

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4464827号  
(P4464827)

(45) 発行日 平成22年5月19日(2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年2月26日(2010.2.26)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 17/765 (2006.01)

C O 1 B 17/765

A

請求項の数 21 (全 22 頁)

|               |                               |           |                                            |
|---------------|-------------------------------|-----------|--------------------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2004-545919 (P2004-545919)  | (73) 特許権者 | 591064047                                  |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年10月21日(2003.10.21)       |           | オウトクンプ オサケイティオ ユルキネン                       |
| (65) 公表番号     | 特表2006-503782 (P2006-503782A) |           | OUTOKUMPU OYJ                              |
| (43) 公表日      | 平成18年2月2日(2006.2.2)           |           | フィンランド共和国 02200 エスポー、ライヒトントウンティエ 7         |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2003/011659             | (74) 代理人  | 100079991                                  |
| (87) 国際公開番号   | W02004/037719                 |           | 弁理士 香取 孝雄                                  |
| (87) 国際公開日    | 平成16年5月6日(2004.5.6)           | (72) 発明者  | ダオメ、 カルルーハイנטツ                             |
| 審査請求日         | 平成18年9月21日(2006.9.21)         |           | ドイツ連邦共和国 65205 ヴィースバーデン、 セネフェルデル シュトラーセ 17 |
| (31) 優先権主張番号  | 102 49 782.6                  |           |                                            |
| (32) 優先日      | 平成14年10月24日(2002.10.24)       |           |                                            |
| (33) 優先権主張国   | ドイツ(DE)                       |           |                                            |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化硫黄に富んでいるガスからの硫酸製造プロセスおよびプラント

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化硫黄含有供給ガスを、少なくとも部分的に酸素と、直列に配置された主接触部の少なくとも2つの接触段階において反応させて三酸化硫黄を生成し、生成された三酸化硫黄含有ガスを、吸収器へ供給し、そこで反応させて硫酸にする硫酸製造プロセスにおいて、二酸化硫黄および三酸化硫黄含有ガスの部分流を最後の主接触段階の上流に配置される接触段階から引き出し、該部分流を、前記供給ガスと混合して、13体積%より多い二酸化硫黄含量を有する接触ガスを生成し、その後、第1の接触段階へ戻し、前記供給ガスへ供給される部分流の容積部分は、前記接触ガスの15および35%の間の量であることを特徴とする硫酸製造プロセス。

10

【請求項 2】

請求項1に記載のプロセスにおいて、前記接触ガスは、14および25体積%の間の二酸化硫黄含量を有することを特徴とする硫酸製造プロセス。

【請求項 3】

請求項1または2に記載のプロセスにおいて、前記部分流と混合する前に、空気および/または工業用酸素を、前記供給ガスへ供給し、該接触ガスの容積部分に基づいて、該接触ガスのSO<sub>2</sub>に対するO<sub>2</sub>の比を1.2より少なく調節することを特徴とする硫酸製造プロセス。

【請求項 4】

請求項3に記載のプロセスにおいて、前記比を0.8より少なく調節することを特徴とす

20

る硫酸製造プロセス。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれかに記載のプロセスにおいて、予備接触部を、前記主接触部の上流に設け、該予備接触部へ前記接触ガスを供給し、たかだか13体積%の二酸化硫黄を含むプロセスガスを前記予備接触部から引き出し、該プロセスガスを、前記主接触部の第 1 の接触段階へ供給することを特徴とする硫酸製造プロセス。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のプロセスにおいて、前記予備接触部は 1 つもしくは 2 つの予備接触段階を含むことを特徴とする硫酸製造プロセス。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載のプロセスにおいて、前記主接触部に導入される前に、前記予備接触部から放出される前記プロセスガスを予備吸収器に通すことを特徴とする硫酸製造プロセス。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれかに記載のプロセスにおいて、前記第 2 の主接触部に導入する前に、前記第 1 の主接触部から放出される前記プロセスガスを、中間吸収器に供給することを特徴とする硫酸製造プロセス。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれかに記載のプロセスにおいて、前記第 2 の主接触部から放出される前記プロセスガスを最終吸収器へ供給することを特徴とする硫酸製造プロセス。

【請求項 10】

請求項 5 から 9 までのいずれかに記載のプロセスにおいて、前記予備接触部から放出される前記プロセスガスの少なくとも一部を、バイパスを介して、前記予備吸収器を通り過ぎた先に、直接前記主接触部へ導くことを特徴とする硫酸製造プロセス。

【請求項 11】

請求項 9 に記載のプロセスにおいて、前記最終吸収器から放出される前記ガスに対して、二酸化硫黄に対する中和剤を生成する過酸化水素、アンモニアまたは水酸化ナトリウムでガススクラビングを行なうことを特徴とする硫酸製造プロセス。

【請求項 12】

請求項 1 から11までのいずれかに記載のプロセスにおいて、前記部分流を、前記第 1 の接触段階に戻す前に、500 未満の温度まで冷却することを特徴とする硫酸製造プロセス。

【請求項 13】

請求項 1 から12までのいずれかに記載のプロセスにおいて、部分流として再循環される前記ガスの量を、該ガスが前記第 1 の接触段階を出るときの温度に基づいて調節することを特徴とする硫酸製造プロセス。

【請求項 14】

請求項 1 から13までのいずれかに記載のプロセスを実施するための硫酸製造プラントであって、直列に配置されて二酸化硫黄含有供給ガスを酸素によって変換して三酸化硫黄を生成する主接触部の少なくとも 2 つの接触段階と、少なくとも 1 つの吸収器とを含む硫酸製造プラントにおいて、少なくとも 1 つの予備接触段階は、前記主接触段階の上流に配置され、前記主接触部の最後の接触段階の上流に配置される 1 つの接触段階の出口は、再循環管路を介して、前記第 1 の予備接触段階の入口に接続されることを特徴とする硫酸製造プラント。

【請求項 15】

請求項14に記載のプラントにおいて、前記再循環管路は、高温のガス送風機を含むことを特徴とする硫酸製造プラント。

【請求項 16】

請求項14または15に記載のプラントにおいて、前記再循環管路は、前記第 1 の主接触部の最後の接触段階の出口で始まり、前記予備接触部の入口に通じることを特徴とする硫酸

10

20

30

40

50

製造プラント。

【請求項 17】

請求項14から16までのいずれかに記載のプラントにおいて、前記再循環管路は、前記予備接触部の最後の接触段階の出口から始まり、該予備接触部の入口に通じることを特徴とする硫酸製造プラント。

【請求項 18】

請求項14から17までのいずれかに記載のプラントにおいて、前記予備接触部は、1つもしくは2つの予備接触段階を含み、前記第1の主接触部は、3つの主接触段階を含み、前記第2の主接触部は、2つの主接触段階を含むことを特徴とする硫酸製造プラント。

【請求項 19】

請求項14から18までのいずれかに記載のプラントにおいて、前記予備接触部および前記第1の主接触部の間に予備吸収器を設け、該第1の主接触部および前記第2の主接触部の間に中間吸収器を設け、該第2の主接触部の下流に最終吸収器を設けることを特徴とする硫酸製造プラント。

【請求項 20】

請求項19に記載のプラントにおいて、前記予備接触部および前記第1の主接触部の間に、前記予備吸収器を迂回して通じるバイパスを設けることを特徴とする硫酸製造プラント。

【請求項 21】

請求項14から20までのいずれかに記載のプラントにおいて、前記予備接触部および前記第1の主接触部の入口管路の間に、該予備接触部を迂回して通じるバイパスを設けることを特徴とする硫酸製造プラント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫酸の製造プロセスと、対応するプラントに関するものであり、これでは、二酸化硫黄含有供給ガスを、主接触部の段階に配置された少なくとも2つの接触段階において酸素によって、少なくとも部分的に変換して、三酸化硫黄を生成し、生成された三酸化硫黄含有ガスを吸収器に供給して、そこで反応を起こさせて、硫酸を生成する。

【0002】

従来、硫酸の製造は、ウルマン工業化学百科事典、第5版、第A25巻、第635頁から第700頁に記載されているいわゆる二重吸収プロセスに従っている。二酸化硫黄を三酸化硫黄に酸化する触媒作用のために、通常、380 と640 の間に作用範囲を有する触媒の活性成分として五酸化バナジウムを採用する。640 を超える温度で、不可逆な損傷が触媒に加わる一方で、触媒は、380 より低い温度で不活性である。触媒の損傷を避けるために、通常、供給ガスは触媒に、最大二酸化硫黄含量が13体積%で加えられる。なぜならば、より高い濃度のガスの使用は、発熱酸化反応のために、触媒層に過度の温度を引き起こすからである。したがって、触媒へ加える前に、より高い濃度の供給ガスを空気および/または工業用酸素で希釈しなければならず、これにより、多量のガスを触媒に供給しなければならない。とくに、たとえば硫化銅または硫化ニッケル精鉱の焙焼および製錬で生成され典型的には20から60体積%の間の二酸化硫黄含量である二酸化硫黄含有供給ガスのような乾式冶金オフガスを用いるときは、高い希釈係数が必要であり、結果として、硫酸プラントの調和の取れない投資と運転コストが生じる。

【0003】

希釈ガスとしての空気の代わりに、接触段階からの部分的酸化プロセスガスを使用することがすでに提案されている。ドイツ特許出願第DE-AS1054431号には、触媒式SO<sub>2</sub>酸化用プロセスが記載されており、これでは、第1の接触段階からの、高温の触媒により反応させたプロセスガスの一部を再循環させて、第1の触媒層へ入れる前に原料供給ガスへ加え、残りのプロセスガスは、冷却後、追加の低温の空気と混合することにより、次の接触段階でさらに酸化される。再循環により、原料供給ガスは同時に触媒の始動温度まで、加熱

