



(10) **DE 10 2015 114 875 A1** 2017.03.09

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2015 114 875.7**

(22) Anmeldetag: **04.09.2015**

(43) Offenlegungstag: **09.03.2017**

(51) Int Cl.: **C01B 17/765 (2006.01)**

(71) Anmelder:
ThyssenKrupp AG, 45143 Essen, DE;
ThyssenKrupp Industrial Solutions AG, 45143
Essen, DE

(74) Vertreter:
Andrejewski - Honke Patent- und Rechtsanwälte
GbR, 45127 Essen, DE

(72) Erfinder:
Thielert, Holger, Dr.-Ing., 44379 Dortmund, DE;
Guetta, Zion, Dr.-Ing., 44329 Dortmund, DE

(56) Ermittelte Stand der Technik:

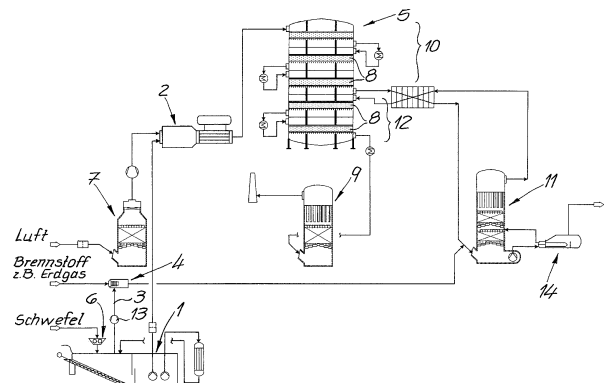
US	5 593 652	A
US	2 520 454	A
US	3 443 896	A
US	4 123 107	A
US	4 213 958	A

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelsäure**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure, wobei elementarer Schwefel in einer Aufschmelzstufe aufgeschmolzen wird. Aus dem aufgeschmolzenen Schwefel wird anschließend Schwefelsäure erzeugt. Die in der Aufschmelzstufe entstehenden schwefelhaltigen Abgase werden einer Oxidation unterzogen, bei der schwefelhaltige Komponenten der Abgase zu Schwefeldioxid oxidiert werden. Dieses Schwefeldioxid wird zu zumindest einem Reaktionsprodukt weiterverarbeitet.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure, wobei elementarer Schwefel in einer Aufschmelzstufe aufgeschmolzen wird und aus dem aufgeschmolzenen Schwefel anschließend Schwefelsäure erzeugt wird. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens. – Im Rahmen der Erfindung wird Schwefelsäure insbesondere mittels des Kontaktverfahrens bzw. Doppelkontaktverfahrens hergestellt, wobei der aufgeschmolzene Schwefel zunächst zu Schwefeldioxid oxidiert wird und anschließend das Schwefeldioxid in einem Konverter mittels eines Katalysators zu Schwefeltrioxid weiter oxidiert wird. Aus dem Schwefeltrioxid wird dann Schwefelsäure erzeugt. Die Schwefelsäure kann vor allem zur Erzeugung von phosphathaltigen Düngemitteln eingesetzt werden.

[0002] Verfahren der eingangs genannten Art sind aus der Praxis in verschiedenen Ausführungsvarianten bekannt. Beim Aufschmelzen des elementaren Schwefels in der Aufschmelzstufe treten Emissionen in Form von Abgasen auf, die insbesondere Schwefeldioxid (SO_2), elementaren Schwefel, Schwefelwasserstoff (H_2S) und Wasser enthalten. Der in diesen Abgasen enthaltene elementare Schwefel kann sich beim Abkühlen in der Anlage in Form von unerwünschten festen Verunreinigungen absetzen. Im Übrigen können sich die Schwefeldämpfe entzünden und stellen insoweit ein Explosionsrisiko dar. – In der Vergangenheit wurden die Abgasemissionen häufig dampfförmig über Schornsteine an die Umgebung abgelassen. Höhere Umweltaforderungen lassen diese Handhabung bei neuen Anlagen nicht mehr zu. Weiterhin ist es auch bekannt, die in der Aufschmelzstufe entstehenden Abgase anschließend zu waschen. Zur Abkühlung und Trennung der einzelnen Abgaskomponenten ist hierzu jedoch ein nachteilhaft hoher anlagentechnischer Aufwand erforderlich.

[0003] Demgegenüber liegt der Erfindung das technische Problem zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem die in der Aufschmelzstufe entstehenden Abgase auf einfache und in umwelttechnischer Hinsicht problemlose Weise behandelt werden können. Der Erfindung liegt weiterhin das technische Problem zugrunde, eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens anzugeben.

