

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 78100388.4

51 Int. Cl.²: **C 01 B 17/86, B 01 D 53/34**

22 Anmeldetag: 13.07.78

30 Priorität: 21.07.77 CH 9062/77

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH FR GB LU NL SE

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: Fättinger, Volker, Dr.
Im Lee 39
CH-4144 Arlesheim(CH)

54 **Verfahren und Anlage zum Abtrennen von Schwefeldioxyd aus Gasströmen unter Gewinnung von Schwefelsäure nach dem Stickoxyd-Verfahren.**

57 Verfahren und Anlage zum Abtrennen von SO₂ aus einem feuchten Gasstrom unter Gewinnung von Schwefelsäure nach dem Stickoxydverfahren, bei welchem letzterem das SO₂-haltige Gas zunächst nacheinander eine Vorbehandlungszone, eine Denitrierungszone, weiter eine SO₂-Verarbeitungszone, und hierauf eine Stickoxid-Absorptionszone durchströmt.

Des SO₂ haltige Gas wird in der SO₂-Verarbeitungszone mit durch diese Zone im Kreislauf geführter Dünnsäure von Konzentrationen unterhalb 70 Gew. % (55° Bé) H₂SO₄ und ausserdem in der Vorbehandlungszone mit Dünnsäure in Kontakt gebracht, während in der Denitrierungszone das Gas aus der Vorbehandlungszone mit nitroshaltiger Schwefelsäure von Konzentrationen von 70 bis 85 Gew. % (55 bis 63,5° Bé) H₂SO₄ in Kontakt gebracht wird, und die dabei aus der letzteren Säure in den Gasstrom abgegebenen Stickoxide in der nachfolgenden Absorptionszone von Schwefelsäure einer Konzentration zwischen 70 und 85 Gew. % H₂SO₄ aufgenommen werden.

Erfindungsgemäss wird in die Vorbehandlungszone eine Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung in solcher Menge eingeführt, dass beim Kontakt des SO₂-haltigen Gasstromes mit Dünnsäure in dieser Zone der Gehalt der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung in derselben stets mindestens 0,8 N₂ je Mol handhabender Gasstrom beträgt.

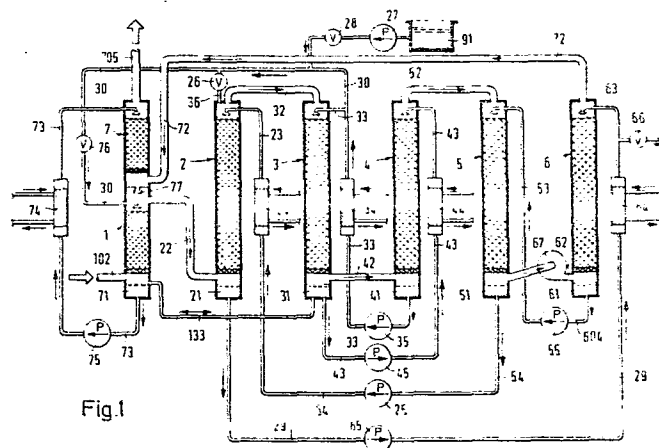


Fig.1

BAD ORIGINAL

EP 0 000 707 A1

72-11265*

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Verfahren zum Abtrennen von SO_2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von SO_2 aus einem feuchten Gasstrom, der dieses mindestens zeitweilig in zum Ablassen in die Umgebungsluft unzulässig hoher Konzentration enthält, unter Gewinnung von Schwefelsäure nach dem Stickoxidverfahren in einem zur Erzeugung einer starken Schwefelsäure von über 70 Gewichts-% H_2SO_4 geeigneten System von Reaktionszonen, wobei das SO_2 -haltige Gas (mit einem zur Durchführung des Stickoxidverfahrens geeigneten Sauerstoffgehalt) unter einem zum Durchleiten des Gases durch das System ausreichenden Ueberdruck nacheinander

- (a) durch eine Vorbehandlungszone;
- (b) durch eine Denitrierungszone;
- (c) durch eine SO_2 -Verarbeitungszone,

in welcher es in intimen Kontakt mit im Kreislauf durch diese Zone geführter Dünnsäure (verdünnter Schwefelsäure mit einem Gehalt von weniger als 70 Gewichts-% H_2SO_4) gebracht wird, wobei der Gasdruck genügend niedrig ist und wobei die SO_2 -Verarbeitungszone genügend lang ist, sodass SO_2 in ihr praktisch bis zu ihrem Austrittsende vorhanden ist, und dass eine Erhöhung des Nitrosegehalts der Säure im Kreislauf durch Lösen in ihr von Stickoxiden aus dem Gas vermieden wird; und

(d) durch eine Stickoxid-Absorptionszone geleitet wird, wobei mindestens ein Teil der nitroshaltigen, aus der Absorptionszone abfließenden Schwefelsäure indirekt auf eine Temperatur über 60°C erhitzt und unter Umgebung der SO_2 -Verarbeitungszone direkt in die Denitrationszone eingeleitet wird,

in welcher Stickoxide aus dieser Säure in den Gasstrom überführt werden, wodurch aus der Denitrifizierungszone abfließende, von Nitrose praktisch freie Säure mit einem Gehalt von über 70 Gewichts-% H_2SO_4 aus dem System entnommen werden kann; und ein Teil der letztgenannten Säure wieder durch die Absorptionszone zirkuliert und dort Stickoxide aus dem Gasstrom absorbiert; wobei weiter

(α) ein Teil der genannten Dünnsäure aus dem Kreislauf durch die SO_2 -Verarbeitungszone entnommen und in der Vorbehandlungszone in Kontakt mit dem feuchten SO_2 -haltigen Gasstrom gebracht wird,

(β) ein erster Teil der aus der Vorbehandlungszone abfließenden, durch Feuchtigkeit aus dem Gas stärker verdünnten, von in den Gasstrom abgebbaren Stickoxiden praktisch freien Dünnsäure unter Umgehung der Denitrifizierungszone direkt in den Kreislauf der SO_2 -Verarbeitungszone zurückgeführt wird; und

(γ) ein anderer Teil der aus der genannten Vorbehandlungszone abfließenden Dünnsäure in eine Säureentwässerungszone geleitet wird, in welcher Wasser aus der Dünnsäure verdampft wird, worauf die entstehende höher konzentrierte Dünnsäure wieder in den Dünnsäurekreislauf zurückgeführt wird.

Ein solches Verfahren ist bereits aus der DT-OS 26 09 505, offengelegt am 30.9.76 bekannt.

Die Erfindung betrifft weiter eine verbesserte Anlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens, die von der in der oben genannten DT-OS 26 09 505 beschriebenen ausgeht.

Im Zuge der Bemühungen zur Reinhaltung der Luft ist das Abtrennen von SO_2 aus Abgasströmen ein dringendes Problem. Es sind vielseitige Bemühungen im Gange, um das aus den Abgasen abgetrennte SO_2 in verwertbarer Form zu gewinnen, z.B. als Schwefel oder Schwefelsäure. Die Kosten der Schwefelsäure-Gewinnung liegen bei niedrigen SO_2 -Konzentrationen jedoch sehr hoch. Das Schwefelsäure-Kontaktverfahren erfordert zur Vermeidung einer zu raschen Vergiftung des Katalysators eine weitgehende Gasreinigung, die ein Abkühlen der Gase notwendig macht. Das Anwärmen der Gase auf die Anspringtemperatur des Katalysators und die Gastrocknung vor dem Katalysator verursachen hohe Kosten. Aus diesem Grunde wurde versucht, die Schwefelsäure-Bildung bei tieferer Temperatur durch Anwendung von Aktivkohle oder durch katalytisch wirksame, gelöste Metallsalze (z.B. Mangan) herbeizuführen. Es resultieren aber relativ teure, komplizierte Verfahren, wenn man reine Säure von mehr als 40% H_2SO_4 erzeugt.

Das Stickoxid-Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure ist über 100 Jahre alt. Das Verfahren wird z.B. in den folgenden Büchern beschrieben:

- Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, Bd.II
Carl Hauser-Verlag, München, 1970, Seite 38 ff.
- Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 1964.
Bd. 15, Seite 432 ff.

In der zweiten Literaturstelle wird der Begriff "Nitrose-Verfahren" verwendet.

Wie viele andere, bekannte Stickoxid-Schwefelsäure-Verfahren arbeitet auch das erfindungsgemässe Verfahren in der Denitrier- und in der Absorptionszone mit Schwefelsäure von 70-85 Gew.-% H_2SO_4 , vorzugsweise mit einer Säure zwischen 72 und 80 Gew.-% H_2SO_4 (Absorptionssäure).

Es ist bekannt, dass man Stickoxid-Schwefelsäure-Anlagen mit grösseren Gasmengen belasten kann, wenn man höhere Stickoxid-Verluste im Abgas der Anlage zulässt. Wegen der

Bemühungen zur Reinhaltung der Luft ist es notwendig, Stickoxid-Schwefelsäure-Anlagen mit möglichst niedrigen Stickoxid-Konzentrationen im Abgas zu betreiben. In Deutschland z.B. wird oft eine Höchstgrenze für Stickoxide von 400 ppm fest-
5 gesetzt. Ein Vergleich zwischen den Leistungen verschiedener Stickoxid-Schwefelsäure-Verfahren muss von gleichen Stickoxid-Konzentrationen im Abgas der Anlagen ausgehen.

Bei dem eingangs beschriebenen bekannten Verfahren der DE-OS 26 09 505 muss bei sehr niedrigen SO_2 -Gehalten der zu
10 verarbeitenden Gase Wärmeenergie in das System eingebracht werden.

Die Grenzen der besten bekannten Stickoxid-Verfahren ergeben sich in erster Linie aus der Wasserbilanz der Anlage, weil bei der Schwefelsäure-Gewinnung zwangsläufig auch Wasser
15 aus dem Gas absorbiert wird. Damit die gewonnene Schwefelsäure in eisernen Tanks gelagert werden kann, soll nämlich ihr Gehalt möglichst über 65 Gew.-% H_2SO_4 liegen, sie darf also nicht zu stark verdünnt werden.

Schwefelsäure, die nach dieser Art von Verfahren hergestellt wird, soll daher eine "starke" Säure mit einem
20 Gehalt von über 70 Gewichts-%, vorzugsweise aber über 72 Gewichtsprozent H_2SO_4 sein.

Wenn ein Gas mehr Wasserdampf enthält, als zur Bildung einer Säure mit zur Stickoxidabsorption genügender Konzentration
25 verbraucht wird, so behindert dies den Betrieb eines Stickoxid-Schwefelsäure Verfahrens; die Volumen der Reaktionsräume müssen gross sein.

Die bekannten Stickoxid-Schwefelsäure-Verfahren liefern bei der Verarbeitung von feuchten Gasen mit einem SO_2 -Gehalt
30 von weniger als 6 Vol-% und bei Temperaturen unter 60°C täglich je m^3 Reaktionsraum nur begrenzte Mengen an hinreichend konzentrierter Schwefelsäure. Moderne Petersen-Turmanlagen produzieren bei der Verarbeitung von Gasen mit 4 bis 6 Vol-%



SO₂ weniger als 150 kg einer Schwefelsäure mit 73 Gew-% H₂SO₄-Gehalt (Gloversäure) je m³ Füllraum pro Tag. Nur bei konzentrierteren Gasen werden höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht.