10

20

30

40

50

される。またこのプロセスではガスは、第1の触媒層へ加えるガスが13体積%より少ないSO<sub>2</sub>を含む程度にまで希釈されなければならないため、多量の希釈ガスが必要である。同様のプロセスはドイツ特許第DE-PS504635号に記載されている。

【0004】

上記の欠点を克服するために、さまざまな硫酸製造プロセスがすでに提案されており、これらでは、二酸化硫黄の含量が13体積%を超える供給ガスを触媒に供給することができる。

【0005】

これらのプロセスのいくつかは、640より高い温度で動作させることができる別の触媒を与える(たとえば、国際出願公開第WO99/36175A1号を参照せよ)。

【0006】

ドイツ特許出願公開第DE-OS2026818号は、生成された三酸化硫黄の間での吸収を有するいくつかの接触段階での二酸化硫黄の三酸化硫黄への触媒式酸化のためのプロセスを開示し、これでは、供給ガスは、第1の接触段階に入れられる前に、希釈空気および三酸化硫黄によって希釈され、10および20体積%の間の二酸化硫黄濃度になる。この三酸化硫黄はオレアムから取られたものである。このプロセスの欠点は、過度の機械的およびプロセス技術的關係と、第1の接触段階で得られる二酸化硫黄の産出量が比較的低いということにあり、この技術的關係は、オレアムから連続的に三酸化硫黄を取り出すために必要である。これらは、反応物質である二酸化硫黄および酸素よりも三酸化硫黄のみが再循環されるためである。

【発明の概要】

【0007】

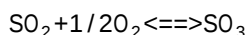
したがって、本発明の目的は、66体積%までの二酸化硫黄含量を有する濃縮された供給ガスに基づいた低コストの硫酸製造を提供することである。

【0008】

実際の本発明では、この問題は、以下のプロセスにより解決される。すなわちプロセスは、予備触媒作用を受けた二酸化硫黄および三酸化硫黄含有ガスの部分流を、最後の主接触段階の上流の接触段階から引き出し、部分流は供給ガスと混合されて、第1の接触段階に入れられる前に、13体積%より多い二酸化硫黄含量を有する接触ガスを生成する上述のタイプのものである。

【0009】

本発明のプロセス設計では、従来のプロセスと比較してより少ない容積の希釈ガスを、濃縮された供給ガスに入れなければならない。二酸化硫黄を13体積%より少なく含むこの供給ガスを、第1の接触段階に加え、結果として接触段階を通して導かれる同じ容積流によって、より多量の硫酸が生成される。出発ガスの二酸化硫黄含量に依存して、同じプラントサイズで、50%より多い能力の増加がこのようにして達成可能である。13体積%より多い二酸化硫黄を含む接触ガスを加えるにもかかわらず、第1の接触段階での触媒の過熱を確実に避けられる。なぜならば、再循環部分流を介して導入された三酸化硫黄は、酸化反応の熱力学平衡



を、引き出すものへ変えて、より低い変換を可能にし、接触段階の出口で、より低いガス温度が得られるからである。

【0010】

本発明のプロセスの他の利点は、とくに、三酸化硫黄の再循環を有する最新のプロセスに対しても、増加したエネルギーの回収にある。再循環により、再循環され、部分的に反応する高温のプロセスガスの熱エネルギーが、供給ガスの予備加熱に使用され、これにより、少ない量の熱エネルギーのみを外部から供給する必要があるようになる。したがって、より小さい熱交換器が、本発明のプロセスに適している。

【0011】

好ましくは、14および25体積%の間の二酸化硫黄含量を有する接触ガスを第1の接触段

10

20

30

40

50

階へ供給する。個々の接触段階を所定の容積ガス流で通過するときに、これにより、より多い硫酸産出量が得られる。他方、触媒の過熱を避けるこのプロセス設計では、もはや、多量の三酸化硫黄は、接触ガスに含まれる必要はなく、第1の接触段階での二酸化硫黄の三酸化硫黄への変換率を適切に減らす。

【0012】

とくに、たとえば25および66体積%の間の二酸化硫黄含量を有する乾式冶金プラントから生じる高い割合の供給ガスを処理し、第1の接触段階へ供給する前に、供給ガスへ、再循環される部分流に追加して空気および/または工業用酸素を加えることが可能であり、これにより、次の接触段階からの部分的に酸化されたプロセスガスの比較的低い部分流を有する14および25体積%の間の好ましい二酸化硫黄含量の接触ガスを調節可能にする。その範囲まで、空気および/または工業用酸素を供給ガスに、再循環部分流と混合する前に、または同時に、またはその後に供給することができる。好ましくは、工業用酸素に対する空気の比率を選択して、接触ガス中の $\text{SO}_2$ に対する $\text{O}_2$ の容積比率を1.2より少なくし、好ましくは、0.8より少ないが、0.5より少なくないようにする。

10

【0013】

接触ガスの容積流に基づいて、供給ガスに供給される部分的に酸化されたプロセスガスの部分流の容積流は、10および50%の間、好ましくは、15以上35%以下であることが可能である。

【0014】

本発明の概念によれば、さらに、主接触部の上流に配置された予備接触部に接触ガスを供給し、13体積%より多くはない二酸化硫黄を含むプロセスガスをこの予備接触部から引き出し、同じものを第1の主(一次)接触部の第1の接触段階に導入することが提案される。このプロセス設計では、主接触部を従来のプロセスと同様に動作させることができる。これはとくに、本発明のプロセスが、すでにある従来のプラントに加えられる場合に有利である。その場合、必要な従来のプラントの再手直しは、予備接触段階を合体させることと再循環に限定される。

20

【0015】

この予備接触部は1つ以上の接触段階から成り立つことができる。機械的関係を最小にするために、好ましくは供給ガスは、1つもしくは2つの段階を含む予備接触部のみを通して導かれる。さらに好ましくは、部分流を、吸収の前に放出し、それを第1の接触段階へ戻す前に、500 未満の温度に冷却する。

30

【0016】

基本的に供給ガスへ混合される部分的に酸化されたプロセスガス(再循環ガス)の部分流は、第1の接触段階から、最後から2番目の接触段階までの接触段階から引き出すことができる。再循環ガスの容積流をできるだけ低く維持するために、このガスを好ましくは吸収の前に、接触部の1つの最後の接触段階から、すなわち予備接触部または第1の主(一次)接触部の最後の接触段階から引き出す。なぜならば、これらの点でプロセスガスはもっとも高い三酸化硫黄含量を有するからである。

【0017】

本発明の特別な実施の形態によると、予備接触部から放出されるプロセスガスは、第1の主(一次)接触部に導入する前に、予備吸収器を通して導かれ、ここで、従来の方法では三酸化硫黄がプロセスガスから少なくとも部分的に、好ましくは、全部が除去され、三酸化硫黄は硫酸に変換される。さらに選択的に、または追加として、第1の主接触部(一次接触部)から放出されるプロセスガスを第2の主接触部(二次接触部)に導入する前に、中間吸収器を通して導き、第1の主接触部(一次接触部)で生成された三酸化硫黄をプロセスガスから除去し、これを硫酸に変換することが提案される。この類似として、実際の本発明において、第2の主接触部(二次接触部)から放出されるプロセスガスは、実質的に三酸化硫黄および二酸化硫黄の無いプロセスガスがプラントから除去される前に、最終吸収器を通して導かれる。個々の吸収器で生成された硫酸はその後、プラントから、個別または混合のいずれかによって引き出すことができる。

40

50

## 【 0 0 1 8 】

本発明のプロセスに含まれる特別な利点は本来、従来の品質と高い品質を有し、その結果、より高い価格の硫酸を製造できるということにある。予備、中間および最終の吸収を提供することにより、供給ガスに含まれる、とくに乾式冶金で製造される供給ガスに相当な量で含まれる不純物を予備吸収段階でプロセスガスからほぼ完全に除去し、中間および最終吸収段階で生成された硫酸は、プロセス全体で製造される硫酸のほぼ30%に相当し、従来のプロセスで製造される酸と比較して、より高い品質である。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の概念をさらに発展させたものによると、予備接触部から放出されるプロセスガスの一部のみを、導入する前に、予備吸収器を通して第1の主接触部(一次接触部)に送り、SO<sub>3</sub>含有プロセスガスの残余は、バイパスを介して直接主接触部に導かれ、これにより、より高い品質の硫酸の割合を60%にまで上げることが提案される。

10

## 【 0 0 2 0 】

本発明の他の実施の形態によると、最終吸収器から放出されるガスにガスクラビングを、とくに二酸化硫黄の中和剤を生成する過酸化水素、アンモニアまたは水酸化ナトリウムによって受けさせる。この実施の形態では、予備接触部を完全になしで済ませることさえ可能である。なぜならば、より高いSO<sub>2</sub>放出に最初から関係する欠点を、それぞれの要求に従ったガスクラビングによって補償することができるからである。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の好ましい実施の形態によると、再循環ガスは、第1の接触段階を出るガスの温度を調節するために使用される。一次接触段階へ戻される部分流に含まれる部分的に反応するガスが多いほど、多くの三酸化硫黄が接触段階に入り、これに応じて、より少ない量の二酸化硫黄が酸化され、結果として、より低いガス出口温度が得られる。

20

## 【 0 0 2 2 】

さらに、本発明は、二酸化硫黄に富んでいるガスから硫酸を製造するプラントに関し、本発明の要求に適合したとくに適切なものである。

## 【 0 0 2 3 】

本発明によればプラントは、直列に配置された少なくとも2つの主接触段階(一次および二次接触部)および少なくとも1つの吸収器から成り、予備接触部は、主接触部(一次接触部)の上流に接続され、予備接触部の入口は、接触段階の出口領域と導通し、接触段階は、第2の主接触部(二次接触部)の最後の接触段階の上流に接続される。