[0004] Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure, wobei elementarer Schwefel in einer Aufschmelzstufe aufgeschmolzen wird und wobei aus dem aufgeschmolzenen Schwefel anschließend Schwefelsäure erzeugt wird, wobei die in der Aufschmelzstufe entstehenden schwefelhal-

tigen Abgase einer Oxidation unterzogen werden, bei der schwefelhaltige Komponenten der Abgase zu Schwefeldioxid oxidiert werden und wobei das in den Abgasen enthaltene Schwefeldioxid daraufhin zu zumindest einem Reaktionsprodukt – insbesondere zu Schwefelsäure – weiterverarbeitet wird. – Der Erfindung liegt insoweit die Erkenntnis zugrunde, dass die in der Aufschmelzstufe entstehenden Abgase im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht nur einfach und effektiv entsorgt werden können, sondern zusätzlich zu nutzbaren Reaktionsprodukten weiterverarbeitet werden können. Der Erfindung liegt weiterhin die Erkenntnis zugrunde, dass die erfindungsgemäße Verfahrensführung mit einer vorteilhaften Energiebilanz möglich ist.

[0005] Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die Herstellung der Schwefelsäure mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zunächst in an sich bekannter Weise nach einem Kontaktverfahren bzw. Doppelkontaktverfahren erfolgt. Zweckmäßigerweise wird der in der Aufschmelzstufe aufgeschmolzene Schwefel in eine erste Oxidationsstufe eingeführt und dort mit Sauerstoff bzw. Luftsauerstoff zu Schwefeldioxid oxidiert bzw. verbrannt. Weiterhin liegt es im Rahmen der Erfindung, dass dieses Schwefeldioxid anschließend – bevorzugt gemeinsam mit Luft – in eine als Konverter ausgebildete zweite Oxidationsstufe eingeführt wird. Hier wird das Schwefeldioxid empfohlenen Maßen mit Unterstützung eines Katalysators – insbesondere mittels Vanadiumpentoxid (V_2O_5) als Katalysator – zu Schwefeltrioxid (SO_3) oxidiert. Dazu durchströmt das Schwefeldioxid in dem Konverter vorzugsweise mehrere Katalysatorstufen bzw. Katalysatorbetten. Am Ende bzw. am unteren Ende des Converters wird zweckmäßigerweise das Prozessgas mit dem Oxidationsprodukt Schwefeltrioxid abgezogen und einer Absorptionsstufe zugeführt. In dieser Absorptionsstufe wird das Schwefeltrioxid dann zu Schwefelsäure umgesetzt. Dazu wird bewährter Maßen das Prozessgas im Gegenstrom zu verdünnter Schwefelsäure – beispielsweise 98,5%iger–99,5%iger Schwefelsäure – gebildet, wobei das Schwefeltrioxid von der verdünnten Schwefelsäure absorbiert wird und die Schwefelsäure dadurch aufkonzentriert wird.

[0006] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass die Aufschmelzstufe emissionsfrei bzw. im Wesentlichen emissionsfrei betrieben wird, indem sämtliche Abgase bzw. im Wesentlichen sämtliche Abgase aus der Aufschmelzstufe einer weiteren Verarbeitung bzw. einer weiteren chemischen Verarbeitung zugeführt werden. Es liegt dabei im Rahmen der Erfindung, dass die Aufschmelzstufe gasdicht bzw. im Wesentlichen gasdicht betrieben wird. Gasdicht meint dabei insbesondere, dass abgesehen von der Abführung der zu verarbeitenden Abgase und abgesehen von eventuell bei der Zufuhr des aufzu-

schmelzenden Schwefels eintretenden Gasen, keine weitere Gaszuführung oder Gasabführung in der Aufschmelzstufe stattfindet und dass die Aufschmelzstufe vorzugsweise unter Luftabschluss betrieben wird. Zweckmäßigerweise erfolgt die Zufuhr des aufzuschmelzenden elementaren Schwefels in die Aufschmelzstufe mittels einer Schleuseneinrichtung, beispielsweise mit einer Zellradschleuse. Insoweit kann die Aufschmelzstufe emissionsfrei betrieben werden und lediglich die beim Aufschmelzen des Schwefels anfallenden Abgase – insbesondere Schwefeldioxid (SO_2), elementarer Schwefel, Schwefelwasserstoff (H_2S) und Wasser – werden erfindungsgemäß einer weiteren Verarbeitung bzw. chemischen Verarbeitung zugeführt. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass zumindest ein Teil dieser Abgase – vorzugsweise sämtliche Abgase bzw. im wesentlichen sämtliche Abgase – der erfindungsgemäßen Oxidation in einer Zusatz-Oxidationsstufe zugeführt werden, so dass schwefelhaltige Komponenten der Abgase – im Wesentlichen elementarer Schwefel und Schwefelwasserstoff – zu Schwefeldioxid oxidiert werden. – Es liegt weiterhin im Rahmen der Erfindung, dass bereits durch das Aufschmelzen des Schwefels sowie insbesondere durch die dabei stattfindende Bildung von Wasserdampf ein ausreichender Druck in der Aufschmelzstufe bzw. im Einschmelzofen erzeugt wird, um die entstehenden Abgase der weiteren Bearbeitung zuzuführen und vor allem der weiter unten noch erläuterten Zwischen-Absorptionsstufe zuzuleiten. Dabei ist der Arbeitsdruck in der Zwischen-Absorptionsstufe zu berücksichtigen. Prinzipiell können die Abgase aus der Aufschmelzstufe bzw. aus dem Einschmelzofen auch mittels zumindest eines Gebläses bzw. mittels zumindest einer Pumpe abgezogen werden. Dadurch kann im Einschmelzofen über der Schmelze ein Unterdruck erzeugt werden, so dass die emissionsfreie Betriebsführung der Aufschmelzstufe funktionssicher unterstützt wird. Vor allem wird auf diese Weise vermieden, dass Abgase über kleine Öffnungen und Spalte aus dem Einschmelzofen an die Umgebung gelangen.