Abgase mit der obengenannten geringen Konzentration an SO₂ entstehen z.B. in Anlagen der metallurgischen Industrie. Rauchgase von Kraftwerken, die Oel oder Kohle verbrennen, enthalten einige Gramm, z.B. 2 bis 4 g SO₂/Nm³ (1 Nm³ = 1 m³ bei 1 at und 0° C). Bei der Anwendung bekannter Anreicherungsverfahren, z.B. demjenigen nach US-PS 3 721 066, auf Gase mit derart niedrigem SO₂-Gehalt entstehen beim Regenerieren der festen oder flüssigen Sorptionsmittel Gase, die SO₂ in wechselnden Mengen mit Konzentrationen von oft nur wenigen Volumenprozenten enthalten und relativ hohen Wassergehalt aufweisen.

Als "relativ hoher" Wassergehalt ist dabei ein solcher zu betrachten, der 50% des Gewichts des je m³ im Gas enthaltenen SO₂ überschreitet, also z.B. bei Anwesenheit von 100 g SO₂/m³ über 50 g H₂O/m³ beträgt.

Auch beim Spalten von Abfallschwefelsäure entstehen Abgase mit relativ niedrigem SO₂-Gehalt (z.B. von 50 bis 150 g/m³), weil ein beträchtlicher Anteil des Sauerstoffs durch den Brennstoff im Spaltofen verbraucht wird.

Die Erfindung löst nun das Problem, eine Konzentration von Stickoxiden in den gereinigten Abgasen sicherzustellen, die unterhalb der noch zulässigen Höchstkonzentration liegt, bei welcher ein Ablassen der Abgase in die Umgebungsluft gestattet ist. Ein weiteres Ziel der Erfindung liegt darin, das eingangs beschriebene Verfahren so zu verbessern, bei der Verarbeitung von SO₂-haltigen Gasen, insbesondere auch solchen niedriger SO₂-Konzentration, unter 6 Vol-% SO₂,

die Raum-Zeit-Ausbeute an 78%-iger Schwefelsäure wesentlich, vorzugsweise auf über das doppelte der bisher erreichbaren zu steigern, dabei vorzugsweise das bisher bei dem Verfahren nach der DE-OS 26 09 505 noch erforderliche Volumen der Reaktionsräume weiter zu verkleinern, und diese Verbesserungen weitgehend unabhängig vom Wassergehalt der Eintrittsgase zu erreichen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, die Summe der Volumina der Füllräume der als Behandlungszonen dienenden Reaktionsapparate so niedrig wie möglich zu halten. Weiter setzt sich die Erfindung zum Ziel, den Wärmebedarf des genannten Systems zu senken.

Diese Probleme werden gelöst und die genannten Ziele werden erfindungsgemäss erreicht durch das eingangs beschriebene Verfahren zum Abtrennen von SO_2 aus einem Gasstrom, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

(6) in die Vorbehandlungszone eine Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung (wie weiter unten näher definiert) in solcher Menge eingeführt wird, dass beim Kontakt des SO_2 -haltigen Gasstromes mit Dünnsäure in dieser Zone der Gehalt der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung in derselben stets mindestens 0,8 g N_2 (in Gestalt der besagten Verbindung) je Mol im zu behandelnden Gasstrom enthaltenen SO_2 's entspricht.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Gase bei ihrem Eintritt in das aus den eingangs genannten Reaktionszonen bestehende System, wie es in der DE-OS 26 09 505 beschrieben ist, sollte mindestens 5 g H_2O je m^3 Gas betragen. SO_2 -haltige Gase mit geringerem Feuchtigkeitsgehalt, insbesondere trockene Gase, wie sie aus der Produktion von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren anfallen, benötigen keine Behandlung nach dem Verfahren nach der Erfindung, insbesondere, wenn aus ihnen nur verdünnte Schwefelsäure hergestellt werden soll, wie z.B. bei dem in der US-PS 1.822.447 (H.R. Merriam) im Jahre 1931 beschriebenen Verfahren.



Das in das erfinderische System eintretende Gas kann zeitweise nur Spuren von SO_2 , dann aber wieder von Zeit zu Zeit einige, z.B. 2 bis 5, Volumen-% an SO_2 enthalten.

5 Enthält hingegen ein SO_2 -haltiger Gasstrom 8 Gewichts-% oder mehr an SO_2 , so ist es wirtschaftlicher, seinen SO_2 -Gehalt durch katalytische Oxidation zu SO_3 mittels des Kontaktverfahrens zu entfernen.

10 Das verbesserte System von Reaktionszonen, in welchem das Verfahren nach der Erfindung durchgeführt wird, kann mit einem SO_2 -haltigen Gas beschickt werden, welches ein Abgas bekannter Art, z.B. Kamingas oder ein Röstgas, sein kann, wie sie bei der Verbrennung von Brennstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt oder beim Abrösten von schwefelhaltigen Erzen, z.B. bei der Gewinnung von Kupfer, oder bei anderen industriellen
15 Prozessen anfallen, insbesondere auch ein Gas, welches bei der Vorkonzentrierung von Abgasen zur Erhöhung ihres Schwefelgehaltes anfällt. Solche Gase enthalten gewöhnlich zwischen 0,4 und 5 Volumen-% an Schwefel in Form von SO_2 , also für das Kontaktverfahren ungenügende Mengen an SO_2 .

20 Abgase, welche im System nach der Erfindung verarbeitet werden, sollten vorzugsweise einen SO_2 -Gehalt von mindestens 0,2 Volumen-% aufweisen.

Der Gasstrom wird durch das gesamte System der Reaktionszonen im erfindungsgemässen Verfahren durch einen von einem
25 entweder am Eintrittsende des Systems oder, vorzugsweise, nach dem Austrittsende desselben zu gelegenen Gebläse befördert, welches einen geringen Ueberdruck bzw. einen leichten Ansaugdruck in den Gasleitungen des Systems erzeugt. Etwa 0.01 bis 0.1 atü genügen für den Transport des zu behandelnden Gases durch
30 das System. Jedenfalls ist der praktisch angewandte Druck nicht genügend, um eine Drucksynthese von der Art der in der US-PS 2 184 707 von E. Berl beschriebenen durchzuführen, welche einen Ueberdruck von mindestens 3, praktisch aber 10 bis 50 atü verlangt.



"Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen" sind diejenigen Verbindungen, welche im Stickoxidverfahren normalerweise auftreten oder verwendet werden, also NO , NO_2 , N_2O_3 , Nitrose oder Salpetersäure und gegebenenfalls auch feste "Kammerkristalle".

5 Salpetrige Säure wird im Stickoxidverfahren sofort zu Salpetersäure oxidiert oder gibt N_2O_3 ab oder bildet mit Schwefelsäure Nitrose.

10 Gasförmige Substanzen, die an Sauerstoff gebundenen Stickstoff enthalten, sind also NO - oder NO_2 - bzw. N_2O_3 -haltige Gase, flüssige Substanzen sind insbesondere Salpetersäure selbst oder nitrose-haltige Schwefelsäure.

15 Die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung wird vorzugsweise in Form von zur Vorbehandlungszone fließender nitroshaltiger Dünnsäure, die aus der SO_2 -Verarbeitungszone stammt, eingeführt. Auch kann in die zur Vorbehandlungszone fließende Dünnsäure Salpetersäure eingeleitet werden, um den Gehalt an Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung darin zu erzeugen oder zu erhöhen. Die Konzentration des Stickstoffs, welcher in an Sauerstoff gebundener Form in die Vorbehandlungszone gebracht
20 wird, sollte pro Mol SO_2 des Gasstromes nicht höher liegen als eine 11,2 g N_2 entsprechende Menge an Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung.



Vorzugsweise sind die Säureentwässerungszone und die Vorbehandlungszone in einem Dünnsäurekreislauf hintereinander geschaltet. Dabei fließt die Dünnsäure aus der Säureentwässerungszone vorteilhaft über einen Gas-Flüssigkeitsverschluss direkt in die Vorbehandlungszone.

Aus der Vorbehandlungszone austretende Dünnsäure kann in der Säureentwässerungszone mit den Abgasen aus der Stickoxid-Absorptionszone in Kontakt gebracht und die resultierende Schwefelsäure mit von ihr aus den Abgasen aufgenommenem Stickoxid und etwas erhöhtem H_2SO_4 -Gehalt direkt in die Vorbehandlungszone wieder eingeleitet werden.

Die H_2SO_4 -Konzentration der in der Vorbehandlungszone mit dem SO_2 -haltigen Gasstrom in Kontakt tretenden Säure wird vorzugsweise niedriger gehalten als die H_2SO_4 -Konzentration der Säure in der SO_2 -Verarbeitungszone.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es, mit weniger als 100 m^3 Füllraum je Nm^3/sec zu reinigendem SO_2 -Gas auszukommen und dabei außerdem den Wärmebedarf des Systems zu senken.

Die Anwesenheit von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in der Vorbehandlungszone bewirkt in dieser Zone eine unerwartet starke chemische Reaktion, was z.B. an einem Anstieg der Säure-Austrittstemperatur erkannt wird, der erfolgt, sobald mit dem Zusatz der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung begonnen wird. Die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen können z.B. in Form von nitroshaltiger Schwefelsäure in die Vorbehandlungszone gebracht werden.

Andererseits ist es auch möglich Salpetersäure oder stickoxidhaltige Gase, welche aus einer katalytischen Ammoniak-Verbrennung stammen, in die Vorbehandlungszone einzubringen. Dank der niedrigen Konzentration der Schwefel-



säure in der Vorbehandlungszone und wegen der Anwesenheit von SO_2 in derselben wird von der Schwefelsäure keine Nitrose in der Vorbehandlungszone aufgenommen; im Gegenteil, nitroshaltige Schwefelsäure, welche in die Vorbehandlungszone gegeben wird, verliert ihren Stickoxidgehalt rasch durch Abgabe von gasförmigen Stickoxiden.

Im Anschluss an die Vorbehandlung gelangt der Gasstrom in die Denitrierungszone. Es wurde gefunden, daß die Vorbelastung des Gases mit Stickoxiden die Denitrierung nicht merklich behindert, solange die in der Vorbehandlungszone vorhandene Menge an Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung den weiter oben erwähnten , 11,2 g Stickstoff entsprechenden Betrag je Mol SO_2 des Gasstromes nicht überschreitet.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in der Vorbehandlungszone wird das Gesamtsystem wesentlich intensiviert und es ist bei der Verarbeitung von ca. 1 Gew.-% SO_2 enthaltenden Gasen nicht notwendig, an irgendeiner Stelle des Systems Temperaturen über 65°C einzuhalten. Die höchste Säuretemperatur wird für die Berieselung der Denitrierungszone benötigt. Es genügt jedoch, die hierfür verwendete Säure in einem Wärmeaustauscher auf eine Temperatur von 65°C anzuwärmen, um eine genügende Denitrierung und eine restlose SO_2 -Verarbeitung im Gesamtsystem sicherzustellen. Das Arbeiten bei relativ tiefen Temperaturen bedeutet ein Einsparen an Wärmeenergie und hat außerdem den wesentlichen Vorteil, daß vergleichsweise billige Werkstoffe Verwendung finden können.

Schwefelsäure-Anlagen nach der Erfindung können z.B. aus PVC oder aus PVC-beschichtetem Material gefertigt werden. Es ist möglich, ein System, welches vollständig aus Kunststoff besteht, zu erstellen, wodurch eine sehr reine Säure produziert werden kann.

Besondere Vorteile bietet das erfindungsgemäße Verfahren bei der Verarbeitung von relativ schwach SO_2 -haltigen Gasen, insbesondere bei solchen, deren SO_2 -Konzentration zwischen 0,2 und 8 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 6 Vol.-% liegt. Bei SO_2 -Gehalten im Gasstrom, die über 8% liegen, lohnt sich die Weiterverarbeitung nach dem Schwefelsäure-Kontaktverfahren, welches bei solch hohen SO_2 -Gehalten billiger arbeitet als das Stickoxid-Verfahren.