30

## 【 0 0 2 4 】

好ましい実施の形態によると、予備接触部を出るプロセスガスの部分流を戻す再循環管路は、高温ガス送風機を含む。

## 【 0 0 2 5 】

好ましくは、再循環管路は、第1の主接触部(一次接触部)の最後の接触段階の出口領域から、または予備接触部の最後の接触段階の出口領域から予備接触部の入口へ通じる。

## 【 0 0 2 6 】

本発明をさらに発展させたものによると、予備接触部は、1つもしくは2つの接触段階を含み、第1の主接触部(一次接触部)は1つから3つの、第2の主接触部(二次接触部)は、1つもしくは2つの接触段階を含むことが提案される。もちろん2つより多い主接触部および/または個々の接触に対して2つまたは3つより多い接触段階を設けることも可能である。基本的に、個々の接触段階は、この目的のために最新の範囲内でどんな所望の触媒材料も含むことができる。しかし好ましくは、従来の触媒、たとえばセシウム促進五酸化バナジウムもしくはセシウム非促進五酸化バナジウムに基づいて、または、酸化鉄などの他のいずれかの金属酸化物に基づいた触媒を用いる。

40

## 【 0 0 2 7 】

さらに本発明によると、予備接触部および第1の主接触部(一次接触部)の間に予備吸収器を設け、第1および第2の主接触部(二次接触部)の間に中間吸収器を設け、第2の主接触部(二次接触部)の後に最終吸収器を設けることが提案される。

50

## 【 0 0 2 8 】

本発明の他の好ましい実施の形態によると、予備吸収器を通り過ぎた先に通じるバイパスが、予備接触部および第1の主接触部(一次接触部)の間に設けられ、それを介して、予備接触部から全部または部分的に出てくるプロセスガスを、予備吸収器を通り過ぎた先に、直接第1の主接触部(一次接触部)の第1の段階に導くことができる。

## 【 0 0 2 9 】

さらに予備接触部を通り過ぎた先に通じるバイパスを設けてもよく、それを通して、全部または部分的に接触ガスを、予備接触部を通り過ぎた先に、直接第1の主接触部(一次接触部)の第1の段階に導いてもよい。

## 【 0 0 3 0 】

本発明をここで詳細に、図示の実施例により図を参照して記載する。記載されるおよび/または図示されるすべての特徴は、特許請求の範囲における主題の組合せまたは請求項の従属性に関係なく、本発明の主題を形成する。

## 【 好ましい実施の形態の詳細な説明 】

## 【 0 0 3 1 】

図1に示され、たとえば、ウルマン工業化学百科事典に記載される最新の硫酸製造用プラントは、ガス乾燥タワー1と、2つの主接触部2,3と、1つの中間吸収器4および最終吸収器5から成る。第1の主接触部2(一次接触部)は、3つの接触段階(層) $6_1 \sim 6_3$ から成り、これらはすべて、五酸化バナジウムに基づいた触媒を含み、2つの接触段階 $6_4, 6_5$ は、第2の主接触部3(二次接触部)に配置される。個々の接触段階 $6_1$ から $6_5$ の各々の間には中間冷却器(図示しない)が配置され、先行する接触段階 $6_1$ から $6_4$ を出るプロセスガスは、それぞれ次の接触段階 $6_2$ から $6_5$ に入るために適切な温度にまで冷却される。

## 【 0 0 3 2 】

13体積%より多い二酸化硫黄含量を有し、たとえば、乾式冶金プラントですでに製造されている供給ガスは、管路7を通して供給され、管路8を介して導入された希釈空気によって13体積%より少ない濃度の二酸化硫黄にまで希釈されて、ガス乾燥タワー1に供給される。続いて、乾燥ガス混合物は、管路9を介してガス乾燥タワー1から引き出され、第1の主接触部2(一次接触部)の3つの接触段階 $6_1$ から $6_3$ へ酸化のためにガス混合物を入れる前に、熱交換器(図示しない)で第1の接触段階 $6_1$ の入口温度まで予備加熱される。第1の主接触部(一次接触部)2から出るガスは、管路10を介して中間吸収器4へ供給され、ここでガスは、硫酸水溶液と接触し、第1の主接触部(一次接触部)で生成された三酸化硫黄の大部分は吸収され、硫酸を生成する。管路11を介して、残りのガスは、第2の主接触部3(二次接触部)へ供給され、引き続いて、2つの接触段階 $6_4$ および $6_5$ へ入れられる。第2の接触部3からのガスは、管路12を介して最終吸収器5へ供給され、ここで、生成された三酸化硫黄は、硫酸に変換される。テールガスは、管路13を介してプラントから放出され、中間吸収器4および最終吸収器5でそれぞれ生成された硫酸は、混合され、プラントから管路14を介して、1つの流れとして放出される。

## 【 0 0 3 3 】

図2に示すように、本発明の第1の実施の形態によると、プラントは、上記の従来のプラントの構成要素を含み、これらは、容易さのために同じ参照符号を付す。

## 【 0 0 3 4 】

さらに、プラントは、主接触部2,3の上流に配置された1段階の予備接触部15と、予備吸収器16と、工業用酸素の供給管路17と、部分的に酸化されたガス用再循環管路19を含み、後者は、高温ガス送風機18を備える。再循環管路19は、管路10から分かれており、管路10は、第1の主接触部2(一次接触部)から中間吸収器4へ通じる。再循環管路19は、予備接触部15へ通じる管路20で終わる。好ましくは、予備接触部15は、主接触部2,3の個々の接触段階6と同じ触媒を含む。

## 【 0 0 3 5 】

二酸化硫黄含量が13体積%より多い供給ガスは、たとえば、乾式冶金プラントから生じ、導管7を介して供給され、管路8を介して空気と、管路17を介して工業用酸素と混合さ

10

20

30

40

50

れる。そのすぐ後で、ガス混合物は、ガス乾燥タワー 1 を通り抜け、そこで熱交換器(図示しない)により予備加熱される。続いて、主接触部 2 (一次接触部) から生じる部分的に酸化されたガス(部分流 T)は、管路 19 を介して当該予備加熱ガス混合物に供給され、得られた混合物はその後、管路 20 を介して予備接触部 15 に入る。

【 0 0 3 6 】

供給するガスの個々の流量、および熱交換器の条件は、以下のように調節される。すなわち、予備接触部 15 に入るガスは、酸化反応に最適な入口温度を有し、この温度は、五酸化バナジウム触媒を用いたときに、ほぼ 425 であり、他方で、予備接触部 15 に入るガスは、触媒に有害な 640 というしきい値を超えるレベルまで温度が上昇することを防ぐために適切な二酸化硫黄および三酸化硫黄含量を有するようにする。同時に、反応は、二酸化硫黄および三酸化硫黄含量により制御され、その結果、予備接触段階後のプロセスガスの二酸化硫黄含量は、従来の主接触部 2, 3 のエネルギー的に最適な運転に適しているが、含量は、13 体積 % を超えない。ガス出口温度は、主として再循環ガス流を介して調節される。予備接触部の出口でのガス温度を測定し(実際の値)、基準値と比較して、再循環部分流のガス流(可変量)に従って、バルブまたは同様のものを駆動することによりガス温度を調節する。再循環ガス流を増やすことにより、予備接触部 15 に入るガスの二酸化硫黄含量は減り、同時に三酸化硫黄濃度は増加し、このようにして結果として、接触段階で、より低い二酸化硫黄変換が起こり、したがって、ガス出口温度が、より低くなる。上述の条件に適合させるために、対応するガス流は、ガス乾燥タワー 1 に供給される希釈ガスの二酸化硫黄含量が、好ましくは 13 および 40 体積 % の間、さらに好ましくは、20 および 30 体積 % の間であるように調節され、さらに予備接触部 15 へ供給されるガス混合物は、15 および 21 体積 % の間の二酸化硫黄含量と 1 および 5 体積 % の間の三酸化硫黄含量を有するように調節される。

【 0 0 3 7 】

予備接触部 15 から放出されるガスは、管路 21 を介して予備吸収器 16 へ供給され、そこで、予備接触部 15 で生成された三酸化硫黄は、濃縮された硫酸に吸収される。予備吸収器 16 から出るガスは、好ましくは、8 および 12 体積 % の間の二酸化硫黄含量を有し、管路 9 を介して主接触部 2, 3 へ供給され、ガスは、そこで、さらに部分流 T の再循環を除いて、図 1 を参照して記載ものと同様に処理される。3 つの吸収器 4, 5, 16 で生成された硫酸の全量は混合され、製品管路 14 を介してプラントから放出される。

【 0 0 3 8 】

第 1 の主接触部 2 (一次接触部) を通る同じガス流を有する図 1 に示される従来のプラントと比較して、このプラントは、50% まで増加する乾式冶金ガス流(これは、金属製造が 50 % まで増加することに相当する)を処理することを可能にし、したがって、単位時間あたり 50% まで増加する硫酸量を製造することも可能にする。追加の機器は、予備接触部 15、予備吸収器 16、および対応する制御を含む再循環管路 19 に限定されるため、本発明に従って従来のプラントを刷新するための資本コストは、50% の能力の増加に適合する新たな従来のプラントに関係するコストよりも実質的に、より安くなる。同様に、本発明による新しいプラントに必要な資本コストも、従来の設計で同じ能力を持つように設計された新たなプラントに関係するコストより著しく低くなる。

【 0 0 3 9 】

プラントに関係するより安いコストとは別に、本発明のプラントの他の利点は、従来のプラントと比較して、実質的により少ない運転コストが得られ、これは、より少ない比電気的エネルギー要求、および、最終的には、より高い程度の比回収可能熱エネルギーの両方に起因する。

【 0 0 4 0 】

本発明のプロセスに関係する他の利点は、高い  $\text{SO}_2$  濃度を有する供給ガスを処理して、供給ガスから酸化後に高い  $\text{SO}_3$  濃度を得ることに基づいて、たとえば、35% より多い高い含量の遊離  $\text{SO}_3$  を有するオレアムを直接製造することが可能であるという事実にある。13 体積 % より低い  $\text{SO}_2$  供給ガスを有する従来のプラントでは、そのようなオレアムは、蒸留お