[0007] Vorzugsweise werden sämtliche Abgase aus der Aufschmelzstufe der erfindungsgemäßen Oxidation zugeführt, so dass schwefelhaltige Komponenten der Abgase zu Schwefeldioxid oxidiert werden. Zweckmäßigerweise erfolgt diese Oxidation unter Zufuhr von Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird dazu die Temperatur des Abgases direkt oder indirekt über die Zündtemperaturen von Schwefel (250 °C) und von Schwefelwasserstoff (270 °C) erhöht. Nach der Oxidation von Schwefel und Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxid sind in dem die Oxidation bzw. die Zusatz-Oxidationsstufe verlassenden Abgas im Wesentlichen nur noch Schwefeldioxid (SO_2) und die in umwelttechnischer Hinsicht unbedenklichen Gase Wasser (H_2O) sowie Stickstoff und Sauerstoff aus der Luft enthalten. Erfindungsgemäß wird das Schwe-

feldioxid zu zumindest einem Reaktionsprodukt weiterverarbeitet. Es liegt dabei im Rahmen der Erfindung, dass das bei der vorstehend erläuterten Oxidation der schwefelhaltigen Abgase gebildete Schwefeldioxid zumindest zum Teil, vorzugsweise vollständig zu Schwefelsäure weiterverarbeitet wird. Ferner liegt es im Rahmen der Erfindung, dass das bei dieser Oxidation der schwefelhaltigen Abgase gebildete Schwefeldioxid in die zweite Oxidationsstufe eingeführt wird und dort zu Schwefeltrioxid oxidiert wird und dass dieses Schwefeltrioxid im Anschluss daran in der Absorptionsstufe zu Schwefelsäure umgesetzt wird. Dazu wird nachfolgend eine besonders empfohlene Ausführungsform der Erfindung erläutert.

[0008] Vorzugsweise werden die Abgase nach der Oxidation der schwefelhaltigen Abgaskomponenten zum Schwefeldioxid zusammen mit Prozessgas aus der zweiten Oxidationsstufe in eine Zwischen-Absorptionsstufe eingeführt. In dem aus der zweiten Oxidationsstufe abgeführten und in die Zwischen-Absorptionsstufe eingeführten Prozessgas ist sowohl noch nichtoxidiertes Schwefeldioxid als auch bereits durch Oxidation in der zweiten Oxidationsstufe entstandenes Schwefeltrioxid enthalten. Zweckmäßigerweise wird das der Zwischen-Absorptionsstufe aus der zweiten Oxidationsstufe zugeführte Prozessgas aus einem mittleren Bereich der zweiten Oxidationsstufe abgeführt, nachdem das Prozessgas bereits einen Teil – beispielsweise die Hälfte oder zwei Drittel – der zweiten Oxidationsstufe durchströmt hat. Gemäß empfohlener Ausführungsform der Erfindung wird dieses SO_3 -haltige Prozessgas aus der zweiten Oxidationsstufe zusammen mit den Abgasen aus der Oxidation in der Zwischen-Absorptionsstufe im Gegenstrom zu Schwefelsäure bzw. verdünnter Schwefelsäure geführt. Dabei wird das Schwefeltrioxid aus dem Prozessgas von der Schwefelsäure absorbiert. Vorzugsweise wird der in den Abgasen enthaltene Wasserdampf ebenfalls von der Schwefelsäure aufgenommen. Bei der im Gegenstrom geführten Schwefelsäure mag es sich beispielsweise um 98,5%ige–99,5%ige Schwefelsäure handeln. Diese verdünnte Schwefelsäure wird durch die Absorption des Schwefeltrioxids aus dem Prozessgas aufkonzentriert und vorzugsweise durch die Aufnahme des Wasserdampfes zugleich wieder verdünnt. Insoweit kann der Wasserdampf aus den Abgasen zur ohnehin erforderlichen Verdünnung der Schwefelsäure eingesetzt werden und dies bedeutet letztendlich eine Wassereinsparung in dem Prozess zur Schwefelsäureherstellung. Die dadurch erzeugte Schwefelsäure wird aus der Zwischen-Absorptionsstufe abgeführt. – Das in den Abgasen enthaltene Schwefeldioxid sowie das im Prozessgas noch enthaltene Schwefeldioxid wird zweckmäßigerweise aus der Zwischen-Absorptionsstufe in die zweite Oxidationsstufe eingeführt bzw. zurückgeführt. Dort erfolgt die Oxidation bzw. die katalytische Oxidation des Schwefeldioxids zum Schwefeltrioxid. Empfohlener Maßen