Gemäß der Erfindung wird die Vorbehandlungszone zu einer Intensivierung der SO_2 -Verarbeitung herangezogen. Bei feuchten SO_2 -haltigen Gasen übernimmt die Vorbehandlungszone auch die Funktion der Gastrocknung.

Der Einsatz der Vorbehandlungszone als Gastrocknungseinrichtung macht das Verfahren besonders zum Verarbeiten von sehr feuchten SO_2 -haltigen Gasen geeignet. Ein Ausgleich der Wasserbilanz des Systems gemäß der Erfindung ist besonders bei schwachen SO_2 -Gehalten der zu verarbeitenden Gase wichtig. Unter schwach SO_2 -haltigen Gasen werden solche unter einem Gehalt von 5 Vol.-% SO_2 verstanden. Dank der Erfindung ist es möglich, auch SO_2 -haltige Gase aufzuarbeiten, deren Feuchtigkeitsgehalt oberhalb eines Molverhältnisses von $\text{H}_2\text{O}:\text{SO}_2$ von 2:1 liegt. Dies ist ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens, weil die Entfernung von Feuchtigkeit aus großen Abgasströmen nur mit erheblichem Energie- und Kostenaufwand möglich ist.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Gase, die in dem System nach der Erfindung verarbeitet werden können, kann bis zu 20 bis 60, oder noch mehr g H_2O betragen.



Bei der Verarbeitung von feuchten SO_2 -haltigen Gasen nimmt die Schwefelsäure in der Vorbehandlungszone Wasser aus dem Gasstrom auf. Gemäss einer Ausgestaltung der Erfindung wird die hierdurch verdünnte Schwefelsäure einem Gas-Flüssigkeits-Kontaktapparat zugeführt, welcher sich gasseitig am Ende des Systems befindet. Die Austrittsgase der Stickoxid-Absorptionszone sind trocken und daher dazu geeignet, der Dünnsäure Wasser zu entziehen.

Tatsächlich ist der Gehalt an Stickoxiden in der die Vorbehandlungszone verlassenden Säure so niedrig, dass in der Säureentwässerungszone unbedenklich die das System verlassenden trockenen Abgase als Wasserentzugsmittel verwendet werden können. Sie können dann mit Wasserdampf beladen über den Kamin ins Freie abgegeben werden, da sie praktisch stickoxidfrei sind.

Würde hingegen als Säure in der Vorbehandlungszone eine solche mit einem Gehalt von 73% H_2SO_4 verwendet, wie dies in der US-PS 1 810 253 von Petersen vorgeschlagen wird, aus dessen Turm D diese Säure austritt, so würde sie in der Vorbehandlungszone so stark mit Nitrose beladen, dass beim Trocknen dieser Säure mit Abgass aus dem System die Abgase einen viel zu hohen umweltfeindlichen Stickoxidgehalt aufnehmen.

In der erfindungsgemässen Anlage werden hintereinandergeschaltete Gas-Flüssigkeits-Reaktionsapparate benutzt, von denen jeder einzelne von einem Gasstrom und von einem Säurestrom durchflossen wird. Zur Verwendung hierfür sind die verschiedensten, in der Verfahrenstechnik bekannten Reaktionsapparate wie Blasensäulen, Sprudelschichten und insbesondere auch Füllkörpertürme geeignet.

Für die SO_2 -Verarbeitung wird im erfindungsgemässen Verfahren eine Säure von weniger als 70 Gew.-% verwendet; sie wird Dünnsäure genannt. In der alten Literatur entspricht diesem Begriff die Bezeichnung "Kammersäure". Die alte Bezeichnung "Glover-Turm" entspricht dem Begriff "Denitrierturm" und die alte Bezeichnung "Gay-Lussac-Turm" ist durch "Absorptionsturm" ersetzt. Bei der Denitrierung erfolgt zwangsweise bereits eine SO_2 -Aufarbeitung unter Bildung von Schwefelsäure.

Bei der Beschreibung der Erfindung wurde im übrigen in der vorliegenden Anmeldung dieselbe Terminologie beibehalten, die schon bei der Beschreibung des Systems und der Verfahrenseinzelheiten in der DE-OS 26 09 505 verwendet wurde.

So wird im erfindungsgemässen Verfahren wie in demjenigen nach der DE-OS 26 09 505 in den Fülltürmen der SO_2 -Verarbeitungszone bei einem Gehalt von weniger als 2 Vol.-% SO_2 im Eintrittsgas in diese Zone mit einer Konzentration an gasförmigen Stickoxiden gearbeitet, die über 1 Vol.-% liegt, bei Eintrittsgasen mit höherem SO_2 -Gehalt sollte die Stickoxidkonzentration in der Gasphase über 2-Vol.-% liegen.

Auch bei dem Verfahren nach der Erfindung gelingt es, Gase mit einem SO_2 -Gehalt im Bereich von weniger als 2 Vol.-%, vorzugsweise von 1 bis 2 Vol.-%, welche einen Wasserdampf-Gehalt entsprechend einer Sättigungstemperatur von mehr als 35°C aufweisen ($36 \text{ g/m}^3 \text{ H}_2\text{O}$), bei Verwendung einer Stickoxidkonzentration von weniger als 0,2 Vol.-% zu Schwefelsäure von über 75-Gew.-% aufzuarbeiten. In dem nach der Erfindung vorgeschalteten Verarbeitungsturm der Denitrierungszone wird das gasförmige SO_2 mit Dünnsäure in Kontakt gebracht, wobei der Gasen ein Teil ihres Wasserdampfes entzogen wird und durch Austausch zwischen Säure aus dem Trockenturm und dem Dünnsäure-Produktionsturm Wasser der Eintrittsgase zur Schwefelsäurebildung ausgenutzt wird, ohne dass dieser Wasserteil über den Gasweg in die Denitrierungszone gelangt.

Während bisher, wie weiter oben bereits erwähnt, die Verweilzeit der Gase zwischen SO_2 -Verarbeitungszone und Stickoxidabsorptionszone z.B. durch Zwischenschaltung eines Regenerierungsturmes verlängert wurde, wurde beim Verfahren nach der Erfindung ein anderer Weg als richtig erkannt, nämlich eine möglichst kurze Verweilzeit zwischen der Denitrierung und der Stickoxidabsorption, dafür aber der Einsatz von Füllkörpern mit genügender Oberfläche, sodass ein sehr intensiver Stoffaustausch zwischen Gas und Flüssigkeit herbeigeführt wird. Demnach wird erfindungsgemäss bei vermindertem Sauerstoffgehalt die Erhöhung der NO_2 -Konzentration nicht durch Einsatz eines leeren Raumes herbeigeführt wie bei Petersen, sondern durch Vergrößern des mit Füllkörpern versehenen und mit Dünnsäure berieselten Reaktionsraumes. Im Gegensatz zu bekannten Systemen wird daher nach der Erfindung zwischen Denitrierung und Stickoxidabsorption jeder freie Raum, welcher nicht mit Füllkörpern gefüllt ist, soweit wie irgend möglich vermieden. Erst die Kombination der Maßnahmen der Erfindung macht es möglich, ein Turmsystem im geschilderten Umfang zu intensivieren, d.h. seine Ausbeute auch bei Verarbeitung von Gasen mit weniger als 6 Vol-% SO_2 -Gehalt in solchem Maße zu steigern, daß eine tägliche Produktion von 300 kg 78 %-iger Schwefelsäure je m^3 Füllraum und mehr erreicht werden kann.



Bevorzugt wird dabei die Anlage zur Durchführung des
erfindungsgemäßen Verfahrens so ausgelegt, bzw. dieses
so gelenkt, daß der Reaktionsraum für die Stickoxid-Absorption
mindestens gleich oder am besten größer ist als die Summe
5 der Reaktionsräume für Denitrierung und SO_2 -Verarbeitung.
Andernfalls gehen Stickoxide für die Durchführung des
Verfahrens verloren. Denn die Stickoxid-Absorption hängt in
erster Linie vom Gasvolumen und nicht von der Konzentration
der Stickoxide im Gas ab. Durch die obige Auslegung der
10 Reaktionsräume kann die Gesamtanlage wesentlich kleiner
gehalten werden, als die bekannten Anlagen für Verfahren
der eingangs beschriebenen Art.

Die Verweilzeit des SO_2 und Stickoxide enthaltenden
Gases zwischen dem Austritt aus der Denitrierungszone und dem
15 Eintritt in den ersten Turm der Stickoxid-Absorptionszone wird
bei Konzentrationen von mindestens 5 Vol-% SO_2 und mindestens
10 Vol.-% O_2 im Eintrittsgas in die Denitrierungszone kürzer
als 30 Sekunden gehalten, während sich bei kleineren SO_2 -Ge-
halten oder kleineren O_2 -Gehalten im genannten Eintrittsgas
20 die obere Grenze der Verweilzeit nach der Formel

$$Z_{\text{max}} = \frac{1500}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{O}_2]}$$



errechnet, wobei in der Formel $Z_{\max}$ die Verweilzeit in Sekunden,

$[SO_2]$ den Gehalt an SO_2 im Eintrittsgas in die Denitrierungszone in Vol-% und

5 $[O_2]$ den Gehalt an Sauerstoff im gleichen Eintrittsgas, ebenfalls in Vol-% bedeuten.

Im nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verarbeitenden Abgas bzw. dem Eintrittsgas in die Denitrierungszone sollte der Gehalt an SO_2 vorzugsweise nicht unter 0,2 Vol-%

10 betragen.

Auch bei Gasen mit einem SO_2 -Gehalt von mehr als 2 Vol-% ergibt ein Trockenturm Vorteile für den Betrieb des Systems, ist jedoch nicht unbedingt notwendig. Das Anwärmen der Nitrose-haltigen Säure, welche in den Denitrierturm geleitet
15 wird, der gasseitig vor den ersten, mit Dünnsäure berieselten Turm geschaltet ist, auf über $60^\circ C$ erlaubt eine drastische Verminderung des Reaktionsraumes zur SO_2 -Verarbeitung durch eine Kombination der folgenden Massnahmen zu erreichen:

Bei einem Sauerstoffgehalt von unter 10 Vol.-%, einem Stick-
20 oxidgehalt von mindestens 2 Vol.-% und einem SO_2 -Gehalt von mindestens 1 Vol.-% und vorzugsweise über 2 Vol.-% im zu behandelnden Gasstrom sollten:

a) im Dünnsäure-Produktionsturm (oder in den Dünnsäure-Produktionstürmen) Füllkörper mit einer Oberfläche von mehr
25 als $90 \text{ m}^2/\text{m}^3$ zur Anwendung kommen, und

b) die obere Grenze der Verweilzeit des Gases zwischen dem Austritt aus der Denitrierungszone und dem Eintritt in den ersten Stickoxid-Absorptionsturm nach der Formel



$$Z_{\max} = \frac{300}{[O_2]'}$$

5 worin $Z_{\max}$ dieselbe Bedeutung wie in der vorangehenden Gleichung hat und $[O_2]'$ den Sauerstoffgehalt in Vol.-% im Gas am Austritt der Denitrierungszone bedeutet, errechnet werden.

Bei einem Sauerstoffgehalt von mindestens 10 Vol.-%, einem Stickoxidgehalt von mindestens 2 Vol.-% und einem SO_2 -Gehalt von mindestens 1 Vol.-% im in die SO_2 -Verbindungszone eintretenden Gasstrom und falls im Dünnsäure-Produktionsturm (oder in den Dünnsäure-Produktionstürmen) Füllkörper mit einer Oberfläche von mehr als $90 \text{ m}^2/\text{m}^3$ zur Anwendung kommen, kann die obere Grenze der Verweilzeit des Gases zwischen dem Austritt aus der Denitrierungszone und dem Eintritt in den ersten Stickoxid-Absorptionsturm unter 30 Sekunden liegen.