よび凝縮システムなどの追加の設備によってのみ製造することができる。

【 0 0 4 1 】

さらに、本発明のプロセスは、効率的かつ低コスト低温度熱回収を可能にする。 $\text{SO}_3$ の吸収および濃縮された硫酸の生成は、発熱であり、たとえば、冷却水による多量の熱(製造される $\text{H}_2\text{SO}_4$ のトンあたり約2MkJ)の放出を一般に必要とする。いわゆる熱回収システムを用いることにより、この熱のかかなりの部分を低圧蒸気に変換することができる。この部分は、供給ガスの $\text{SO}_2$ 濃度の増加にともなって増加し、本発明のプロセスは、重要な利点を与える。

【 0 0 4 2 】

図2に示されるシステムと対比させると、図3によるプラントは、2つの接触段階 $22_1$ ,  $22_2$ を有する予備接触部15を含む。この実施の形態でも、再循環管路19は管路21から分かれ、管路21は第2の予備接触段階 $22_2$ から出て、予備吸収器16に通じ、管路20で終わり、管路20は予備接触部15に通じる。同じく、予備接触段階 $22_1$ ,  $22_2$ は好ましくは、主接触部2, 3の個々の段階 $6_1$ から $6_5$ と同じ触媒を有する。

【 0 0 4 3 】

図1に示されるものと比較して、このプラントも約50%の能力増加を可能にする。このシステムの他の利点は、予備接触部15、再循環管路19および予備吸収器16からなる予備接触設備を、その下流の従来のプラントを示す設備から完全に分離することも可能にすることである。これにより、さらに新しいプラントに対する、および既存のプラントを刷新する資本コストの両方を下げることになる。

【 0 0 4 4 】

また、この実施の形態によると、2つの主接触部2, 3を通る全ガス流が減るため、主接触部2, 3で達成された節約は、予備接触部のための特別なコストを補償する。

【 0 0 4 5 】

図4に示されるシステムは、図2の実施の形態から次の点で変わっている。すなわち、予備吸収器16で生成された硫酸は、下流の中間吸収器4および最終吸収器5で生成された酸と混合されず、管路23を介してプラントから別個に放出される。供給ガスに含まれる不純物は、第1の予備吸収段階16で硫酸に入ることにより、ほぼ完全に除去される。このようにして、プラントで生成される硫酸の全量の約30%に相当する、中間吸収器4および最終吸収器5で生成された硫酸は、従来のシステムの吸収器で生成された硫酸と比較して、優れた品質であり、ガス純化のための、コストと関係するどんな対策も必要とせず、これにより、さらにプロセスの経済性を高める。

【 0 0 4 6 】

図4によるプロセスでは、予備接触部15の上流に追加の後乾燥タワー24を設ける。このようにして優れた品質の酸の部分をさらに増加させることを可能にする。

【 0 0 4 7 】

図5に示されるシステムでは、図4のシステムと比較して、調節可能バルブ30または同様のものを有するバイパス25が、予備接触部15と第1の主接触部2(一次接触部)との間に設けられ、これ(バイパス)を通して、予備接触部15から生じるプロセスガスの一部を、予備吸収器16を通り過ぎた先に、従来のシステムの下流の接触段階2に導くことができる。これにより、図4に示されるプロセスと比較して、優れた品質の硫酸の部分をさらに高めて、すなわち60%までに上げることを可能にする。第2のガス乾燥タワー24を取り付けることにより、優れた品質の酸の部分をさらに増加させることができる。

【 0 0 4 8 】

図6に示されるシステムは、予備接触部15および予備吸収器16を迂回して通じるバイパス26が設けられ、それ(バイパス)を介して予備加熱の下流の供給ガスの全部または一部が直接第1の主接触部(2)(一次接触部)へ、従来のシステムの場合のように送ることができるという点で図2による実施の形態から変わっている。

【 0 0 4 9 】

このタイプのプロセス設計は、システムをある期間にわたって、さまざまな二酸化硫黄

10

20

30

40

50

濃度を有する供給ガスにより運転するときに利点がある。とくに、たとえばホワイトメタルを粗銅に乾式冶金変換するときに生成されたオフガスは、低い $\text{SO}_2$ 濃度(たとえば、5~15体積% $\text{SO}_2$ )である。このようなより低い濃度のガスを生成し、乾式冶金プロセスを受けさせ、ガスは、周期的/不連続流(バッチプロセス、たとえば、Peirce Smith転炉)、もしくは連続流(たとえば、オウトクンプ自溶転炉)のいずれかとしておこり、連続流は、酸素富化空気を用いた連続的に運転される乾式冶金プロセスであり、20および30体積%の間のより高い濃度の二酸化硫黄のオフガスを産出する。

#### 【0050】

低い濃度のガスを処理するときは、たとえば、約13体積%までの、もしくは、より少ない二酸化硫黄の供給ガスを処理するときは、予備接触段階15で多すぎる二酸化硫黄が酸化され、結果として、第1の主接触部2(一次接触部)へ供給されるプロセスガスは、自動熱運転には不十分な $\text{SO}_2$ 濃度を有する、すなわち残りの $\text{SO}_2$ 濃度は、熱バランスを維持するためには低すぎる。

10

#### 【0051】

これと対比して、本実施の形態によるシステムでは、第1の主接触段階 $6_1$ (一次接触部)への5~6体積%より少なくない二酸化硫黄の入口ガスを得るために必要な予備接触部15へのある量の $\text{SO}_2$ 含有ガスのみを送ることによって、低い濃度の供給ガスも処理することができ、満足すべき結果を達成する。入口ガスは、バイパス26を通り抜けた部分流および予備接触部15を通して導かれる部分流を混合した後に生成される。このプロセス設計では、ガス再循環を連続し、 $\text{SO}_2$ 含有ガスの継続している供給を通して、予備接触部15は、必要な反応温度に維持される。これは、高い濃度のガスを次に処理することを可能にするという利点がある。バイパス26へ流れるガスの量は、再循環流を最小にまで減らしながら、第1の主接触段階(一次接触部)へ供給されるガスの所望の二酸化硫黄濃度によって制御することができる。

20

#### 【0052】

図7に示されるようなプラントでは、予備接触設備すなわち予備接触部15、予備吸収器16および再循環管路19は完全に、下流に配置された従来のシステムから分離される。さらにプロセスは、別個の供給システムを含み、システムは、低い二酸化硫黄含量の供給ガスのための、供給ガス管路27、ガス乾燥タワー28および熱交換器(図示しない)からなり、供給ガスは、直接第1の主接触部2(一次接触部)へ供給される。したがってこの実施の形態では、高い濃度および低い濃度のガスを同時に処理することが、以下の点で可能である。すなわち、そのように生成されたより低い二酸化硫黄含量のプロセスガスを、管路29を介して供給されるたとえばPeirce-Smith転炉から生じる低い濃度の供給ガスと混合する前に、たとえば銅製錬装置から生じる高い濃度の供給ガスを、最初に予備接触部15および下流の予備吸収器16を通して送り、この混合されガスを主接触部2(一次接触部)へ供給する。再循環ガス流を制御することにより、予備接触部のガス出口温度を640より低い温度に維持することができ、また主接触部2(一次接触部)への入口での $\text{SO}_2$ 濃度ををうまく処理することができる。

30

#### 【0053】

本発明のすでに記載した実施の形態と対比すると、図8に示される設備は予備接触部15を有しないが、従来の設備とは、高温のガス送風機18を備える再循環管路19、およびガス乾燥タワー1の上流に配置された工業用酸素用供給管路17によって区別される。

40

#### 【0054】

このプロセスでは、高い濃度の供給ガスと、工業用酸素と、希釈空気と、実際の本発明では13体積%より多い $\text{SO}_2$ を含む再循環ガスとの乾燥および予備加熱された混合物は、直接主接触部2(一次接触部)に入れられ、主接触部2,3の両方の個々の接触段階 $6_1$ から $6_5$ を通して導かれ、個々の段階6の間の中間冷却、および中間吸収器4での三酸化硫黄の中間の吸収が達成される。好ましくは、ガス流は、第1の接触段階 $6_1$ へ供給されるプロセスガスが、13および20体積%の間の二酸化硫黄含量および7および20体積%の間の酸素含量を含むように調節される。第1の接触段階 $6_1$ を出るプロセスガスの出口温度をふたたび再循

50

環ガスの量によって調節することができ、640 という値は、超えない。このプロセス設計でのSO<sub>2</sub>放出は、図1によるものより、少し多いが、適用可能な環境保護規則に、まだ適合している。

【0055】

オプションとして、システムは追加のガスクラビングシステムを備えることができ、最終吸収器5から放出されるガスは、煙突13に入る前に、いわゆるテールガスクラビングシステムを受ける。適切に、過酸化水素H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(Peracidoxプロセス)または他の普通のアルカリプロセスを採用して、SO<sub>2</sub>を中和するための剤としてアンモニアNH<sub>3</sub>または水酸化ナトリウムNaOHを使用する。これにより、ユーザの裁量によりまたは法的な要求に従って、初期のより高いSO<sub>2</sub>放出という欠点を補償することができる。

10

【0056】

この設備は、図1に示される従来のシステムと比較して、仮に同じガス流が、主接触部2(一次接触部)を通るとしたときに、単位時間あたり約30%多い硫酸を製造する。追加の機器は、再循環管路19、および工業用酸素用供給管路17に限定されるため、従来のプラントを刷新するための資本コストは実質的に、30%能力の従来の新しいシステムに関するコストより少ない。

【0057】

これと同様に、また、本発明による同じ能力の新しいプラントのコストは、同じ能力のために設計された従来の新しいプラントのコストよりも著しく低い。新しい従来のプラントに対する資本コストを100%とすると、能力を30%増加させた新しいプラントのコストはほぼ120%であるが、この実施の形態によるシステムに関するコストは、総額でほぼ110%のみである。