wird das Schwefeltrioxid dann in der Absorptionsstufe (End-Absorptionsstufe) zu Schwefelsäure umgewandelt. Dazu wird vorzugsweise das Schwefeltrioxid im Gegenstrom zu Schwefelsäure bzw. zu verdünnter Schwefelsäure geführt und diese Schwefelsäure absorbiert das Schwefeltrioxid, so dass die Schwefelsäure in an sich üblicher Weise aufkonzentriert wird. Die konzentrierte Schwefelsäure wird zweckmäßigerweise mit Wasser verdünnt. Es liegt somit im Rahmen der Erfindung, dass auch das aus den Abgasen stammende Schwefeldioxid zu Schwefelsäure weiterverarbeitet wird.

[0009] Nach besonders bevorzugter Ausführungsform der Erfindung wird die von den Abgasen nach der Oxidation der schwefelhaltigen Komponenten mitgeführte thermische Energie in einer Wärmerückgewinnungs-Einrichtung zurückgewonnen. Die thermische Energie kann insbesondere in Form von Niederdruckdampf zurückgewonnen werden. Gemäß besonders empfohlener Ausführungsform wird die Wärme der in der Zwischen-Absorptionsstufe gebildeten heißen Schwefelsäure zurückgewonnen und zwar bevorzugt als Niederdruckdampf zurückgewonnen.

[0010] Zur Lösung des technischen Problems lehrt die Erfindung weiterhin eine Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelsäure, wobei zumindest ein Einschmelzofen zum Aufschmelzen von elementarem Schwefel vorgesehen ist sowie eine an den Einschmelzofen angeschlossene erste Oxidationseinrichtung zur Oxidation des aufgeschmolzenen Schwefels zu Schwefeldioxid vorhanden ist, wobei weiterhin zumindest eine Zusatz-Oxidationseinrichtung an den Einschmelzofen angeschlossen ist, welcher Zusatz-Oxidationseinrichtung beim Aufschmelzen des Schwefels entstehende Abgase aus dem Einschmelzofen zuführbar sind, wobei in der Zusatz-Oxidationseinrichtung schwefelhaltige Komponenten der Abgase zu Schwefeldioxid oxidierbar sind und wobei eine zweite Oxidationseinrichtung vorgesehen ist, in welche das in der Zusatz-Oxidationseinrichtung entstandene Schwefeldioxid zumindest zum Teil einleitbar ist und zu Schwefeltrioxid oxidierbar ist.

[0011] Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass der Einschmelzofen emissionsfrei bzw. emissionsdicht ausgebildet ist. Vorzugsweise erfolgt das Aufschmelzen des elementaren Schwefels im Einschmelzofen unter Luftabschluss bzw. im Wesentlichen unter Luftabschluss. Zweckmäßigerweise wird der aufzuschmelzende Schwefel über eine Schleuseneinrichtung – wie beispielsweise eine Zellradschleuse – in den Einschmelzofen eingegeben. Beim Aufschmelzen können die dabei entstehenden Abgase – insbesondere aufgrund des entstehenden Wasserdampfes – bereits einen ausreichenden Druck für die Weiterführung der Abgase zur Zwischen-Absorptionsstufe aufweisen. Es ist aber auch möglich, dass in eine an

den Einschmelzofen angeschlossene Abzugsleitung zumindest ein Gebläse bzw. eine Pumpe zur Förderung der Abgase integriert ist. Die in dem Einschmelzofen entstehenden Abgase werden dann der Zusatz-Oxidationseinrichtung zugeführt, die beispielsweise in Form eines Brenners bzw. eines Inline-Brenners ausgeführt sein kann. Hier erfolgt die Oxidation der schwefelhaltigen Komponenten der Abgase (elementarer Schwefel, Schwefelwasserstoff) zu Schwefeldioxid.

[0012] Gemäß besonders empfohlener Ausführungsform der Erfindung ist an die Zusatz-Oxidationseinrichtung ein die Zwischen-Absorptionsstufe bildender Zwischen-Absorptionsturm angeschlossen, wobei die SO_2 -haltigen Abgase aus der Zusatz-Oxidationseinrichtung zusammen mit Prozessgas aus der zweiten Oxidationseinrichtung in den Zwischen-Absorptionsturm einführbar sind. Zweckmäßigerweise wird somit SO_2 -haltiges Abgas aus der Zusatz-Oxidationseinrichtung mit dem SO_2 - und SO_3 -haltigen Prozessgas aus der zweiten Oxidationseinrichtung in dem Zwischen-Absorptionsturm gemischt.