Die Temperatur der nitroshaltigen Säure, die in die Denitrierungszone eingeführt werden soll, wird vorzugsweise durch entsprechende Regelung der zusätzlichen indirekten Vorwärmung dieser Säure konstant gehalten. Der Gehalt an Nitrose in der Dünnsäure in dem oben genannten Kreislauf in Folge von Auflösung von Stickoxiden in dieser Säure in der SO_2 -Verarbeitungszone sollte höchstens 0,03 Gewichts-% berechnet als HNO_3 betragen.

Die Konzentration der aus der Denitrierungszone abfließenden Säure kann dabei durch Zusatz von Dünnsäure oder Wasser in diese Zone konstant gehalten werden, wodurch die Zufuhr von Wasser zum System so niedrig wie möglich gehalten wird. Zur Regelung des $NO:NO_2$ -Verhältnisses im Gasturm vor dessen Eintritt in die Stickoxid-Absorptionstürme wird die Menge an Nitrose-haltiger Säure variiert, welche in einer gegebenen Zeit in die Denitrierungszone geleitet wird.

Es ist besonders vorteilhaft, das Erwärmen der der Denitrierungszone zugeführten Säure durch Wärmeaustausch mit der aus dieser Zone ablaufenden Säure durchzuführen. Die Regelung der Temperatur kann durch teilweise Umgehung des Wärmeaustauschers herbeigeführt werden. Bei SO_2 -Gasen mit weniger als 2 Vol.-% SO_2 ist es notwendig, Wärme einzusetzen, die nicht aus dem System stammt. Die benötigte zusätzliche Wärmemenge ist erstaunlich gering, und man kann für die indirekte Erwärmung der Säure Dampf oder andere Heizmittel von relativ niedrigem Temperaturniveau verwerten. Derartige Wärmeenergie ist in Industriebetrieben oft aus Kühlprozessen im Ueberfluss vorhanden.

Das erfindungsgemässe Verfahren erlaubt es, Eintrittsgase in die Denitrierungszone, deren Temperatur unter 60°C liegt, zu verarbeiten. Auch Eintrittsgase, deren Temperatur weniger als 45°C beträgt, können trotz eines SO_2 -Gehaltes von nur 1 bis 1,5% noch zu Schwefelsäure verarbeitet werden.

Eine Erhöhung der Säuretemperatur vor Eintritt in die Denitrierungszone auf Temperaturen oberhalb 80°C ermöglicht eine weitere Verminderung des erforderlichen Reaktionsraumes zur SO_2 -Verarbeitung.

Als geeignet für die Dünnsäure-Produktionstürme der SO_2 -Verarbeitungszone erwiesen sich Füllkörper nach US-PS 2 867 425 oder US-PS 3 752 453 und besonders solche des weiter unten beschriebenen Typs vereinfachter Herstellung, weil dieselben bei grosser Oberfläche einen sehr geringen Gaswiderstand aufweisen.

Erfindungsgemäss dient im Turmsystem die Variation der nitroshaltigen Säuremenge, welche der Denitrierungszone zugeführt wird, als Regel-Mittel für das Verhältnis $\text{NO}:\text{NO}_2$ im Gas, bevor das letztere in die Stickoxid-Absorptionszone eintritt, und nicht der sonst in Turmsystemen meist übliche Zusatz von Wasser. Dieses Regelsystem nach der Erfindung erlaubt es, ein Turmsystem zu automatisieren.

In der US-PS 1 882 447 von H.F. Merrian umfasst die Denitrierungszone einen Produktdenitrierungsturm und einen eigentlichen Denitrator. Im Gegensatz zum Verfahren nach der Erfindung und der hierfür verwendeten Anlage wird in den
5 Produktdenitrierungsturm von Merrian trockenes Gas aus einer Schwefelsäure-Kontakthanlage gemeinsam mit nitroshaltiger Schwefelsäure eingeleitet, wobei in diesem Turm Wasser aus der Säure in den trockenen Gasstrom aufgenommen wird, der gleichzeitig auch Stickoxide aus der Säure absorbiert. Um-
10 gekehrt wird in der Vorbehandlungszone nach der Erfindung und der DE-OS 26 09 505 Feuchtigkeit aus dem in diese Zone tretenden Gasstrom durch die sie durchströmende Dünnsäure aufgenommen.



Kurzbeschreibung der Figuren

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden im folgenden anhand der in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispiele für Anlagen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben. In den Zeichnungen zeigt

5

Fig. 1 in schematischer Darstellung eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage mit Einleitung von Salpetersäure in eine zur Vorbehandlungszone fließende Dünnsäure,

10

Fig. 2 den linken Teil einer weiteren, ähnlichen Ausführungsform, in welcher aber Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen enthaltendes Abgas einer Ammoniakverbrennung in die Zufuhrleitung für SO_2 -haltiges Gas eingeleitet wird,

15

Fig. 3 eine Teilansicht einer dritten Ausführungsform, in welcher nitroshaltige Schwefelsäure in die Vorbehandlungszone eingelassen wird, und schließlich

Fig. 4 eine schematische Ansicht einer vierten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage, in welcher stickoxidhaltige Säure aus der Stickoxid-Absorptionszone mit oder ohne Zusatz von Salpetersäure in die Vorbehandlungszone eingeführt wird.

Einzelbeschreibung für die in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsformen

Die in Fig. 1 dargestellte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Systems umfaßt sieben hintereinander geschaltete, als Behandlungszonen dienende Reaktionsapparate, welche in der Zeichnung als mit Säure berieselte Füllkörperschichten dargestellt sind. Der Kürze halber werden sie im folgenden als "Türme" bezeichnet.

Ein im System nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu behandelnder Gasstrom, der neben Stickstoff noch etwa 10 Vol.-% Sauerstoff, einen zum Ablassen in die Umgebungsluft mindestens zeitweilig zu hohen Gehalt an SO_2 und einen erheblichen Gehalt an Wasserdampf z.B. 4 Vol.-% aufweist, wird über die Leitung 102 am unteren Ende der im Turm 1 enthaltenen Füllkörperschicht eingeführt und vom oberen Ende derselben aus dem Turm 1 über die Gasleitung 22 zum unteren Ende der Füllkörperschicht in einem Denitrierturm 2 zugeführt. Vom oberen Ende des Turmes 2 gelangt der Gasstrom über die Leitung 32 zum oberen Ende eines ersten SO_2 -Verarbeitungsturmes 3 der SO_2 -Verarbeitungszone und nach abwärts gerichtetem Durchströmen der Füllkörperschicht des Turmes 3 über die Gasleitung 42 zum unteren Ende der Füllkörperschicht eines zweiten SO_2 -Verarbeitungsturmes 4 und in den letzteren. Der Gasstrom durchfließt diese Füllkörperschicht aufwärts und wird vom oberen Ende des Turmes 4 der SO_2 -Verarbeitungszone über die Gasleitung 52 zum oberen Ende eines ersten Turmes 5 der Stickoxid-Absorptionszone geleitet, dessen Füllkörperschicht er von oben nach unten durchströmt. Vom unteren Ende dieser Füllkörperschicht wird der Gasstrom vom Ventilator 67 abgesaugt und über die Leitung 62 in die im zweiten Absorptionsturm 6 befindliche Füllkörperschicht von unten nach oben gedrückt. Der Gasstrom verläßt nun das obere Ende des Turmes 6 über die Abgasleitung 72 und gelangt in den Säureentwässerungsturm

7, dessen Füllkörperschicht er von unten nach oben durchströmt. Erfindungsgemäß ist der Turm 7 unmittelbar oberhalb des Turmes 1 angeordnet und sein Inneres von demjenigen des Turmes 1 durch einen Gasflüssigkeitsverschluss 77 getrennt, welcher verhindert, daß in den Turm 7 unterhalb von dessen Füllkörperschicht eintretendes Gas aus Leitung 72 in den Raum des Turmes 1 oberhalb von dessen Füllkörperschicht und damit in die Gasleitung 22 gelangen kann.

Schließlich verläßt das nun von SO_2 freie oder nur noch einen zum Ablassen in die Umgebungsluft zulässigen Gehalt an SO_2 aufweisende Abgas das System über die Abableitung 705.

In der Zeichnung sind nur die Säureflüsse zwischen den verschiedenen Türmen dargestellt. Jede Füllkörperschicht kann mit einem zusätzlichen Säure-Kreislauf ausgestattet werden. Diese Kreisläufe sind jedoch zur Vereinfachung der Darstellung nicht in der Zeichnung gezeigt. Unter den Füllkörperschichten befinden sich in den Türmen Flüssigkeitssümpfe, von welchen der den Türmen 1 und 7 gemeinsame Sumpf am Fußende des Turmes 1 mit 71, und diejenigen der Türme 2 bis 6 mit 21, 31, 41, 51 und 61 bezeichnet sind. Zum Transport der Berieselungssäure auf die Füllkörperschichten der Türme 2,3,4,5,6 und 7 dienen die Pumpen 25,35,45,55,65 und 75. Die aus der Füllkörperschicht des Turm 7 abfließende Säure gelangt über den Gas-Flüssigkeitsverschluß 77 auf die Füllkörperschicht des Turmes 1. Die Wärmeaustauscher 24 und 74 dienen zum Erwärmen der Säuren, welche durch die Leitungen 23 bzw. 73 in die entsprechenden Füllkörperschichten der Türme 2 bzw. 7 strömen. Die Wärmeaustauscher 34, 44, und 64 dienen zum Kühlen der Säuren, die durch die Leitungen 33, 43 und 63 auf die entsprechenden Füllkörperschichten der Türme 3, 4 bzw. 6 fließen.

In den Ausführungsformen der Figuren 1 bis 4 gehören



die Türme 3 und 4 zur SO_2 -Verarbeitungszone, welche mit einer im Kreislauf durch die Füllkörperschichten dieser beiden Türme geführten Dünnsäure von weniger als 70 Gew.-% H_2SO_4 berieselt wird. Bei dem in der Anlage nach Figur 1 durchgeführten Verfahren beträgt die Konzentration im Turm 3 und 4 ca. 65 Gew.-% H_2SO_4 . Der Turm 4 befindet sich am Ende der SO_4 -Verarbeitungszone. Es wurde gefunden, daß die Säure am Ende dieser Zone bereits merkliche Mengen Stickoxide aufnimmt.

Es ist üblich, den Nitrosegehalt von Schwefelsäure dadurch zu messen, daß man in eine vorgelegte Menge einer sauren KMnO_4 -Lösung die zu prüfende Säure einfließen läßt, bis die Rotfärbung des MnO_4 -Anions verschwindet. Diese Analysenmethode beruht auf der Oxidation der Nitrose zu Salpetersäure. Es wurde festgestellt, daß die nach dieser Methode gefundenen Werte des Gehaltes an an Sauerstoff gebundenem Stickstoff bei der Anwendung auf Dünnsäure aus dem Ablauf am Ende der SO_2 -Verarbeitungszone zu niedrig liegen. Ermittelt man den gesamten Stickstoffgehalt dieser Säure durch andere analytische Methoden - wie z.B. nach Kjeldahl - erhält man zwei- bis dreimal höhere Werte an Gesamtstickstoffgehalt. Es wird angenommen, daß die Säure neben Nitrose auch einen Anteil an Salpetersäure enthält.