20

【0058】

より少ない投資コストとは別に、本発明によるシステムの他の利点は、運転コストが著しく、より少ないことであり、これは、要求される比電気的エネルギーがより少ないこと、および回収される比熱エネルギーが、より高いことによる。このように、運転コストがより少ないことに加えて、本発明のプロセスにより、資本コストが実質的に減り、したがって製造される硫酸の製造または処理コストの総額を著しく減らす。

【0059】

図9は、本発明のプロセスの典型的かつ実際の実施の形態を示し、詳細に中間冷却およびシステムのエネルギー管理を示す。

30

【0060】

湿式ガス洗浄システムからの純化ガス900は、ガス乾燥タワー901(80.900Nm<sup>3</sup>/h、22.25体積%のSO<sub>2</sub>、12.39体積%のO<sub>2</sub>)へ0.557だけのO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>分子比で、すなわち理論要求の0.5よりすこし多く供給される。主送風機902によってガスは、下流に配置されたシステムの全ガス抵抗を克服できるように適したところまで加圧される。ガスは熱交換器903に100の温度で入る。この熱交換器は、好ましくは、水平防食部垂直主交換器の組合せとして設計される。ガスは、ガスダクト904を介して転炉容器905(予備接触部15)入る前に、そこで約154 まで加熱される。それは、それから熱交換器906の管側へ送られ、それは452 の温度である。底部において、このガスは、管路914からの再循環ガスと混合され、その後、得られたガス混合物は、予備接触部15の第1のパス(層)(B1)へ供給される。混合されたガスの量は、105.900Nm<sup>3</sup>/h(18.45体積%のSO<sub>2</sub>、10.47体積%のO<sub>2</sub>、4.29体積%のSO<sub>3</sub>)であり、これがパス(層)(B1)へ供給される。

40

【0061】

下から第1のパス(層)(B1)にガスは入り、第1のパスを639 の温度で出て、その後、内部熱交換器906のシェル側に入り、ここで、ガスは、445 まで冷却された後に、予備接触部(B2)の第2のパス(層)に入る。このパス(層)ではガスは、561 まで加熱され、ガスダクト908を通して転炉容器905を出て、蒸気ボイラ909に入る。一部の熱は、システムから除去され、蒸気の生成に使用される。ガスは、ボイラを211 の温度で出る。ダクト903を通して、このガスの少しの部分(25.000Nm<sup>3</sup>/h)は、再循環送風機911へ供給され、さらに

50

ダクト914を介してその底部へ混合のために供給され、その後、第1のパス(層)(B1)へ入る。

【0062】

ボイラ909と並行に、残余のガス(74.047Nm<sup>3</sup>/h)は、ダクト912を介して上述の熱交換器903へ送られ、そこで170 まで冷却され、そしてダクト915を通して予備吸収器916へ供給される。そこに含まれるSO<sub>3</sub>(18.17体積%)は、高いSO<sub>3</sub>濃度のために吸収器で吸収され、吸収器は、好ましくはベンチュリタイプ吸収器として設計される。SO<sub>3</sub>の吸収によりガス容積は、60.595Nm<sup>3</sup>/h(7.54体積%のSO<sub>2</sub>、5.20体積%のO<sub>2</sub>)まで減る。比較すると、ダクト917でのガス流は、いまや予備接触部(B1)を通るガス流の約57%のみである。

【0063】

ガスは予備吸収器を80 の温度でダクト917を介して出て、次の熱交換器918で予備加熱される。熱交換器918は好ましくは、903と同様の分割容器として設計される。転炉容器905は、パス(層)(B3)および(B4)の領域で実質的により小さい直径とすることができる。なぜならば、ガスの量は、実質的にパス(B1)および(B2)と比較してより少ないからである。282 まで予備加熱されたガスは、ここで、ダクト919を通して転炉容器905へ再導入され、内部熱交換器907の管側で加熱されて、一次接触部の第1の接触パス(層)(B3)のために必要である425 の入口温度になる。ガスは、この触媒パス(B3)を通して、好ましくは、底部から頂部へ流れ、ここから573 の温度で放出される。ガスは、その後、熱交換器907のシェル側で冷却され、440 の温度になり、この温度は、一次接触部(B4)の第2のパス(層)に入るために適切である。連続する触媒作用は、ガスを488 まで加熱し、その後、ダクト920を通して転炉容器905から放出され、第2の転炉容器921へ供給される。ガスは、内部熱交換器922のシェル側へ導かれ、そこで430 まで冷却され、その後、一次接触部(B5)の第3の接触パス(層)へ入る。ガスは、このパスを445 で出て、転炉容器921から管路924を通して熱交換器925へ放出される。熱交換器925は好ましくは、903と同様の分割容器として設計される。

【0064】

ガスは熱交換器925で237 まで冷却され、その後、ダクト926を介してエコノマイザ927へ入る。ここで過度の熱は、再びシステムから除去され、好ましくは、水または蒸気に変換される。エコノマイザ927で170 まで冷却した後、ガスは、ダクト928を介して、中間吸収器929に送られ、ここで、生成されたSO<sub>3</sub>は吸収される(7.35体積%のSO<sub>3</sub>)。SO<sub>3</sub>から除去された後、ガスは、中間吸収器929を80 の温度でダクト930を介して、54.119Nm<sup>3</sup>/h(0.51体積%のSO<sub>2</sub>、1.77体積%のO<sub>2</sub>)の流量で出て、熱交換器925へ供給され、続く、後接触部または二次接触部のために予備加熱される。

【0065】

ガスは熱交換器925を316 の温度でダクト931を介して出る。転炉容器921に再び入る前に、ガスは、2つの部分流932および933に分割される。第1の部分ガス流933は、内部熱交換器922の管側で410 まで加熱され、第2の部分流932も内部に配置された熱交換器923の管側で、410 まで加熱される。2つの部分流は、転炉容器921で再混合され、その後、二次接触部(B6)の第1のパス(層)へ供給される。

【0066】

当該触媒段階を通った後に、ガスは、426 の温度で内部熱交換器のシェル側に入り、そこで410 の温度まで冷却され、その後、二次接触部(B7)の第2のパス(層)に入る。残りのSO<sub>2</sub>のさらなる変換による温度増加は、1 より少なく、ガスは、続いて、ダクト934を通して転炉容器921を410 の温度で出る。

【0067】

ガスは、ここで熱交換器918へ供給され、そこで、172 の温度まで冷却され、その後、ダクト935を通して最終吸収器936へ送られ、そこで、残りのSO<sub>3</sub>(0.5体積%のSO<sub>3</sub>)は、吸収され、ガスはその後、ダクト937および煙突938を介して80 の温度で大気へ放出される。ガス流はここでは53.707Nm<sup>3</sup>/hであり、理論的な残りのSO<sub>2</sub>含量は170体積ppmであり、これは、トンH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>あたり0.33トンSO<sub>2</sub>に相当する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 8 】

本発明をここで、本発明の概念を説明するが本発明の概念を限定するものではない7つの実施例と、1つの比較実施例を参照して記載する。

## 【 0 0 6 9 】

すべての実施例および比較実施例で、以下の同じ成分の乾式冶金で生成された供給ガスを使用した。

36体積%のSO<sub>2</sub>

4.5体積%のO<sub>2</sub>

2体積%のCO<sub>2</sub>

57.5体積%のN<sub>2</sub>

10

その範囲で、参照実施例1の供給ガスは、図1による最新のプラントで硫酸を生成するように処理され、実施例2から8では、それぞれの番号を有する図に相当する本発明のプラントで硫酸を生成するように処理された。

## 【 0 0 7 0 】

個々のプラントセクションの関連するガス流の容積流および成分、および生成される硫酸および吸収される三酸化硫黄の量が表1にまとめられており、表1の縦の1行目の番号は、ダクト/管路、吸収器等などの図に使用されたプラントセクションの参照符号に相当する個々の物質流についてのものであり、このプラントセクションを通して対応する流れが送られる。

## 【 0 0 7 1 】

20

個々の実施例についての表2は、個々の接触パス/層の温度、および酸化反応のそれぞれの変換物を示す。

## 【 0 0 7 2 】

最後に、個々の実施例についての表3は、設備および放出の比消費量を要約する。

## 【 0 0 7 3 】

表1に示されるように、実際の本発明で実行されるすべてのプロセスは、実施例6を除いて、従来技術のプロセスよりも多くの単位時間あたりの硫酸を製造する。これは、とくに以下の事実による。すなわち、本発明のプロセスでは、より少ないガス希釈要求のために、参照実施例1のプロセスと比較して、50%多い供給ガス量を、単位時間あたり処理することができる。

30

## 【 0 0 7 4 】

表2に示すように、本発明の実施例ではガス出口温度は、それぞれの第1の接触パス/層においても、五酸化バナジウム触媒にとって重要である値より低く調節することが容易にできる。制御はとくに再循環ガスの量を調節することにより達成される。第1の接触パス/層において、13体積%より多い二酸化硫黄含量を有する接触ガス加えられる。

## 【 0 0 7 5 】

最後に、表3は、本発明のほぼすべての実施例において、運転コストは、参照実施例のものより低いことを示す。とくに、著しくより高い比熱回収が、実施例2から5、および8のプロセスにより実現できた。同時に、比放出値も参照実施例のものより低かった。