[0013] Eine besonders empfohlene Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Oxidationseinrichtung als mehrstufiger, vorzugsweise als zweistufiger Konverter ausgebildet ist, wobei eine erste Konverterstufe des Converters mit der Maßgabe an den Zwischen-Absorptionsturm angeschlossen ist, dass Prozessgas nach Durchströmen der ersten Konverterstufe als SO_2 - und SO_3 -haltiges Prozessgas zusammen mit den SO_2 -haltigen Abgasen aus der Zusatz-Oxidationseinrichtung in den Zwischen-Absorptionsturm einleitbar ist. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass in dem Zwischen-Absorptionsturm Schwefeltrioxid aus dem Prozessgas zur Erzeugung von Schwefelsäure absorbiert wird. Wie oben bereits dargelegt, werden im Zwischen-Absorptionsturm bevorzugt Prozessgas und Abgase im Gegenstrom zu Schwefelsäure geführt, so dass das Schwefeltrioxid von der Schwefelsäure absorbiert wird und die Schwefelsäure dadurch gleichsam aufkonzentriert wird. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass zugleich Wasserdampf aus den SO_2 -haltigen Abgasen von der Schwefelsäure aufgenommen wird. Zweckmäßigerweise werden die Gase (Prozessgas und SO_2 -haltige Abgase) nach dem Durchströmen des Zwischen-Absorptionsturms am oberen Ende des Zwischen-Absorptionsturms abgezogen und der zweiten Oxidationseinrichtung bzw. dem Konverter zugeführt. Nach empfohlener Ausführungsform ist eine zweite Konverterstufe des mehrstufigen bzw. zweistufigen Converters mit der Maßgabe an den Zwischen-Absorptionsturm angeschlossen, dass SO_2 -haltiges Abgas und SO_2 -haltiges Prozessgas aus dem Zwischen-Absorptionsturm in die zweite Konverterstufe einführbar ist, so dass die Abgase und das Prozessgas dann die zweite Konverterstufe durchströmen und das in den Gasen enthal-

tene Schwefeldioxid in der zweiten Konverterstufe zu Schwefeltrioxid oxidiert wird.

[0014] Zweckmäßigerweise ist an die zweite Oxidationseinrichtung bzw. an den Konverter die Absorptionsstufe in Form eines Absorptionsturms (End-Absorptionsturm) angeschlossen und das aus der zweiten Oxidationseinrichtung stammende Schwefeltrioxid wird vorzugsweise in dem Absorptionsturm bzw. End-Absorptionsturm absorbiert. Es empfiehlt sich, dass das aus der zweiten Oxidationseinrichtung stammende Schwefeltrioxid in dem Absorptionsturm im Gegenstrom zu Schwefelsäure bzw. zu verdünnter Schwefelsäure – beispielsweise 98,5%iger–99,5%iger Schwefelsäure – geführt wird, so dass das Schwefeltrioxid von der Schwefelsäure absorbiert wird und die Schwefelsäure dabei aufkonzentriert wird. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die dabei erzeugte konzentrierte Schwefelsäure anschließend mit Wasser verdünnt wird.

[0015] Gemäß empfohlener Ausführungsform der Erfindung ist an den Zwischen-Absorptionsturm eine Wärmerückgewinnungs-Einrichtung angeschlossen. Mit dieser Wärmerückgewinnungs-Einrichtung kann aus den Abgasen der Zusatz-Oxidationseinrichtung und/oder aus den Absorptionsvorgängen im Zwischen-Absorptionsturm stammende thermische und chemische Energie zurückgewonnen werden. Zweckmäßigerweise wird die in dem Zwischen-Absorptionsturm aufgefangene heiße Schwefelsäure durch zumindest einen Wärmetauscher geführt und die thermische und chemische Energie bzw. Wärmeenergie wird vorzugsweise in Form von erhitztem Niederdruckdampf weitergeführt bzw. weiterverwendet.

[0016] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die bei der Schwefelsäureherstellung beim Aufschmelzen des elementaren Schwefels entstehenden Abgase nicht verworfen werden müssen sondern effektiv weiterverarbeitet werden können und insbesondere für die Schwefelsäureherstellung genutzt werden können. Die bei der Abgasbehandlung anfallende thermische Energie kann fernerhin auf einfache Weise weitgehend zurückgewonnen werden. Insoweit liegt der Erfindung die Erkenntnis zugrunde, dass im Rahmen der beim Aufschmelzen des Schwefels entstehenden Emissionen eine sehr weitgehende stoffliche und energetische Verwertung möglich ist. Die eingangs im Zusammenhang mit dem Stand der Technik geschilderten Nachteile können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren effektiv und funktionssicher vermieden werden. Zunächst müssen in umwelttechnischer Hinsicht bedenkliche Abgase nicht an die Umgebung abgegeben werden, sondern können im Prozess der Schwefelsäureherstellung verwertet werden. Weiterhin können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens aus den Emissionsdämpfen resultierende Feststoffablagerungen in Form von festem Schwefel erheblich reduziert bzw.

minimiert werden. Auch mit den Emissionsdämpfen verbundene Explosionsgefahren können weitgehend vermieden werden. Hervorzuheben ist, dass das erfindungsgemäße Verfahren verhältnismäßig einfach und wenig aufwendig betrieben werden kann und somit auch mit relativ geringen Kosten realisierbar ist.

[0017] Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert.