Beim Verfahren in der Anlage nach Fig. 1 wurde in der Säure, welche aus dem zweiten SO_2 -Verarbeitungsturm 4 abfließt, ein Gehalt an Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen ausgedrückt als $1/2 \text{ N}_2$ von über 1 g/Liter gefunden. Dies entspricht einem HNO_3 -Gehalt von 4,5 g/Liter. Wie aus Figur 1 zu entnehmen ist, gelangt die aus der Füllkörperschicht des Turmes 4 abfließende Säure über den Sumpf 41 dieses Turmes und die Pumpe 35 durch die Leitung 33 zum Wärmeaustauscher 34 und weiter über die Leitung 33 auf die

Füllkörperschicht des Turmes 3 und vom Sumpf 31 am Fußende dieses Turmes über die Leitung 43 und den die Säure kühlenden Wärmeaustauscher 44 mittels der Pumpe 45 wieder zum oberen Ende des Turmes 4. Die aus der Füllkörperschicht des Turmes 1 in den Sumpf 71 dieses Turmes abfließende Dünnsäure wird nun von der Pumpe 75 über die Leitung 73 durch den die Säure erwärmenden Wärmeaustauscher 74 und weiter durch die Leitung 73 in das obere Ende des Turmes 7, dessen Füllkörperschicht die Säureentwässerungszone darstellt, gefördert. Der vom Dünnsäurekreislauf der SO_2 -Verarbeitungszone getrennte Dünnsäurekreislauf für die Vorbehandlungszone über die Leitung 73 wird nun dadurch geschlossen, daß die Dünnsäure, die am oberen Ende des Turmes 7 auf dessen Füllkörperschicht gerieselte wird, durch die letztere Schicht hindurch und durch den am unteren Ende des Turmes 7 befindlichen Gas-Flüssigkeitsverschluß 77 in die im darunter befindlichen Turm 1 befindliche Füllkörperschicht wieder einfließt.

Die von dieser Säure bei ihrem Kreislauf in der Füllkörperschicht des Turmes 1 aufgenommene Wassermenge wird so direkt an das Ende des Systems, d.h. in die Füllkörperschicht des Turmes 7 geführt und dort an das über Leitung 72 zugeführte Abgas des Systems abgegeben.

Beim Durchlaufen der Vorbehandlungszone im Turm 1 hat sich die Dünnsäure bereits erwärmt; durch die zusätzliche Erwärmung im Wärmeaustauscher 74 wird die Abgabe von Wasser in der Füllkörperschicht des Turmes 7 verstärkt. Das verdunstete Wasser verläßt als Wasserdampf zusammen mit den SO_2 -freien Abgasen das System über die Leitung 705.

Durch diese Entwässerungsmaßnahme, durch die der Gasstrom in der Vorbehandlungszone getrocknet wird, wird weniger oder kein Wasserdampf im Gasstrom weitertransportiert und hierdurch ermöglicht, in der Füllkörperschicht des Denitri

turmes 2 sowie in den Füllkörperschichten der Stickoxidabsorptionstürme 5 und 6 eine genügende Säurekonzentration aufrechtzuerhalten (z.B. 75% Gew.-% H_2SO_4).

5 Durch Regelung der Heizmittelzufuhr zum Wärmeaustauscher 74 kann die Menge des abgegebenen Wassers gesteuert werden, wodurch eine gewünschte Konzentration der Säure im Kreislauf über die Füllkörperschichten der Türme 7 und 1 eingestellt werden kann. Wie bereits vorangehend erläutert, gelangt die abfließende Säure aus der
10 Füllkörperschicht des Turmes 7 über den Gasverschluß 77 direkt auf die Füllkörperschicht des Turmes 1.

In der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage wird nun aus dem Kreislauf der Dünnsäure in der SO_2 -Verarbeitungszone ein Teil abgezweigt
15 und über die Leitung 30 und das Ventil 76 auf die Füllkörperschicht des Vorbehandlungsturmes 1 und dadurch in den Säurekreislauf der Türme 1 und 7 geleitet, wodurch diese Füllkörperschicht mit den in der Füllkörperschicht des Turmes 4 von der Säure aufgenommenen Stickstoffverbindungen versorgt
20 wird.

Die Zufuhr von Säure über die Leitung 30 in den Kreislauf der Füllkörperschichten der Türme 7 und 1 bewirkt ein Ansteigen des Säureniveaus im beiden Türmen gemeinsamen Sumpf 71, wodurch Säure über die Leitung 133 in die SO_2 -Verarbeitungszone zurückgeleitet wird. Es ist von Vorteil, die
25 Konzentration der Säure in der Vorbehandlungszone möglichst tief zu halten, weil dann die Säure keine Stickoxide aufnimmt, sondern diese an den Gasstrom abgibt. Ein übermäßiges Absenken der Konzentration ist jedoch nicht zulässig, wenn relativ
30 feuchte SO_2 -haltige Gase verarbeitet werden müssen, weil dann die Säure zu schwach ist, um Wasser aufzunehmen, und das Wasser dann in die Denitrierungszone (Turm 2) gelangt,

wodurch man dort einen zu starken Abfall der Konzentration herbeiführen würde. In der in der Figur 1 dargestellten Anlage liegt die Konzentration der Säure im Kreislauf über die Füllkörperschichten der Türme 7 und 1 bei ca. 60 Gew.-% H_2SO_4 . Die Konzentration der Säure in der SO_2 -Verarbeitungszone (Füllkörperschichten 3 und 4) liegt wie gesagt bei 65 Gew.-% H_2SO_4 . Der zu behandelnde Gasstrom weist beim Eintritt in den Vorbehandlungsturm 1 über die Leitung 102 vorzugsweise eine Temperatur von ca. 40°C auf.

Entsprechend der Bildung von Schwefelsäure in den Füllkörperschichten der Türme 3 und 4 steigt das Niveau der Sumpfe 31 und 41 langsam an. Damit ein Gleichgewichtszustand herbeigeführt werden kann, wird über die Leitungen 30 und 36 kontinuierlich etwas Säure durch das Ventil 26 in die Füllkörperschicht des Denitrierturmes 2 geleitet. Die denitrierte Säure mit ca. 75 Gew.-% H_2SO_4 aus dem Sumpf 21 des Turmes 2 wird über die Leitung 29 mittels der Pumpe 65 zum Kühler 64 und von diesem über die Leitung 63 zum oberen Ende der Füllkörperschicht des Turmes 6 gefördert, welcher das Ende der Absorptionszone bildet. Ueber das Ventil 66 wird kontinuierlich etwas Säure aus dem System entnommen. Dies ist die produzierte Schwefelsäure mit einem Gehalt von vorzugsweise 75 - 85 Gew.-% H_2SO_4 . Die Stickoxidverluste des gesamten Systems werden in der Anlage nach Fig. 1 durch Zugabe von Salpetersäure ausgeglichen, die im Behälter 91 gespeichert ist und durch die Pumpe 27 und das Ventil 28 in die Leitung 30 zugespeist wird.

In der Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Anlage nach Fig. 2 wird keine Dünnsäure aus dem Kreislauf derselben durch die SO_2 -Verarbeitungszone in die Füllkörperschicht des Turmes 1 eingeleitet. Vielmehr erfolgt in dieser



Ausführungsform die Zufuhr von an Sauerstoff gebundenem Stickstoff nicht in Form von Salpetersäure, sondern in Form von gasförmigen Stickoxiden; dabei ist es vorteilhaft, die gasförmigen Stickoxide nicht direkt in die SO_2 -Verarbeitungszone (Füllkörperschichten 3 und 4) einzuleiten. Es wurde gefunden, daß eine raschere und kräftigere Wirkung erzielt wird, wenn man die Stickoxide zuerst in Schwefelsäure auflöst und danach die stickstoffhaltige Schwefelsäure in die SO_2 -Verarbeitungszone leitet.

In Fig. 2 ist mit 108 eine Vorrichtung zur katalytischen Oxidation von Ammoniak bezeichnet. Die gebildeten Stickoxide werden im Wärmeaustauscher 104 gekühlt und durchströmen anschließend die Kolonne 110 von unten nach oben. Jener Teil der Stickoxide welcher in der Kolonne 110 nicht absorbiert wird, gelangt über die Leitung 112 und die Leitung 102 in den Hauptgasstrom der Anlage. Aus der Leitung 114 kann über das Ventil 106 Dünnsäure aus dem Sumpf 71 des Turmes 1 in die Kolonne 110 geleitet werden. Die mit Stickoxiden gesättigte Dünnsäure gelangt über den Sumpf 101 und die Leitung 115 zur Pumpe 116 und über Leitung 117 und Ventil 118 in das obere Ende der Füllkörperschicht des Turmes 3. Die durch Leitungen 115 und 117 dem Kreislauf Turm 1 - Turm 7 - Wärmeaustauscher 74 über die Leitung 73 entzogene Dünnsäure wird, wie bereits erwähnt, durch über die Ausgleichsleitung 133 zufließende Dünnsäure ersetzt.

In der in Fig. 3 dargestellten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage wird die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung der Vorbehandlungszone durch zusätzliche Berieselung der Füllkörperschicht des Turmes 1 mit nitrosehältiger Schwefelsäure vorgenommen, die aus der Ueberführungsleitung 54 für die letztere vom Sumpf 51 des ersten Stickoxidabsorptions-



turmes 5 über die Leitung 123 abgezweigt und dem oberen Ende der Füllkörperschicht des Turmes 1 zugeführt wird.

In der Ausführungsform der Anlage nach Fig. 4 wird eine Flüssigkeit, welche an Sauerstoff gebundenen Stickstoff, vor allem auch in Form von Salpetersäure enthält und einem besonderen Behälter 80 entnommen wird, in die mit Dünnsäure aus Turm 4 über Leitung 33 berieselte Füllkörperschicht des Turmes 3 der SO_2 -Verarbeitungszone am oberen Ende der letzteren eingeführt.

Hierbei wird während des Verbrauches des Stickstoffgehaltes der zugeführten Flüssigkeit im Turm 3 eine überraschend starke Reaktion ausgelöst, wodurch eine Beschleunigung der SO_2 -Verarbeitung herbeigeführt wird. Dabei ist es wesentlich, daß die Salpetersäure oder die Stickoxide in der flüssigen Phase auf den Füllkörpern des Turmes 3 mit der Dünnsäure intim vermischt werden.

Die nitrosearme Säure aus dem Denitrierturm 2 durchströmt die Absorptionszone (Türme 6 und 5), und die dort gebildete nitroshaltige Säure fließt aus der Füllkörperschicht des Turmes 5 in den Sumpf 51 zum Teil auch über die Leitung 82 und das Ventil 56 in den Behälter 80.

Im Behälter 80 befindet sich Schwefelsäure mit einem hohen Gehalt an Nitrose und/oder Salpetersäure. Außerdem kann Salpetersäure durch die Leitung 83 in den Behälter 80 zugeleitet werden, um die normalen Verluste des Systems an Stickoxiden zu kompensieren. Sobald der NO -Gehalt der Stickoxid-Absorptionszone durch Leitung 72 verlassenden Gasstromes über einen zulässigen Wert ansteigt, oder falls der Anstieg der Konzentration an NO in diesem Gasstrom über eine festgelegte Geschwindigkeit hinaus erfolgt, wird die Pumpe 85 in Betrieb gesetzt, und stark nitrose- und/oder salpetersäurehaltige Schwefelsäure fließt über das Ventil 46 und die Leitung 37 in die Füllkörperschicht des Turmes 3.

Erfindungsgemäß wird nun der Vorbehandlungsturm 1 mit einem Teil der Flüssigkeit, welche an Sauerstoff gebundenen Stickstoff enthält, beschickt, indem in der Anlage nach Fig. 4 das Ventil 46 ganz oder teilweise geschlossen wird, während das Ventil 86 geöffnet wird. Hierdurch wird die von der Pumpe 85 geförderte, stark nitrose- und/oder salpetersäurehaltige Schwefelsäure aus dem Behälter 80 über die Leitung 78 auf die Füllkörperschicht des Turmes 1 geleitet.