## 【 0 0 7 6 】

40

【表 1】

表 1 (ガスデータ)

| No.                                                                                                                                                                    | 比較<br>実施例 1                                       | 実施例 2                                             | 実施例 3                                             | 実施例 4                                             | 実施例 5                                             | 実施例 6                                           | 実施例 7                                            | 実施例 8                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 出発ガス<br>濃度：<br>SO <sub>2</sub> (体積%)<br>O <sub>2</sub> (体積%)<br>CO <sub>2</sub> (体積%)<br>N <sub>2</sub> (体積%)<br>容積ガス<br>Nm <sup>3</sup> /h                            | 36<br>4.5<br>2<br>57.5<br>50000                   | 36<br>4.5<br>2<br>57.5<br>75000                   | 36<br>4.5<br>2<br>57.5<br>75000                   | 36<br>4.5<br>2<br>57.5<br>75000                   | 36<br>4.5<br>2<br>57.5<br>75000                   | 14<br>4.5<br>2<br>79.5<br>75000                 | 36<br>4.5<br>2<br>57.5<br>50000                  | 36<br>4.5<br>2<br>57.5<br>65000                   |
| 8 希釈ガス<br>Nm <sup>3</sup> /h                                                                                                                                           | 97000                                             | 25000                                             | 24000                                             | 25000                                             | 25000                                             | 24000                                           | 25000                                            | 51000                                             |
| 17 工業用酸素 (90% O <sub>2</sub> )<br>Nm <sup>3</sup> /h                                                                                                                   | 0                                                 | 7900                                              | 7300                                              | 7900                                              | 7900                                              | 0                                               | 0                                                | 5300                                              |
| 4 ガス乾燥器後ガス<br>SO <sub>2</sub> (体積%)<br>O <sub>2</sub> (体積%)<br>CO <sub>2</sub> (体積%)<br>N <sub>2</sub> (体積%)<br>Nm <sup>3</sup> /h<br>O <sub>2</sub> /SO <sub>2</sub>  | 12.24<br>15.32<br>0.68<br>71.75<br>147000<br>1.25 | 25.02<br>14.56<br>1.39<br>59.03<br>107900<br>0.58 | 25.4<br>14.07<br>1.41<br>59.11<br>106300<br>0.55  | 25.02<br>14.56<br>1.39<br>59.03<br>107500<br>0.58 | 25.02<br>14.56<br>1.39<br>59.03<br>107900<br>0.58 | 10.61<br>8.48<br>1.52<br>79.04<br>99000<br>0.80 | 24<br>9.97<br>1.33<br>64.7<br>75000<br>0.6227381 | 19.29<br>15.13<br>1.07<br>64.51<br>121300<br>0.78 |
| 19 再循環ガス<br>SO <sub>2</sub> (体積%)<br>SO <sub>3</sub> (体積%)<br>O <sub>2</sub> (体積%)<br>CO <sub>2</sub> (体積%)<br>N <sub>2</sub> (体積%)<br>Nm <sup>3</sup> /h              | -<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-                        | 0.7<br>10.69<br>2.86<br>1.97<br>83.77<br>52000    | 7.15<br>20.99<br>4.86<br>1.56<br>65.44<br>44000   | 0.7<br>10.69<br>2.86<br>1.97<br>83.77<br>52000    | 1.26<br>16.63<br>2.95<br>1.82<br>77.35<br>43000   | 0.42<br>8.94<br>3.50<br>1.63<br>85.5<br>6000    | 8.54<br>17.64<br>1.85<br>1.45<br>70.52<br>22000  | 1.67<br>19.57<br>6.64<br>1.18<br>70.94<br>27000   |
| 20 予備接触部へのガス<br>SO <sub>2</sub> (体積%)<br>O <sub>3</sub> (体積%)<br>O <sub>2</sub> (体積%)<br>CO <sub>2</sub> (体積%)<br>N <sub>2</sub> (体積%)<br>Nm <sup>3</sup> /h           | -<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-                        | 17.11<br>3.48<br>10.75<br>1.58<br>67.08<br>159900 | 20.06<br>6.15<br>11.38<br>1.46<br>60.97<br>150300 | 17.11<br>3.48<br>10.75<br>1.58<br>67.08<br>159900 | 18.25<br>4.75<br>11.25<br>1.51<br>64.25<br>150900 | 8.24<br>2.08<br>7.32<br>1.54<br>80.82<br>25800  | 20.49<br>4<br>8.13<br>1.36<br>66.02<br>97000     | -<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-                        |
| 9 主接触部へのガス<br>(一次接触部)<br>SO <sub>2</sub> (体積%)<br>SO <sub>3</sub> (体積%)<br>O <sub>2</sub> (体積%)<br>CO <sub>2</sub> (体積%)<br>N <sub>2</sub> (体積%)<br>Nm <sup>3</sup> /h | 12.24<br>0<br>15.32<br>0.68<br>71.75<br>147000    | 10.79<br>0<br>7.89<br>1.87<br>79.45<br>134999     | 9.05<br>0<br>6.15<br>1.98<br>82.83<br>75869       | 10.79<br>0<br>7.89<br>1.87<br>79.45<br>134999     | 11.47<br>5.46<br>8.05<br>1.73<br>73.29<br>132280  | 8.94<br>0<br>7.72<br>1.56<br>81.78<br>102394    | 9.02<br>0<br>7.76<br>0.94<br>82.28<br>106673     | 16.08<br>3.56<br>13.59<br>1.09<br>65.68<br>148300 |

10

20

30

40

【表 1】

|                                                 |        |       |       |       |       |       |       |       |  |  |
|-------------------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--|
| 11 二次主接触部へのガス<br>(二次接触部)                        |        |       |       |       |       |       |       |       |  |  |
| SO <sub>2</sub> (体積%)                           | 0.58   | 0.79  | 0.65  | 0.79  | 1.51  | 0.47  | 0.48  | 2.07  |  |  |
| SO <sub>3</sub> (体積%)                           | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |  |  |
| O <sub>2</sub> (体積%)                            | 11.32  | 3.2   | 2.07  | 3.2   | 3.54  | 3.85  | 3.85  | 8.26  |  |  |
| CO <sub>2</sub> (体積%)                           | 0.83   | 2.21  | 2.27  | 2.21  | 2.18  | 1.79  | 1.08  | 1.47  |  |  |
| N <sub>2</sub> (体積%)                            | 87.28  | 93.8  | 95.01 | 93.8  | 92.77 | 93.9  | 94.59 | 88.2  |  |  |
| Nm <sup>3</sup> /h                              | 120852 | 67898 | 66142 | 67898 | 68656 | 83720 | 92794 | 88711 |  |  |
| 煙突へのオフガス                                        |        |       |       |       |       |       |       |       |  |  |
| Nm <sup>3</sup> /h                              | 119807 | 67109 | 65110 | 67109 | 67123 | 83142 | 92140 | 85967 |  |  |
| SO <sub>2</sub> (ppm)                           | 145    | 194   | 201   | 194   | 306   | 100   | 102   | 270   |  |  |
| 反応 %                                            | 99.91  | 99.95 | 99.95 | 99.95 | 99.92 | 99.92 | 99.96 | 99.90 |  |  |
| 14 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>標準品質 t/d | 1935   | 2902  | 2902  | 1973  | 1321  | 1128  | 2338  | 2514  |  |  |
| 23 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>高品質 t/d  | -      | -     | -     | 929   | 1580  | -     | -     | -     |  |  |
| 16 吸収されたSO <sub>3</sub><br>(予備吸収器) kg/h         | -      | 6711  | 73641 | 67111 | 44958 | 6967  | 44349 | -     |  |  |
| 4 吸収されたSO <sub>3</sub><br>(中間吸収器) kg/h          | 63276  | 29688 | 23537 | 29688 | 50050 | 30010 | 33586 | 78862 |  |  |
| 5 吸収されたSO <sub>3</sub><br>(最終吸収器) kg/h          | 2529   | 1910  | 1529  | 1910  | 3711  | 1397  | 1582  | 6641  |  |  |
| 26 バイパス予備接触部                                    |        |       |       |       |       |       |       |       |  |  |
| SO <sub>2</sub> (体積%)                           | -      | -     | -     | -     | -     | 10.61 | -     | -     |  |  |
| O <sub>2</sub> (体積%)                            | -      | -     | -     | -     | -     | 8.48  | -     | -     |  |  |
| CO <sub>2</sub> (体積%)                           | -      | -     | -     | -     | -     | 1.52  | -     | -     |  |  |
| N <sub>2</sub> (体積%)                            | -      | -     | -     | -     | -     | 79.4  | -     | -     |  |  |
| Nm <sup>3</sup> /h                              | -      | -     | -     | -     | -     | 79200 | -     | -     |  |  |
| 25 バイパス予備吸収器                                    |        |       |       |       |       |       |       |       |  |  |
| Nm <sup>3</sup> /h                              | -      | -     | -     | -     | 53498 | -     | -     | -     |  |  |
| 乾式冶金希薄ガス濃度                                      |        |       |       |       |       |       |       |       |  |  |
| SO <sub>2</sub> (体積%)                           | -      | -     | -     | -     | -     | -     | 7.5   | -     |  |  |
| O <sub>2</sub> (体積%)                            | -      | -     | -     | -     | -     | -     | 14    | -     |  |  |
| CO <sub>2</sub> (体積%)                           | -      | -     | -     | -     | -     | -     | 0     | -     |  |  |
| N <sub>2</sub> (体積%)                            | -      | -     | -     | -     | -     | -     | 78.5  | -     |  |  |
| 容積流 Nm <sup>3</sup> /h                          | -      | -     | -     | -     | -     | -     | 40000 | -     |  |  |