[0018] Die einzige Figur zeigt schematisch das Schaltbild einer Vorrichtung für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Schwefelsäure. Die Vorrichtung weist einen Einschmelzofen **1** zum Aufschmelzen von elementarem Schwefel auf (Aufschmelzstufe). Gemäß besonders bevorzugter Ausführungsform der Erfindung wird dieser Einschmelzofen **1** emissionsfrei bzw. emissionsdicht ausgebildet. Damit ist insbesondere gemeint, dass abgesehen von dem nachfolgend noch erläuterten Abzug der Abgase aus dem Einschmelzofen **1** keine Emissionen bzw. Abgase an die Umgebung abgegeben werden. Zweckmäßigerweise erfolgt das Aufschmelzen in dem Einschmelzofen **1** unter Luftabschluss. Der aufzuschmelzende Schwefel wird dem Einschmelzofen **1** vorzugsweise über eine Schleuseneinrichtung aufgegeben, die bevorzugt und im Ausführungsbeispiel als Zentralschleuse **6** ausgebildet ist.

[0019] Der aufgeschmolzene Schwefel wird von dem Einschmelzofen **1** einer ersten Oxidationseinrichtung **2** zugeführt, die bevorzugt und im Ausführungsbeispiel als Brenner ausgebildet ist. Hier wird der aufgeschmolzene Schwefel mit Hilfe von Luftsauerstoff oxidiert bzw. verbrannt, so dass Schwefeldioxid (SO_2) entsteht. Die der ersten Oxidationseinrichtung **2** zugeführte Luft wird zuvor in einem Trockenturm **7** getrocknet, beispielsweise unter Zuhilfenahme von konzentrierter Schwefelsäure. Das in der ersten Oxidationseinrichtung **2** gebildete Schwefeldioxid wird anschließend in die als Konverter ausgebildete zweite Oxidationseinrichtung **5** eingeführt.

[0020] In der zweiten Oxidationseinrichtung **5** bzw. in dem Konverter wird das Schwefeldioxid mittels eines Katalysators – vorzugsweise mittels Vanadiumpentoxid (V_2O_5) – zu Schwefeltrioxid (SO_3) oxidiert. Vorzugsweise und im Ausführungsbeispiel wird der Konverter von dem Schwefeldioxid von oben nach unten durchströmt. Dabei ist eine Mehrzahl von Katalysatorböden **8** vorgesehen. Aus dieser zweiten Oxidationseinrichtung **5** bzw. aus diesem Konverter wird das Schwefeltrioxid bzw. das schwefeltrioxidhaltige Prozessgas einer Absorptionsstufe in Form eines End-Absorptionsturms **9** zugeleitet. In diesem End-Absorptionsturm **9** wird aus dem Schwefeltrioxid Schwefelsäure gebildet. Dazu wird bevorzugt und im Ausführungsbeispiel das schwefeltrioxidhaltige Pro-

zessgas im Gegenstrom zu Schwefelsäure bzw. verdünnter Schwefelsäure – im Ausführungsbeispiel 98,5%iger–99,5%iger Schwefelsäure – geführt. Dadurch wird das Schwefeltrioxid in der Schwefelsäure absorbiert und die Schwefelsäure gleichsam aufkonzentriert. Anschließend wird diese aufkonzentrierte Schwefelsäure je nach Bedarf und gewünschter Verdünnung wiederum mit Wasser verdünnt.

[0021] Der die zweite Oxidationseinrichtung **5** bildende Konverter ist vorzugsweise und im Ausführungsbeispiel als zweistufiger Konverter ausgebildet. Empfohlener Maßen und im Ausführungsbeispiel wird Prozessgas nach Durchlaufen der ersten Konverterstufe **10** mit den dort angeordneten Katalysatorböden **8** als SO_2 - und SO_3 -haltiges Prozessgas aus der ersten Konverterstufe **10** in die als Zwischen-Absorptionsturm **11** ausgebildete Zwischen-Absorptionsstufe eingeführt. Bevorzugt und im Ausführungsbeispiel wird dabei das Prozessgas von unten in den Zwischen-Absorptionsturm **11** eingeführt und im Gegenstrom zu verdünnter Schwefelsäure – beispielsweise 98,5%iger–99,5%iger Schwefelsäure – geführt. Dadurch wird Schwefeltrioxid aus dem Prozessgas in der Schwefelsäure absorbiert und die Schwefelsäure aufkonzentriert. Zweckmäßigerweise wird am oberen Ende des Zwischen-Absorptionsturmes **11** das Prozessgas bzw. das schwefeldioxidhaltige Prozessgas in den Konverter zurückgeführt und zwar in die im Ausführungsbeispiel unterhalb der ersten Konverterstufe **10** angeordnete zweite Konverterstufe **12** mit ihren Katalysatorböden **8**. Das in dem Prozessgas enthaltene Schwefeldioxid wird in der zweiten Konverterstufe **12** katalytisch zum Schwefeltrioxid oxidiert und das Schwefeltrioxid wird dann – wie bereits beschrieben – am unteren Ende des Converters abgezogen und in den End-Absorptionsturm **9** eingeführt.