Sobald der NO-Gehalt der Gase, welche die Absorptionszone verlassen, unter einen festgelegten Wert abgesunken ist, oder wenn die Geschwindigkeit der NO-Abnahme einen fixierten Wert überschreitet, kann das Ventil 46 vollständig geschlossen werden.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen in der Vorbehandlungszone wird das Gesamtsystem wesentlich intensiviert und es ist z.B. in der Anlage nach Fig. 1 bei der Verarbeitung von ca. 1 Vol.-%igen SO_2 -haltigen Gasen nicht notwendig, an irgendeiner Stelle des Systems auf Temperaturen über 65°C anzuwärmen, um eine genügende Denitrierung und eine restlose SO_2 -Verarbeitung im Gesamtsystem sicherzustellen. Das Arbeiten bei relativ tiefen Temperaturen bedeutet ein Einsparen an Wärmeenergie und hat außerdem den wesentlichen Vorteil, daß vergleichsweise billige Werkstoffe Verwendung finden können.

Wenn erfindungsgemäß stickoxidhaltige Säure in die Schicht des Turmes 1 eingeleitet wird, kann ohne Erhöhung des Nitrosegehaltes der Säure im Sumpf 1 und ohne Erhöhung des Stickoxidgehaltes der Abgase des Systems wesentlich mehr SO_2 -Gas verarbeitet werden. Bei einem Zusatz von 0,05 Mol an Sauerstoff gebundenem Stickstoff pro Nm^3 Gas in die Schicht des Turmes 1 kann die Leistung des Systems auf $460 \text{ Nm}^3/\text{h}$ gesteigert werden.



Ein Zusatz von 0,3 Mol an an Sauerstoff gebundenem Stickstoff pro Nm³ Gas erlaubt eine Steigerung der Leistung auf 650 Nm³/h.

Ohne die Maßnahrender Erfindung gelingt es, wenn der Stickoxidgehalt im Abgas des Systems unter 400 ppm gehalten werden muß, auch bei optimaler Regelung nur, 400 Nm³/h Gas im System zu verarbeiten.

Der Nitrosegehalt der Säure im Sumpf 51 beträgt 2 Gew.-%, berechnet als HNO₃ (100 %ige Salpetersäure).

Die Säure im Sumpf 41 enthält 0,3 Gew.-% an Sauerstoff gebundenem Stickstoff, berechnet als HNO₃.

Der Zusatz von an Sauerstoff gebundenem Stickstoff über die Leitung 30 und das Ventil 76 in die Schicht des Turmes 1 bewirkt in der Schicht eine exotherme Reaktion. Bei einem Zusatz von 0,3 Mol an Sauerstoff gebundenem Stickstoff pro Nm³ Gas wird eine Erhöhung der Säureablauftemperatur aus der Schicht des Turmes 1 um 4 Celsiusgrade beobachtet. Die erwärmte Säure gelangt wie oben beschrieben in den Sumpf 71 und wird durch den Wärmeaustauscher 74 geleitet. Dank der Zufuhr von an Sauerstoff gebundenem Stickstoff in die Schicht des Turmes 1 hat die Säure vor Eintritt in den Wärmeaustauscher 74 bereits eine Temperatur von 60°C. Mit dem Heizmedium für den Wärmeaustauscher 74 braucht durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen nun nur noch etwa die halbe Wärmemenge zugeführt zu werden, um am Austritt des Wärmeaustauschers eine Temperatur von 63°C zu erreichen. Die erwärmte Säure gelangt über die Leitung 73 in die Schicht des Turmes 7 und gibt dort wie ebenfalls oben beschriebenen Wasserdampf an die trockenen Abgase aus der Stickoxid-Absorptionszone ab. Dabei kühlt sich die Säure auf ca. 50°C ab und gelangt in die Schicht des Turmes 1 zurück. Durch den Zusatz von Säure, welche an Säure gebundenen



Stickstoff enthält, über das Ventil 76 zur Schicht 1 steigt das Niveau im Sumpf 71 an und eine entsprechende Menge Säure fließt über die Leitung 133 in den Sumpf 31 und damit in den Kreislauf der SO_2 -Verarbeitungszone (Türme 3 und 4) zurück.

5

Die Arbeitsweise der Anlage nach Fig. 1 wird noch in dem folgenden Ausführungsbeispiel erläutert.



Beispiel

Ein SO_2 -Gasstrom enthält pro Nm^3 (1 Normalkubikmeter = 1 m^3 bei 0°C und 1 bar) folgende Gramm-Molmengen:

SO_2	0,5 - 0,9	Mol
H_2O	2,8 - 3,1	Mol
O_2	4 - 6	Mol
CO_2	1,2 - 1,6	Mol
NO	0,01 - 0,02	Mol

Der Rest besteht aus Stickstoff.

Ein regelbarer Volumenstrom dieses Gases wird in die Füllkörperschicht des Turmes 1 einer Anlage nach Fig. 1 eingeleitet. Das Volumen der Füllkörperschichten der Türme 1 und 7 beträgt je 1 m^3 . Die Schichten der Türme 2 bis 6 enthalten je $2,6 \text{ m}^3$ Füllkörper. Die Summe aller Füllvolumina beträgt demnach 14 m^3 . Als Füllmaterial werden Polyäthylenkörper wie in DT-OS 24 16 955 beschrieben verwendet. Die Füllung hat eine Oberfläche von ca. $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Die Säureumwälzung in den Füllkörperschichten der Türme 1 und 7 erfolgt, wie in Fig. 1 dargestellt und beträgt $2 \text{ Liter}/\text{Nm}^3$ Gas. Die Schicht des Denitrierturmes 2 wird in der in Fig. 1 dargestellten Art mit $1 \text{ Liter}/\text{Nm}^3$ Gas berieselt. Die Schichten der SO_2 -Verarbeitungstürme 3 und 4 haben eine Berieselung von je $3 \text{ Liter}/\text{Nm}^3$ Gas. Die Berieselung der Schichten der Absorptionstürme 5 und 6 wird durch Pumpen und Leitungen, welche in Fig. 1 nicht dargestellt sind, verstärkt. Diese nicht dargestellten Pumpen fördern Säure aus den Sumpfen 51 bzw. 61 wieder zum oberen Ende der Füllungen der Türme 5 und 6, so daß sich zusammen mit den in Fig. 1 dargestellten Säureflüssen in den Füllungen eine Berieselung von $4 \text{ Liter}/\text{Nm}^3$ Gas ergibt. Die Säuretemperatur am Austritt der Wärmeaustauscher 74 und 24 beträgt 63°C . Die Säuretemperatur nach den Wärmeaustauschern 34, 44 und 64 liegt zwischen 30 und 40°C . Bezogen auf eine

Temperatur von 15°C haben die umgepumpten Säuren folgendes
Litergewicht:

Türme 1 und 7 1,5 kg/Liter (59,7% H₂SO₄; 48,1° Bé)
Türme 2, 5 und 6 1,67 kg/Liter (74,7% H₂SO₄; 57,9° Bé)
5 Türme 3 und 4 1,56 kg/Liter (65,2% H₂SO₄; 51,8° Bé)

Die in den Schichten der Absorptionstürme 5 und 6
absorbierten Stickoxide werden mit der Säure über den Sumpf
51 durch die Pumpe 25 über die Leitungen 54 und 23 auf die Schicht
des Denitrierturms 2 geleitet, in welcher diese Stickoxide
10 durch die Reaktion mit SO₂ als NO in den Gasstrom gelangen,
welcher den Turm 2 durch die Leitung 32 verlässt. Die SO₂-
Verarbeitung in den Schichten der Türme 3 und 4 ist umso
besser, je mehr Stickoxide im Gasstrom enthalten sind.

Ueber die Leitung 23 werden pro Nm³ Gas ein Liter
15 nitroshaltige Säure in die Schicht des Denitrierturmes 2
geleitet. Je höher der Nitrogehalt der Säure ist, umsomehr
SO₂-haltiges Gas kann im System verarbeitet werden. Bei
zu hohem Nitrogehalt der Säure steigt jedoch der Stickoxid-
Gehalt der Abgase des Systems an. Zur Regelung des Nitroge-
20 haltes der Säure im Sumpf 51 wird aus dem Behälter 91
Salpetersäure über die Pumpe 27 und das Ventil 28 über die
Leitung 36 und über das Ventil 26 auf die Schicht des
Denitrierturmes 2 geleitet.

Erfindungsgemäß wird nun etwa ein Drittel der
25 stickoxidhaltigen Säure, die aus dem Sumpf 41 des Turmes
über die Leitungen 33 und 43 in der SO₂-Verarbeitungszone
zirkuliert, nach dem Erwärmen im Wärmeaustauscher 34 auf etwa
30 bis 40°C abgezweigt und über die Leitung 30 und das
Ventil 76 am oberen Ende des Turmes 1 in diesen eingeleitet
30 und seine Füllkörperschicht mit dieser abgezweigten Säure
zusätzlich zu der aus dem Turm 7 herabfließenden Dünnsäure
berieselt.

Hierdurch kann ohne Erhöhung des Nitrosegehaltes der Säure im Sumpf 51 und ohne Erhöhung des Stickoxidgehaltes der Abgase des Systems wesentlich mehr SO_2 -Gas verarbeitet werden, wie bereits weiter oben erläutert wurde, als ohne diese erfinderischen Maßnahmen.



Patentansprüche

1. Verfahren zum Abtrennen von SO_2 aus einem feuchten Gasstrom, der dieses mindestens zeitweilig in zum Ablassen in die Umgebungsluft unzulässig hoher Konzentration enthält, unter Gewinnung von Schwefelsäure nach dem Stickoxidverfahren in einem zur Erzeugung einer starken Schwefelsäure von über 70 Gewichts-
5 % H_2SO_4 geeigneten System von Reaktionszonen, wobei das SO_2 -haltige Gas (mit einem zur Durchführung des Stickoxidverfahrens geeigneten Sauerstoffgehalt) unter einem zum Durchleiten des Gases durch das System ausreichend Ueberdruck nacheinander

- 10 (a) durch eine Vorbehandlungszone;
(b) durch eine Denitrierungszone;
(c) durch eine SO_2 -Verarbeitungszone,

in welcher es in intimen Kontakt mit im Kreislauf durch diese Zone geführter Dünnsäure gebracht wird, wobei der Gasdruck genügend niedrig ist und wobei die SO_4 -Verarbeitungszone genügend
15 lang ist, sodass SO_2 in ihr praktisch bis zu ihrem Austrittsende vorhanden ist und dass eine Erhöhung des Nitrosegehalts der Säure im Kreislauf durch Lösen in ihr von Stickoxiden aus dem Gas vermieden wird;

20 und (d) durch eine Stickoxid-Absorptionszone geleitet wird, wobei mindestens ein Teil der nitroshaltigen, aus der Absorptionszone abfliessenden Schwefelsäure indirekt auf eine Temperatur über 60°C erhitzt und unter Umgehung der SO_2 -Verarbeitungszone direkt in die Denitrierungszone eingeleitet wird,
25 in welcher Stickoxide aus dieser Säure in den Gasstrom überführt werden, wodurch aus der Denitrierungszone abfliessende, von Nitrose praktisch freie Säure mit einem Gehalt von über 70 Gewichts-% H_2SO_4 aus dem System entnommen werden kann; und ein Teil der letztgenannten Säure wieder durch die Absorptions-
30 zone zirkuliert und dort Stickoxide aus dem Gasstrom absorbiert;

wobei weiter

(α) ein Teil der genannten Dünnsäure aus dem Kreislauf durch die SO_2 -Verarbeitungszone entnommen und in der Vorbehandlungszone in Kontakt mit dem feuchten SO_2 -haltigen Gasstrom gebracht wird,

(β) ein erster Teil der aus der Vorbehandlungszone abfliessenden, durch Feuchtigkeit aus dem Gas stärker verdünnten, von in den Gasstrom abgebbaren Stickoxiden praktisch freien Dünnsäure unter Umgehung der Denitrierungszone direkt in den Kreislauf der SO_2 -Verarbeitungszone zurückgeführt wird; und

(γ) ein anderer Teil der aus der genannten Vorbehandlungszone abfliessenden Dünnsäure in eine Säureentwässerungszone geleitet wird, in welcher Wasser aus der Dünnsäure verdampft wird, worauf die entstehende höher konzentrierte Dünnsäure wieder in den Dünnsäurekreislauf zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass

(δ) in die Vorbehandlungszone eine Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung (wie definiert) in solcher Menge eingeführt wird, dass beim Kontakt des SO_2 -haltigen Gasstromes mit Dünnsäure in dieser Zone der Gehalt der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung in derselben stets mindestens $0,8 \text{ N}_2$ je Mol im zu behandelnden Gasstrom enthaltenen SO_2 's entspricht.