【表 2】

表 2 (転炉温度と変換物)

|                         |        | 比較<br>実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 |
|-------------------------|--------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 予備接触部                   |        |             |       |       |       |       |       |       |       |
| 第 1 の段階<br>(入口)         | T (°C) | -           | 430   | 425   | 430   | 430   | 425   | 425   | -     |
| 変換物 SO <sub>2</sub> (%) |        | -           | 16.9  | 23.4  | 16.9  | 20.6  | 20.1  | 16.3  | -     |
| 第 1 の段階<br>(出口)         | T (°C) | -           | 640   | 640   | 640   | 640   | 577   | 639   | -     |
| 変換物 SO <sub>2</sub> (%) |        | -           | 55.7  | 56.2  | 55.7  | 56.3  | 71.6  | 49.6  | -     |
| 第 2 の段階<br>(入口)         | T (°C) | -           | -     | 445   | -     | -     | -     | 445   | -     |
| 変換物 SO <sub>2</sub> (%) |        | -           | -     | 56.2  | -     | -     | -     | 49.6  | -     |
| 第 2 の段階<br>(出口)         | T (°C) | -           | -     | 565   | -     | -     | -     | 557   | -     |
| 変換物 SO <sub>2</sub> (%) |        | -           | -     | 74.6  | -     | -     | -     | 67.4  | -     |
| 一次接触部                   |        |             |       |       |       |       |       |       |       |
| 第 1 の段階<br>(入口)         | T (°C) | 425         | 425   | 425   | 425   | 425   | 425   | 425   | 425   |
| 変換物 SO <sub>2</sub> (%) |        | 0           | 0     | 0     | 0     | 32.2  | 0     | 0     | 18.1  |
| 第 1 の段階<br>(出口)         | T (°C) | 640         | 610   | 590   | 610   | 588   | 595   | 596   | 640   |
| 変換物 SO <sub>2</sub> %   |        | 62.2        | 59.9  | 62.6  | 59.9  | 68.1  | 65.3  | 64.9  | 59.7  |
| 第 2 の段階<br>(入口)         | T (°C) | 445         | 440   | 435   | 440   | 440   | 440   | 440   | 445   |
| 変換物 SO <sub>2</sub> %   |        | 62.2        | 59.9  | 62.6  | 59.9  | 68.1  | 65.3  | 64.9  | 59.7  |
| 第 2 の段階<br>(出口)         | T (°C) | 534         | 517   | 498   | 517   | 517   | 501   | 502   | 556   |
| 変換物 SO <sub>2</sub> (%) |        | 87.7        | 84.4  | 86.1  | 84.4  | 84.9  | 88.4  | 88.2  | 81.1  |
| 第 3 の段階<br>(入口)         | T (°C) | 435         | 430   | 430   | 430   | 430   | 430   | 430   | 435   |
| 変換物 SO <sub>2</sub> %   |        | 87.7        | 84.4  | 86.1  | 84.4  | 84.9  | 88.4  | 88.2  | 81.1  |
| 第 3 の段階<br>(出口)         | T (°C) | 464         | 460   | 450   | 460   | 467   | 449   | 449   | 493   |
| 変換物 SO <sub>2</sub> %   |        | 95.0        | 93.8  | 93.7  | 93.8  | 93.0  | 95.5  | 95.4  | 92.1  |
| 二次接触部                   |        |             |       |       |       |       |       |       |       |
| 第 4 の段階<br>(入口)         | T (°C) | 415         | 415   | 415   | 415   | 415   | 415   | 415   | 405   |
| 変換物 SO <sub>2</sub> (%) |        | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 第 4 の段階<br>(出口)         | T (°C) | 433         | 439   | 435   | 439   | 450   | 429   | 430   | 467   |
| 変換物 SO <sub>2</sub> (%) |        | 98          | 95.7  | 95.1  | 95.7  | 94.6  | 96.9  | 96.9  | 95.2  |
| 第 5 の段階<br>(入口)         | T (°C) | 410         | 410   | 410   | 410   | 410   | 410   | 410   | 400   |
| 変換物 SO <sub>2</sub> (%) |        | 98          | 95.7  | 95.1  | 95.7  | 94.6  | 96.9  | 96.9  | 95.2  |
| 第 5 の段階<br>(出口)         | T (°C) | 411         | 411   | 411   | 411   | 412   | 410   | 410   | 402   |
| 変換物 SO <sub>2</sub> (%) |        | 98.0        | 97.6  | 97    | 97.6  | 98.0  | 97.9  | 97.9  | 98.7  |
| 全変換物 :                  | %      | 99.91       | 99.95 | 99.95 | 99.95 | 99.92 | 99.92 | 99.96 | 99.90 |

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

【表 3】

|                         | 比較<br>実施例 1                                                          | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 比電氣的<br>エネルギー要求         | 55<br>(kWh /<br>t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )                   | 52    | 45    | 54    | 52    | 73    | 49    | 45    |
| ガスからの<br>比回収熱           | 123<br>(kWh /<br>t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )                  | 165   | 187   | 165   | 184   | 81    | 96    | 185   |
| 比冷却水<br>要求              | 37<br>(m <sup>3</sup> /<br>t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )        | 32    | 30    | 32    | 31    | 42    | 33    | 31    |
| 比 SO <sub>2</sub><br>放出 | 0.63<br>(kg SO <sub>2</sub> /<br>t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )  | 0.65  | 0.32  | 0.32  | 0.32  | 0.50  | 0.52  | 0.28  |
| 比 SO <sub>3</sub><br>放出 | 0.045<br>(kg SO <sub>3</sub> /<br>t H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 0.025 | 0.017 | 0.016 | 0.017 | 0.017 | 0.053 | 0.028 |

表 3 (比データ)

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図 1】図 1 は、最新の技術によるプロセスおよびプラントのプロセスブロック図を示す

10

20

30

40

50

【図 2】図 2 は、本発明の第 1 の実施の形態によるプロセスおよびプラントのプロセスブロック図を示す。

【図 3】図 3 は、本発明の第 2 の実施の形態によるプロセスおよびプラントのプロセスブロック図を示す。

【図 4】図 4 は、本発明の第 3 の実施の形態によるプロセスおよびプラントのプロセスブロック図を示す。

【図 5】図 5 は、本発明の第 4 の実施の形態によるプロセスおよびプラントのプロセスブロック図を示す。

【図 6】図 6 は、本発明の第 5 の実施の形態によるプロセスおよびプラントのプロセスブロック図を示す。

10

【図 7】図 7 は、本発明の第 6 の実施の形態によるプロセスおよびプラントのプロセスブロック図を示す。

【図 8】図 8 は、本発明の第 7 の実施の形態によるプロセスおよびプラントのプロセスブロック図を示す。

【図 9】図 9 は、本発明のプロセスの典型的かつ実際の実施の形態を示し、詳細に中間冷却およびシステムのエネルギー管理を示す。

【符号の説明】

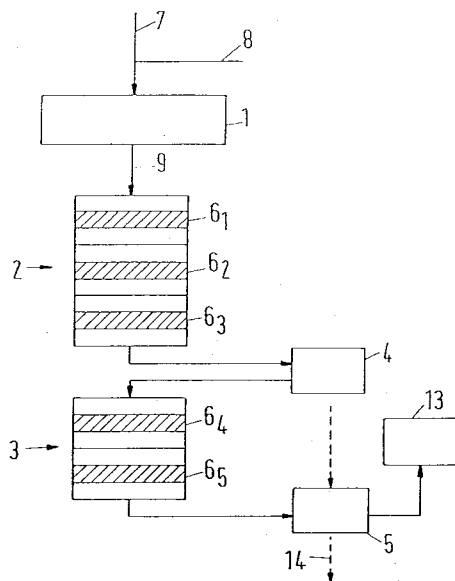
【 0 0 8 1 】

- |    |                                        |    |
|----|----------------------------------------|----|
| 1  | ガス乾燥タワー                                |    |
| 2  | 第 1 の主接触部(一次接触部)                       | 20 |
| 3  | 第 2 の主接触部(二次接触部)                       |    |
| 4  | 中間吸収器                                  |    |
| 5  | 最終吸収器                                  |    |
| 6  | 主接触段階                                  |    |
| 7  | ガス乾燥タワーに通じるガスダクト/管路                    |    |
| 8  | 希釈空気用供給管路                              |    |
| 9  | 第 1 の主接触部(一次接触部)に通じる供給管路               |    |
| 10 | 中間吸収器に通じるガスダクト/管路                      |    |
| 11 | 第 2 の主接触部(二次接触部)に通じる供給管路               |    |
| 12 | 最終吸収器に通じるダクト/管路                        | 30 |
| 13 | 煙突                                     |    |
| 14 | 製造放出管路                                 |    |
| 15 | 予備接触部                                  |    |
| 16 | 予備吸収器                                  |    |
| 17 | 工業用酸素用供給管路                             |    |
| 18 | 高温ガス送風機                                |    |
| 19 | 再循環ダクト/管路                              |    |
| 20 | 予備接触部に通じる供給管路                          |    |
| 21 | 予備吸収器に通じるガスダクト/管路                      |    |
| 22 | 予備接触段階                                 | 40 |
| 23 | 予備吸収器からの放出ダクト/管路                       |    |
| 22 | 予備接触段階                                 |    |
| 23 | 予備吸収器からの放出ダクト/管路                       |    |
| 24 | 後乾燥タワー                                 |    |
| 25 | 予備吸収器を迂回するバイパスダクト/バイパス                 |    |
| 26 | 予備接触部を迂回するバイパスダクト/バイパス                 |    |
| 27 | 13体積%より少ないSO <sub>2</sub> を含む供給ガス用供給管路 |    |
| 28 | 第 2 のガス乾燥タワー                           |    |
| 29 | 供給管路                                   |    |
| 30 | バルブ                                    | 50 |