[0022] Erfindungsgemäß werden die in der Aufschmelzstufe bzw. in dem Einschmelzofen **1** während des Aufschmelzens entstehenden schwefelhaltigen Abgase einer Oxidation unterzogen. Hierzu werden im Ausführungsbeispiel diese Abgase über die Abzugsleitung **3** aus dem Einschmelzofen **1** abgezogen und der Zusatz-Oxidationseinrichtung **4** zugeführt. Vorzugsweise und im Ausführungsbeispiel weist die Zusatz-Oxidationseinrichtung **4** einen Brenner auf und in dieser Zusatz-Oxidationseinrichtung **4** wird der im Abgas enthaltene elementare Schwefel (S) sowie der im Abgas enthaltene Schwefelwasserstoff (H_2S) zu Schwefeldioxid oxidiert und zwar mit Hilfe von Luft-sauerstoff. Im Ausführungsbeispiel nach der Figur ist ein Gebläse **13** vorgesehen, mit dessen Hilfe die Abgase der Zusatz-Oxidationseinrichtung **4** zugeführt werden können. Es ist auch möglich, dass sich im Einschmelzofen **1** – insbesondere aufgrund des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes – bereits ein ausreichend hoher Druck aufbaut, so dass ein solches Gebläse **13** nicht erforderlich ist. Der in den Abgasen

enthaltene Wasserdampf entsteht im Übrigen insbesondere dann, wenn nach einer Ausführungsvariante der in den Einschmelzofen **1** eingeführte Schwefel aus sicherheitstechnischen Gründen befeuchtet worden ist. Die den Einschmelzofen **1** verlassenden Abgase enthalten vor allem Schwefeldioxid (SO_2), elementaren Schwefel (S), Schwefelwasserstoff (H_2S) sowie Wasserdampf (H_2O). Nach der Oxidation der schwefelhaltigen Abgaskomponenten S und H_2S in der Zusatz-Oxidationseinrichtung **4** sind in den Abgasen im Wesentlichen noch Schwefeldioxid (SO_2) und Wasser (H_2O) neben Stickstoff und Sauerstoff enthalten.

[0023] Die aus der Zusatz-Oxidationseinrichtung **4** austretenden schwefeldioxidhaltigen Abgase werden empfohlener Maßen und im Ausführungsbeispiel mit dem Prozessgas aus der ersten Konverterstufe **10** in den Zwischen-Absorptionsturm **11** eingeleitet. Somit wird das schwefeldioxidhaltige Abgas mit dem Prozessgas im Gegenstrom zu der bereits erwähnten Schwefelsäure geführt. Dadurch wird der in den Abgasen enthaltene Wasserdampf von der Schwefelsäure absorbiert, so dass die Aufkonzentration der Schwefelsäure durch das Schwefeltrioxid aufgrund des aufgenommenen Wassers teilweise kompensiert wird. Insoweit kann für die Verdünnung der sich am unteren Ende des Zwischen-Absorptionsturms **11** ansammelnden aufkonzentrierten Schwefelsäure erforderliches Wasser eingespart werden.

[0024] Ein besonderer Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der bevorzugten Rückgewinnung der bei dem Prozess anfallenden thermischen und chemischen Energie. Hierzu ist bevorzugt und im Ausführungsbeispiel am unteren Ende des Zwischen-Absorptionsturms eine Wärmerückgewinnungs-Einrichtung **14** angeschlossen. Die heiße konzentrierte Schwefelsäure kann aus dem Sumpf des Zwischen-Absorptionsturms der Wärmerückgewinnungs-Einrichtung **14** zugeführt werden und hier kann Wärme auf Wasser bzw. Dampf übertragen werden, so dass die thermische und chemische Energie vorzugsweise in Form von Niederdruckdampf weitergeleitet und weitergenutzt werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure, wobei elementarer Schwefel in einer Aufschmelzstufe aufgeschmolzen wird und aus dem aufgeschmolzenen Schwefel anschließend Schwefelsäure erzeugt wird, wobei in der Aufschmelzstufe entstehende Abgase einer Oxidation unterzogen werden, bei der schwefelhaltige Komponenten der Abgase zu Schwefeldioxid oxidiert werden und wobei dieses Schwefeldioxid zu zumindest einem Reaktionsprodukt weiterverarbeitet bzw. chemisch weiterverarbeitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der in der Aufschmelzstufe aufgeschmolzene Schwefel in einer ersten Oxidationsstufe zu Schwefeldioxid oxidiert wird, wobei das Schwefeldioxid in einer zweiten Oxidationsstufe zu Schwefeltrioxid oxidiert wird und wobei das Schwefeltrioxid in einer Absorptionsstufe zu Schwefelsäure umgesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Aufschmelzstufe emissionsfrei bzw. im Wesentlichen emissionsfrei betrieben wird, indem sämtliche Abgase bzw. im Wesentlichen sämtliche Abgase aus der Aufschmelzstufe einer weiteren Verarbeitung bzw. einer weiteren chemischen Verarbeitung zugeführt werden und wobei zumindest ein Teil dieser Abgase, vorzugsweise sämtliche Abgase der Oxidation der schwefelhaltigen Komponenten unterzogen werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Aufschmelzstufe gasdicht bzw. im Wesentlichen gasdicht betrieben wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das in den Abgasen enthaltene Schwefeldioxid zumindest zum Teil zu Schwefelsäure weiterverarbeitet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei das in den Abgasen enthaltene Schwefeldioxid in die zweite Oxidationsstufe eingeführt wird und dort zu Schwefeltrioxid bzw. im Wesentlichen zu Schwefeltrioxid oxidiert wird und wobei das Schwefeltrioxid dann in der Absorptionsstufe zu Schwefelsäure umgesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei die Abgase nach der Oxidation der schwefelhaltigen Abgaskomponenten mit Prozessgas aus der zweiten Oxidationsstufe in eine Zwischen-Absorptionsstufe eingeführt werden und wobei Schwefeldioxid der Abgase bzw. des Prozessgases aus der Zwischen-Absorptionsstufe in die zweite Oxidationsstufe geführt bzw. zurückgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Abgase und das Prozessgas aus der zweiten Oxidationsstufe in der Zwischen-Absorptionsstufe im Gegenstrom zu Schwefelsäure geführt werden, so dass Schwefeltrioxid aus dem Prozessgas von der Schwefelsäure absorbiert wird und vorzugsweise auch Wasserdampf aus den Abgasen von der Schwefelsäure aufgenommen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die von den Abgasen nach der Oxidation mitgeführte thermische Energie in einer Wärmerückgewinnungs-Einrichtung zurückgewonnen wird, insbesondere in Form von Niederdruckdampf zurückgewonnen wird.

