalysator weniger Reaktionswärme frei wird, als die Abgas und Isolationsverluste betragen, wird über das Wärmeträgermedium (z.B. Salzschnmelzen) die fehlende Wärme zugeführt, während bei überautothomer Fahrweise der Anlage auch Wärme in einem Abhitzekessel aus dem System ausgekoppelt werden kann.

- Als Regeneratoren können verschiedenste keramische Speichermassen verwendet werden, am leistungsfähigsten in Bezug auf Austauschfläche und Druckverlust haben sich jedoch Wabenkörpersteine erwiesen, die einen hydraulischen Durchmesser der Kanäle von 2 - 3 mm aufweisen und Steine mit 150 * 150 mm Querschnitt und 300 mm Länge in Strömungsrichtung lang sind.

Dadurch, daß die ausreagierten Abgase in der Anlage wieder unter den Taupunkt der gebildeten Schwefelsäure abgekühlt werden, bildet sich im kühleren Teil der Anlage Schwefelsäure, die mit einer Konzentration von 30 - 50 Gew. % teilweise ausfällt und sich am Boden des Apparates sammelt.

Der restliche Teil der Schwefelsäure bleibt als feines Aerosol im Abgas. Es hat sich gezeigt, daß diese Aerosole nur mit einem säurefesten Naßelektrofilter mit brauchbarem Wirkungsgrad (> 99,9 %) aus dem Abgas abgeschieden werden können.

Als brauchbar haben sich Röhrenelektrofilter erwiesen, deren Röhren einen Durchmesser von 250 mm haben, in deren Mitte die Sprühelektrode angeordnet ist.

Anwendungsbeispiel:

1000 Nm³/h Abluft aus einer Viskosefaserspinnmaschine enthalten 300 mg/Nm³ Schwefelwasserstoff und 300 mg/Nm³ Schwefelkohlenstoff und das Abgas hat eine Temperatur von 30 °C. Das Abgas wird vom Ventilator V angesaugt und über eine Rohgasklappe 1 über die Vorkammer des Apparates in einen der Regeneratoren 2 gefördert. Die Regeneratoren bestehen aus 4 Stück parallelen Steinen und je 5 Stück hintereinandergeschalteten Steinen mit den Abmessungen 150 * 150 mm Querschnitt quer zur Strömungsrichtung und je 300 mm Länge in Strömungsrichtung und haben Kanäle mit 2,9 * 2,9 mm Querschnitt, die in Summe eine Oberfläche von 850 m² ergeben.

In diesem Regenerator wird das Rohgas am Eintritt von 30 auf 398 °C erhitzt und im nachfolgenden Katalysator 3 von 398 °C auf 403 °C erhitzt. Der Katalysator besteht aus Titanoxid mit einer Imprägnierung mit Platin und Vanadiumpentoxid. Am Katalysator 4 werden die Komponenten Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zu 99,9 % abgebaut und zu 90 % wird das gebildete Schwefeldioxid zu Schwefelsäure umgesetzt. Dabei erwärmt sich der Katalysator auf ca. 410 °C. Der nachfolgende Wärmetauscher 3 gibt nur unwesentliche Wärmemengen an das Gas ab und der Regenerator 2 kühlt den Gasstrom wieder auf 42 °C ab. Im Laufe der Zykluszeit von ca. 2 Minuten schwanken die angegebenen Temperaturen ca. 5 °C auf und ab.

Im kühleren Teil der Regeneratoren 2 und in deren Vorkammern scheidet sich ca. 25 % der gebildeten Schwefelsäure ab und läuft über einen Bodenablauf mit einer Konzentration von 39 % ab. Die Abgase werden dann in der Naßelektrofilter 6 gedrückt, der aus 4 Stück Röhren mit 4 m Länge besteht, in deren Mitte die Sprühelektroden angeordnet sind. Bei einer Beaufschlagung mit einer Spannung von 45 KV scheiden sich an den Röhren die Schwefelsäuretröpfchen, deren Größe unterhalb von 0,1 µ liegt, zu 99,9 % ab und auch das nicht vollständig ausreagierte Schwefeldioxid wird zu Schwefelsäure oxidiert und als solche abgeschieden.

Bezugszeichen der Figur 1:

- 1 Rohgaseinlassklappen
- 2 Keramikregeneratoren
- 3 Heizregister/Wärmetauscher
- 4 Katalysator
- 5 Auslassklappen
- 6 Naßelektrofilter
- 7 Schwefelsäure Auslass
- 8 Abgaseintritt

PATENTANSPRÜCHE:

1. Vorrichtung zur Oxidation von Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Merkaptanen, Schwefeldioxid und anderen Schwefelverbindungen zu Schwefeltrioxid an Oxidationskatalysatoren unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung in Strömungsrichtung des die Schwefelverbindung enthaltenden Gases gesehen, einen zwischen zwei Wärmetauschern (3) eingebauten Katalysator (4) aufweist und weiters den Wärmetauschern (3) jeweils vor- und

nachgeschaltete Regeneratoren (2) aufweist, sodaß sich ein symmetrischer Aufbau der Vorrichtung ergibt, wobei die Wärmetauscher die Temperatur am Ein- und Austritt des Katalysators konstant halten und die Regeneratoren (2) die Schwefelverbindung jeweils vor deren Zufuhr zum Katalysator (4) auf eine Temperatur von ca. 400 °C vorerhitzen, wobei die symmetrische Anordnung bezüglich der Strömungsrichtung in einem Zyklus von 1 - 5 Minuten abwechselnd betrieben wird und dieser ein Naßelektrofilter (6) nachgeschaltet ist, an welchem Schwefelsäureaerosole, die bei der Abkühlung der feuchten Reaktionsprodukte entstehen, abgeschieden werden.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1., dadurch gekennzeichnet, daß als Speichermasse für die statischen Regeneratoren 2 prismenförmige Wabenkörper verwendet werden, die in Strömungsrichtung eine Länge von 200 bis 500 mm (vorzugsweise 300 mm) aufweisen und einen Querschnitt von 0,01 bis 0,04 m², vorzugsweise 0,025 m² aufweisen und die in Strömungsrichtung Kanäle mit einem hydraulischen Durchmesser von 0,2 bis 0,4 mm und eine spezifische Oberfläche von 600 bis 1200 m²/m³ aufweisen.

HIEZU 1 BLATT ZEICHNUNGEN

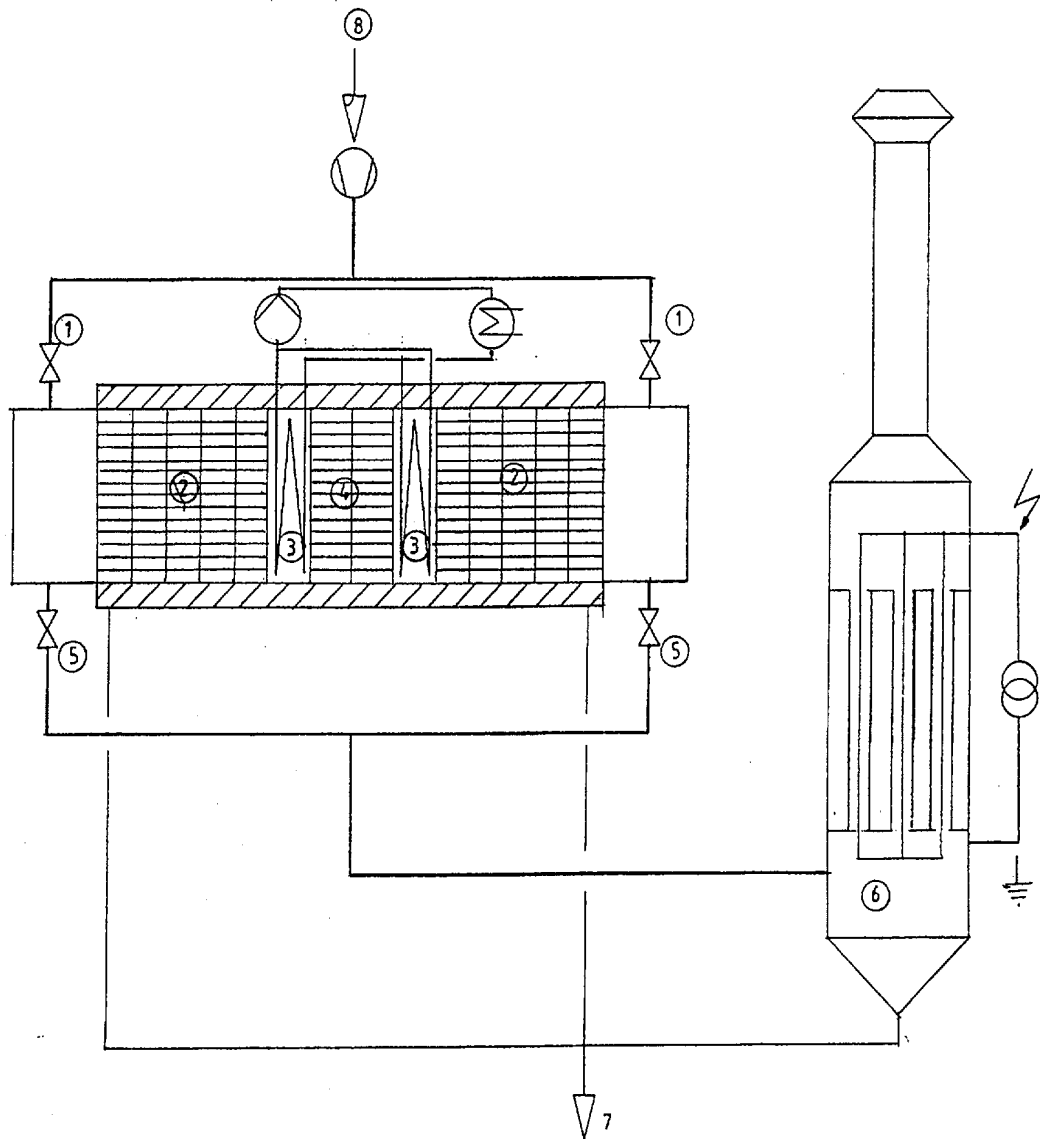


Fig. 1