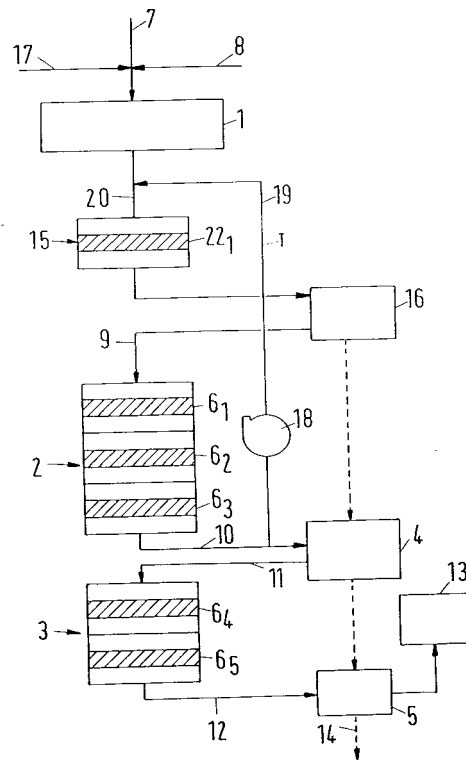
## T 再循環部分流

【図 1】

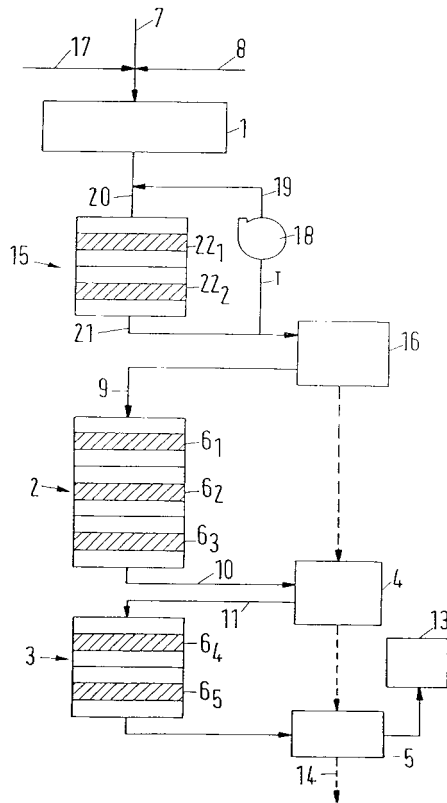
従来技術



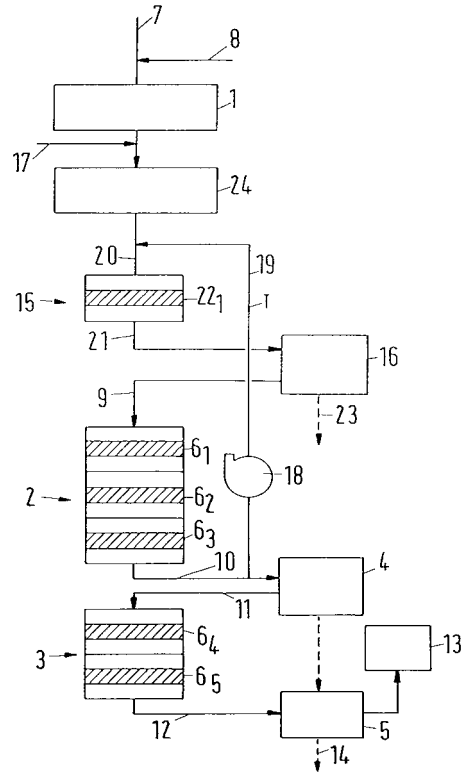
【図 2】



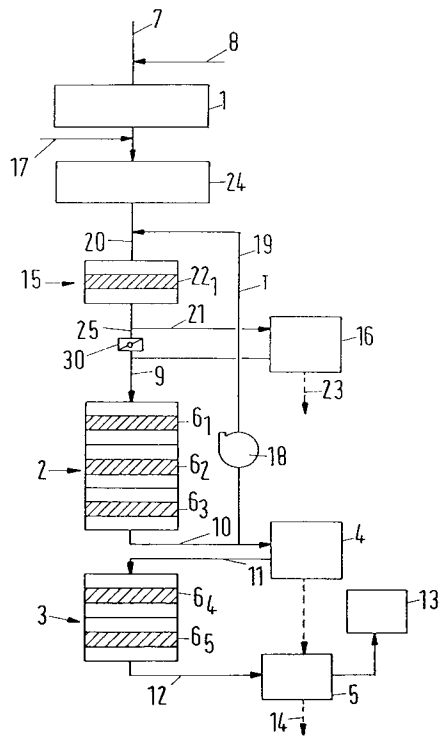
【 図 3 】



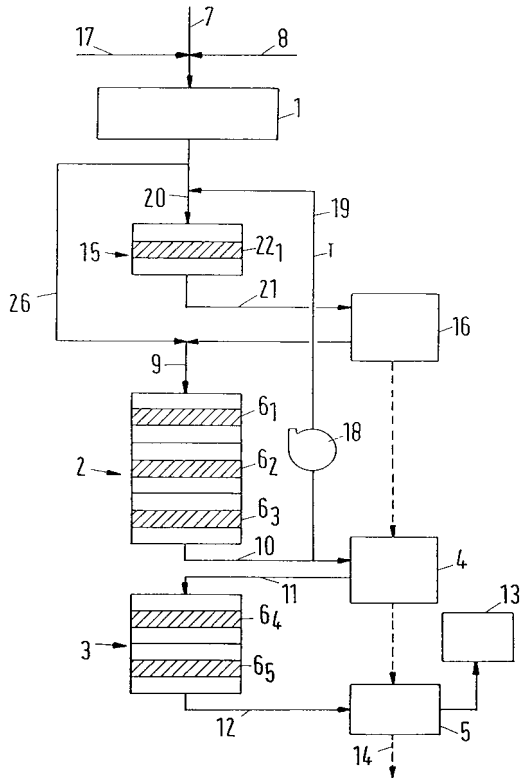
【 図 4 】



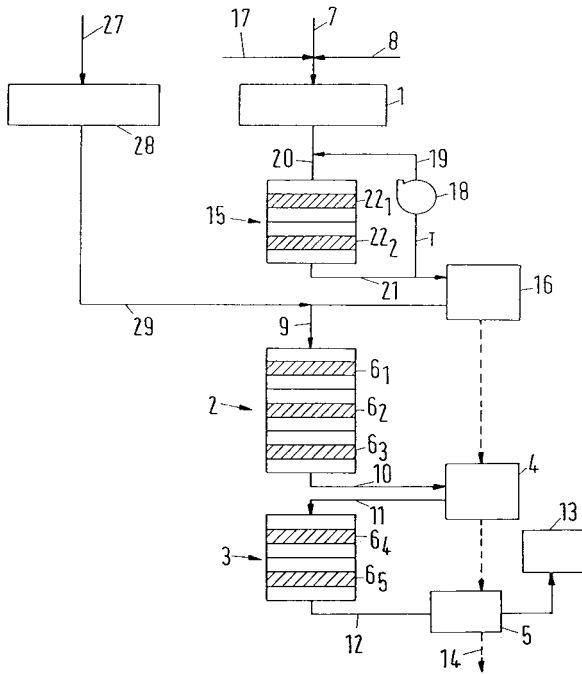
【圖 5】



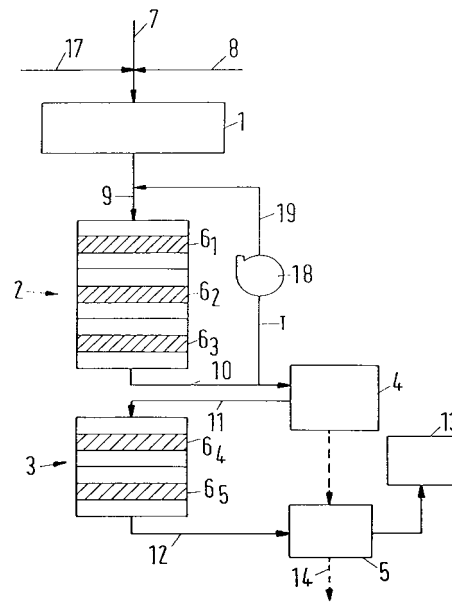
【 図 6 】



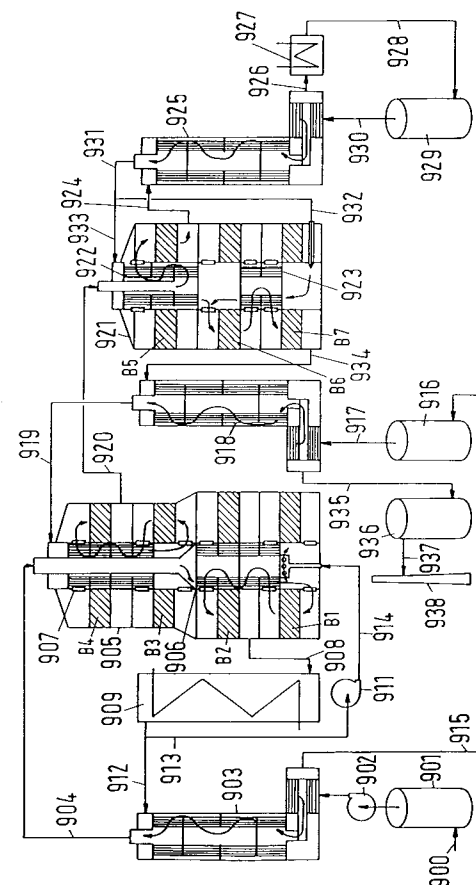
【図 7】



【図 8】



【図 9】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ザイツ、 エッケハルト  
ドイツ連邦共和国 6 4 3 4 2 ゼーハイム - ユーゲンハイム、 ダニエル - グレイネル - ヴェー  
ク 3
- (72)発明者 ミュラー、 ヘルマン  
ドイツ連邦共和国 6 1 4 6 2 ケーニグシュタイン、 アオフ デム ザイフェ 1 5
- (72)発明者 アナスタシジェヴィク、 ニコラ  
ドイツ連邦共和国 6 3 6 7 4 アルテンシュタット、 ツム ニデルシュテーク 1 1

審査官 大工原 大二

- (56)参考文献 西独国特許出願公開第 0 1 0 5 4 4 3 1 ( D E , A )  
特開昭 5 5 - 0 4 7 2 1 0 ( J P , A )  
特開昭 4 9 - 0 1 3 0 9 7 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 0 9 6 3 0 5 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C01B 15/00-23/00