2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß der Gehalt an Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung, der in die Vorbehandlungszone eingeführt wird, höchstens 11,2 g N je Mol SO_2 des Gasstroms entspricht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß die Substanz mit einem Gehalt an Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung in eine zur Vorbehandlungszone fließende Dünnsäure geleitet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung in Form einer diese enthaltenden Schwefelsäure, deren H_2SO_4 -Gehalt unter 70 Gew.-% liegt, zugeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung enthaltende Schwefelsäure vom H_2SO_4 -Gehalt unter 70 Gew.-% aus der SO_2 -Verarbeitungszone entnommen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß in die zur Vorbehandlungszone fließende Dünnsäure Salpetersäure eingeleitet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 und 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß aus der Vorbehandlungszone austretende Dünnsäure in einer Säureentwässerungszone mit den Abgasen aus der Stickoxid-Absorptionszone in Kontakt gebracht und die resultierende Schwefelsäure mit von ihr aus den Abgasen aufgenommenem Stickoxid und etwas erhöhtem H_2SO_4 -Gehalt direkt in die Vorbehandlungszone wieder eingeleitet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, d a ß die Dünnsäure aus der
Säureentwässerungszone über einen Gas-Flüssigkeitsverschluß
direkt in die Vorbehandlungszone fließt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß die H_2SO_4 -
Konzentration der in der Vorbehandlungszone mit dem SO_2 -
haltigen Gasstrom in Kontakt tretenden Säure niedriger ge-
halten wird als die H_2SO_4 -Konzentration der Säure in der
 SO_2 -Verarbeitungszone.

10. Anlage zur Durchführung des in den Ansprüchen 1 bis 9 beschriebenen Verfahrens, welche nacheinander umfaßt:

- (a) eine Vorbehandlungszone
- (b) eine Denitrierungszone
- (c) eine SO_2 -Verarbeitungszone und
- (d) eine Stickoxid-Absorptionszone

mit je Zone mindestens einem Gas-Flüssigkeits-Reaktions-apparat, der mit einem für die Aufnahme von aus dem unteren Ende des betreffenden Apparates austretender Flüssigkeit dienenden Sumpf versehen ist, sowie:

(e) eine Leitung für den Gasstrom, welche nacheinander am einen Ende der Vorbehandlungszone in diese eintritt und vom anderen Ende der letzteren zur Denitrierungszone, von dieser zur SO_2 -Verarbeitungszone und von der letzteren zur Stickoxid-Absorptionszone und alsdann vom oberen Ende der letzteren zum unteren Ende der Säureentwässerungszone und schließlich vom Ende der letzteren Zone ins Freie führt,

(f) eine Kreislaufleitung für Dünnsäure durch die SO_2 -Verarbeitungszone,

(g) eine Kreislaufleitung für Dünnsäure durch die Vorbehandlungszone und schließlich

(i) eine Kreislaufleitung für Säure vom in Gasstromflußrichtung ersten Sumpf der Stickoxid-Absorptionszone zum oberen Ende der Denitrierungszone und vom Sumpf der letzteren zurück zum oberen Ende des letzten Reaktionsapparates der Stickoxid-Absorptionszone, sowie

(j) eine Ausgleichsleitung, welche den letzten Sumpf der Vorbehandlungszone mit dem in Gasstromflußrichtung ersten Sumpf, der SO_2 -Verarbeitungszone verbindet,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß eine Zufuhrleitung für Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung enthaltende gasförmige oder flüssige Substanz vorgesehen ist, die in einen Reaktionsapparat der Vorbehandlungszone mündet und dieser die genannte Verbindung neben dem zu behandelnden Gasstrom und der Dünnsäure aus der Kreislaufleitung (g) zuführt.

11. Anlage nach Anspruch 10, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß der Reaktionsapparat der Säureentwässerungszone über demjenigen der Vorbehandlungszone angeordnet und zwischen beiden ein Gas-Flüssigkeits-Verschluß vorgesehen ist, durch welchen Dünnsäure aus der Säureentwässerungszone direkt in die Vorbehandlungszone herunterfließen kann, ohne dass die Gasströme durch die beiden Zonen sich vermischen können.

12. Anlage nach einem der Ansprüche 10 oder 11, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß eine Abzweigungsleitung aus der Dünnsäure Kreislaufleitung (f) der SO_2 -Verarbeitungszone vorgesehen ist, welche Abzweigungsleitung in Dünnsäureströmungsrichtung vor dem oberen Ende des in Gasstromrichtung ersten Reaktionsapparats der SO_2 -Verarbeitungszone in die Vorbehandlungszone eingeführt wird und diese im gleichen Sinne wie die Dünnsäure des Kreislaufs nach (g) entgegen dem die Vorbehandlungszone von unten nach oben durchströmenden Gasstrom durchfließt.

13. Anlage nach Anspruch 12, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß ein die Säure aufheizender Wärmeaustauscher in der Kreislaufleitung nach (f) vorgesehen ist und daß die Abzweigleitung in Dünnsäureflußrichtung stromab diesem Wärmeaustauscher vor Eintritt in den ersten Reaktionsapparat der SO_2 -Verarbeitungszone abzweigt.

14. Anlage nach Anspruch 13, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß ein die Säure aufheizender Wärmeaustauscher in der Kreislaufleitung nach (f) vorgesehen ist und daß die Abzweigleitung in Dünnsäureflußrichtung stromauf diesem Wärmeaustauscher vor Eintritt in den ersten Reaktionsapparat der SO_2 -Verarbeitungszone abzweigt.

15. Anlage nach einem der Ansprüche 10 oder 11, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß eine Ammoniakverbrennungsanlage vorgesehen ist, und daß eine Leitung für Stickoxidgase diese Ammoniakverbrennungsanlage mit der Leitung für den Gasstrom stromauf deren Eintritt in die Vorbehandlungszone verbindet.

16. Anlage nach Anspruch 15, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß eine Verbindungsleitung die Kreislaufleitung nach (g) mit der Ammoniakverbrennungsanlage verbindet und dieser Dünnsäure zuleitet, die Stickoxide aus der Ammoniakverbrennungsanlage aufnimmt, und daß eine Ueberführungsleitung für die stickoxidhaltige Dünnsäure von der Ammoniakverbrennungsanlage zum oberen Ende des in Gasströmungsrichtung ersten Reaktionsapparates der SO_2 -Verarbeitungszone vorgesehen ist.

17. Anlage nach einem der Ansprüche 10 oder 11, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß eine Ueberführungsleitung vom Sumpf des in Gasströmungsrichtung ersten Reaktionsapparates der Stickstoffabsorptionszone vorgesehen ist, welche zum oberen Ende des Reaktionsapparates der Vorbehandlungszone führt und stickoxidhaltige Absorptions-säure in die letztere Zone einläßt.

18. Anlage nach Anspruch 17, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, d a ß eine Vorrichtung zum
Zusatz von Salpetersäure zur stickoxidhaltigen Absorptionssäure
in der Ueberführungsleitung für die letztere Säure vorgesehen
ist.