10. Vorrichtung zur Herstellung von Schwefelsäure – insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 –, wobei zumindest ein Einschmelzofen (1) zum Aufschmelzen von elementarem Schwefel vorgesehen ist sowie eine an den Einschmelzofen (1) angeschlossene erste Oxidationseinrichtung (2) zur Oxidation des aufgeschmolzenen Schwefels zu Schwefeldioxid, wobei an die erste Oxidationseinrichtung (2) eine zweite Oxidationseinrichtung (5) angeschlossen ist, in welcher zweiten Oxidationseinrichtung (5) das Schwefeldioxid aus der ersten Oxidationseinrichtung (2) zu Schwefeltrioxid oxidierbar ist, wobei weiterhin zumindest eine Zusatz-Oxidationseinrichtung (4) an den Einschmelzofen (1) angeschlossen ist, wobei die beim Aufschmelzen des Schwefels entstehende Abgase aus dem Einschmelzofen (1) abziehbar sind und zumindest zum Teil der Zusatz-Oxidationseinrichtung (4) zuführbar sind, wobei in der Zusatz-Oxidationseinrichtung (4) schwefelhaltige Komponenten der Abgase zu Schwefeldioxid oxidierbar sind und wobei dieses Schwefeldioxid in der zweiten Oxidationseinrichtung (5) zu Schwefeltrioxid oxidierbar ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, wobei der Einschmelzofen (1) emissionsfrei bzw. emissionsdicht ausgebildet ist.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei an die Zusatz-Oxidationseinrichtung (4) ein die Zwischen-Absorptionsstufe bildender Zwischen-Absorptionsturm (11) angeschlossen ist, wobei die schwefeldioxidhaltigen Abgase aus der Zusatz-Oxidationseinrichtung (4) zusammen mit dem Prozessgas aus der zweiten Oxidationseinrichtung (5) in den Zwischen-Absorptionsturm (11) einführbar sind.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei die zweite Oxidationseinrichtung (5) als mehrstufiger, vorzugsweise zweistufiger Konverter ausgebildet ist, wobei eine erste Konverterstufe (10) des Converters mit der Maßgabe an den Zwischen-Absorptionsturm (11) angeschlossen ist, dass Prozessgas nach Durchströmen der ersten Konverterstufe (10) mit den schwefeldioxidhaltigen Abgasen aus der Zusatz-Oxidationseinrichtung (4) in den Zwischen-Absorptionsturm (11) einleitbar ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei eine zweite Konverterstufe (12) des Converters mit der Maßgabe an den Zwischen-Absorptionsturm (11) angeschlossen ist, dass Abgase und Prozessgas aus dem Zwischen-Absorptionsturm (11) in die zweite Konverterstufe (12) einführbar sind.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14, wobei an die zweite Oxidationseinrichtung (5) die Absorptionsstufe in Form eines End-Absorptionsturmes (9) angeschlossen ist und wobei aus der zweiten

Oxidationseinrichtung (5) stammendes Schwefeltrioxid in dem End-Absorptionsturm (9) absorbiert wird.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 15, wobei an den Zwischen-Absorptionsturm (11) eine Wärmerückgewinnungs-Einrichtung (14) angeschlossen ist, mit welcher Wärmerückgewinnungs-Einrichtung thermische und chemische Energie aus den Abgasen zurückgewonnen wird.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