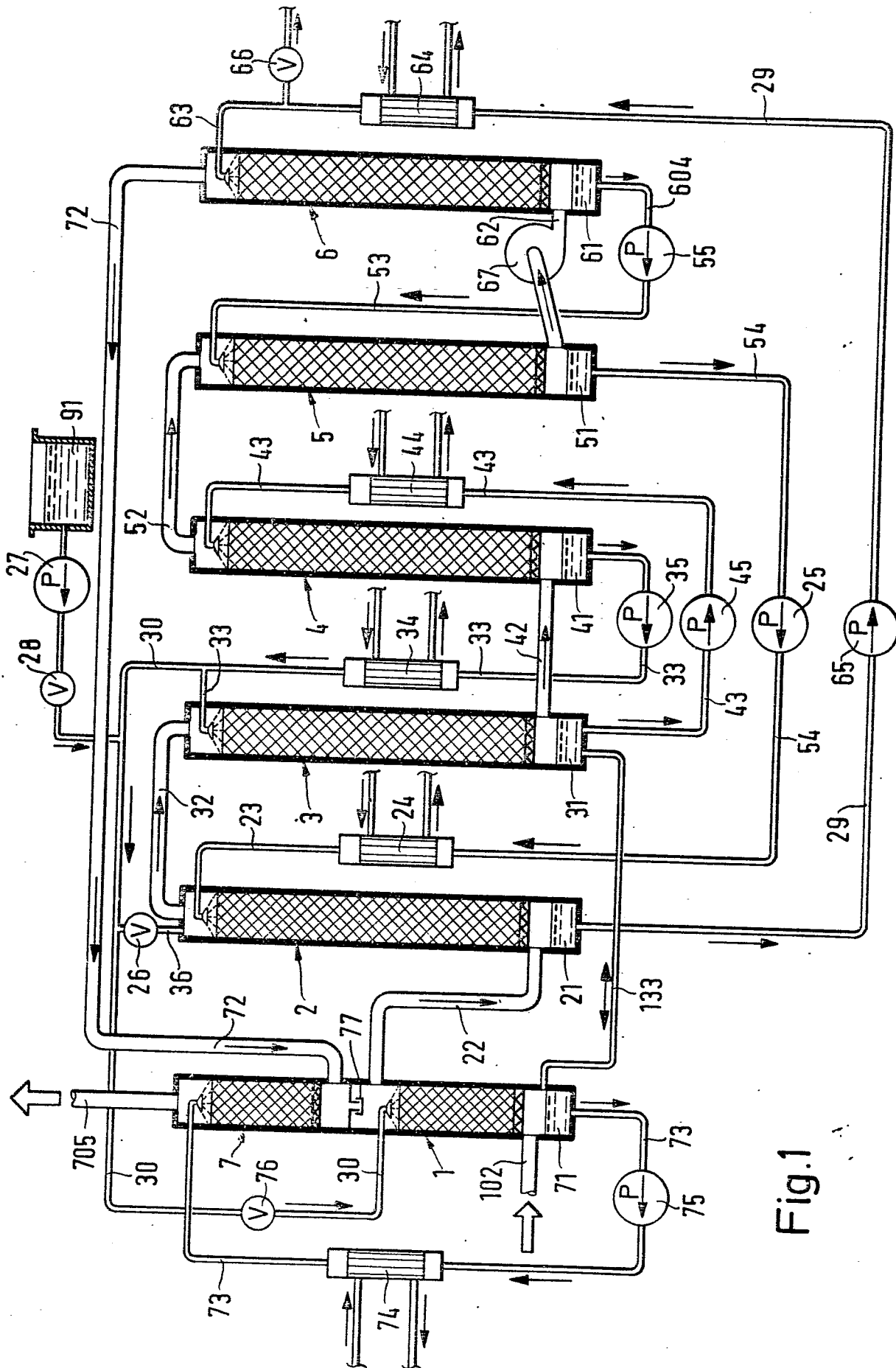


Fig.1

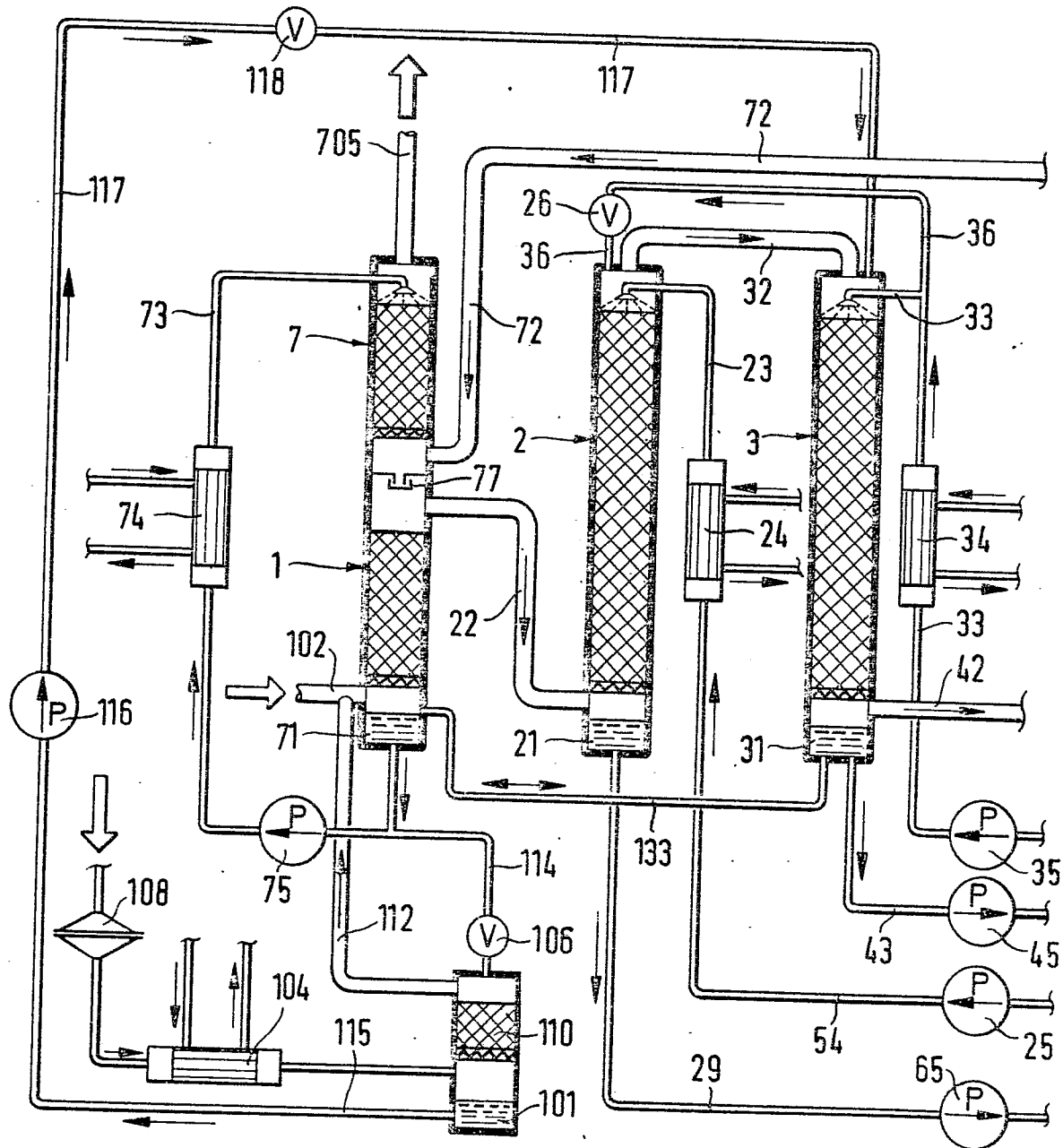


Fig.2



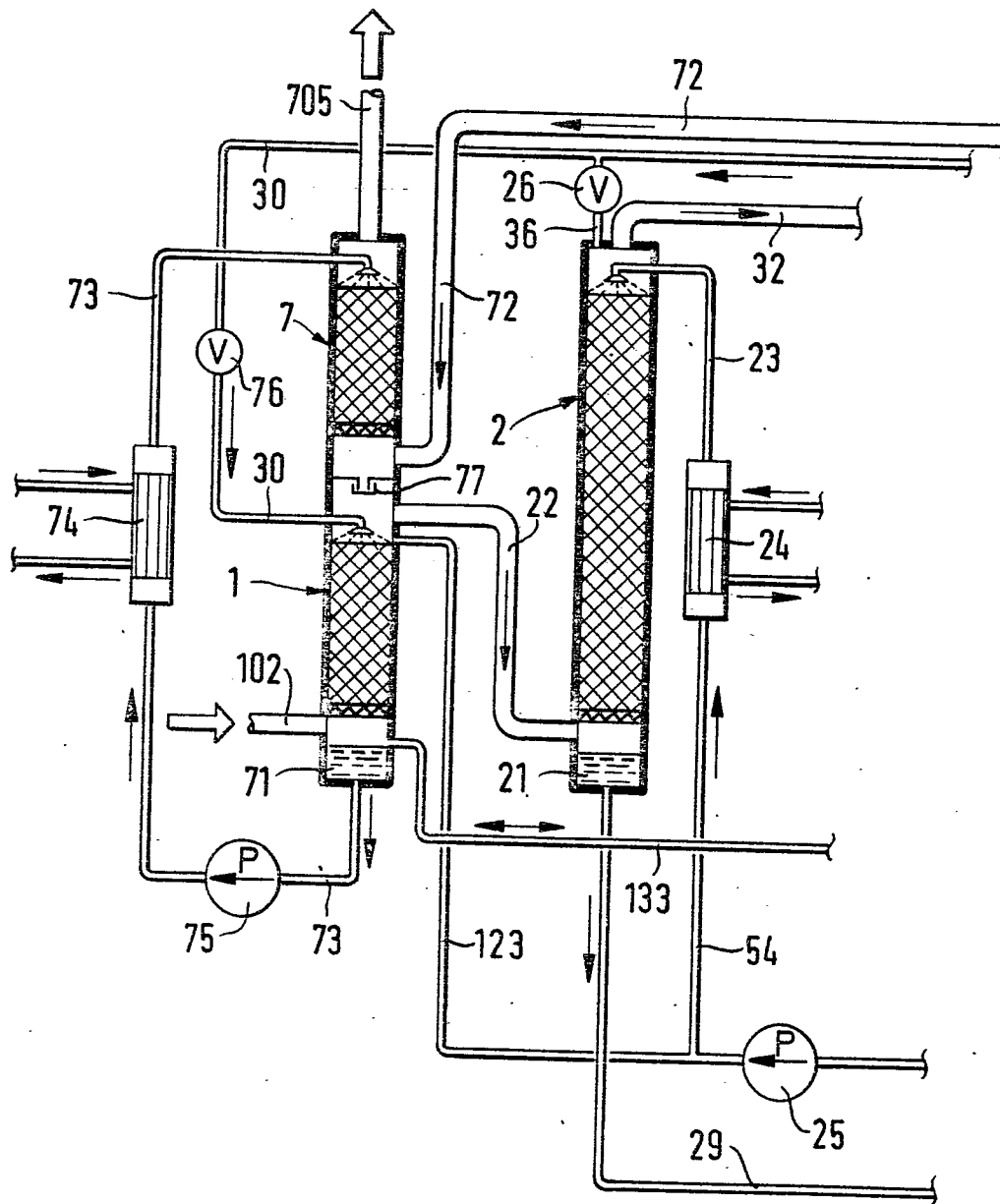


Fig. 3

Fig. 4

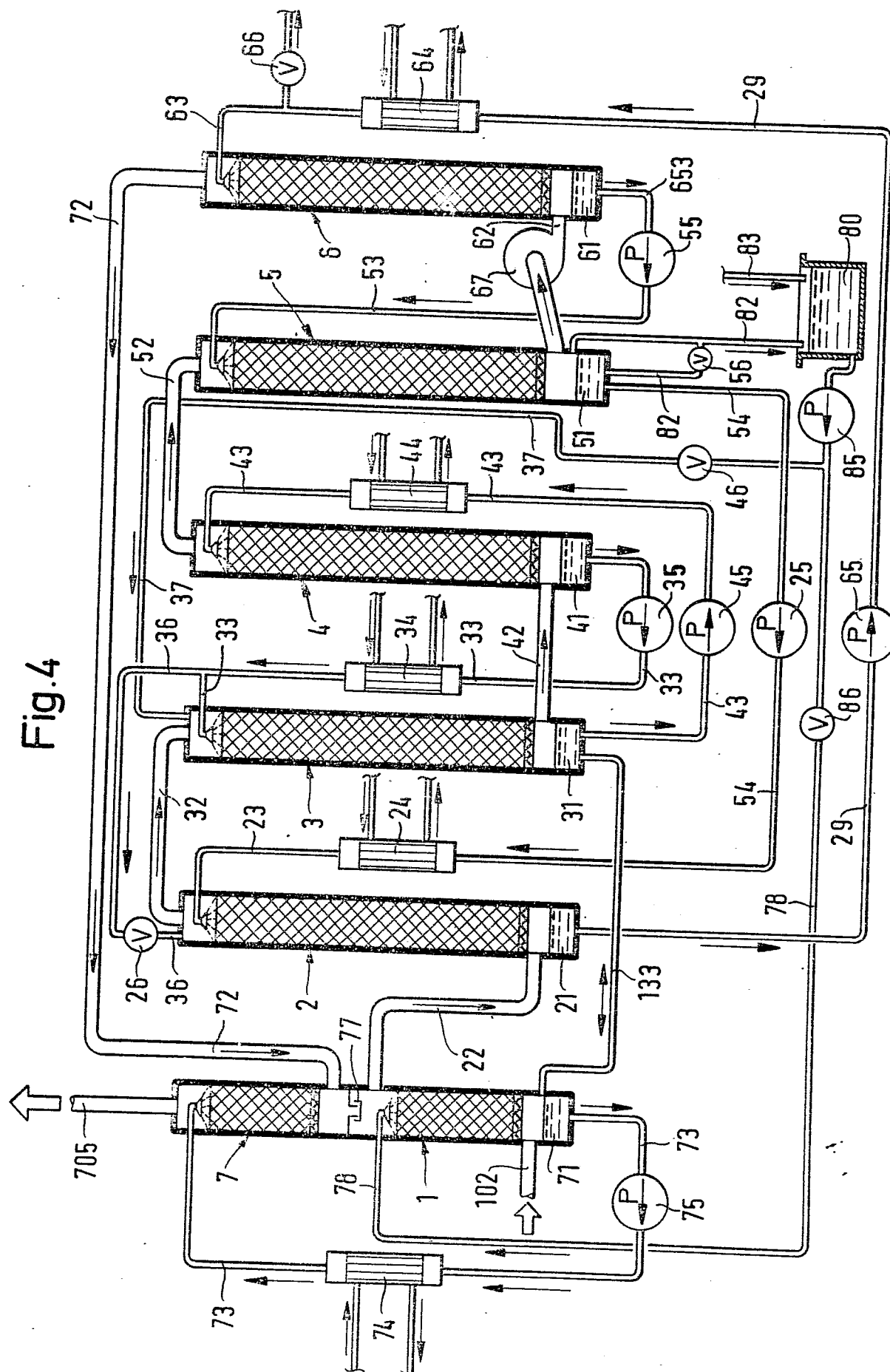


Fig. 5

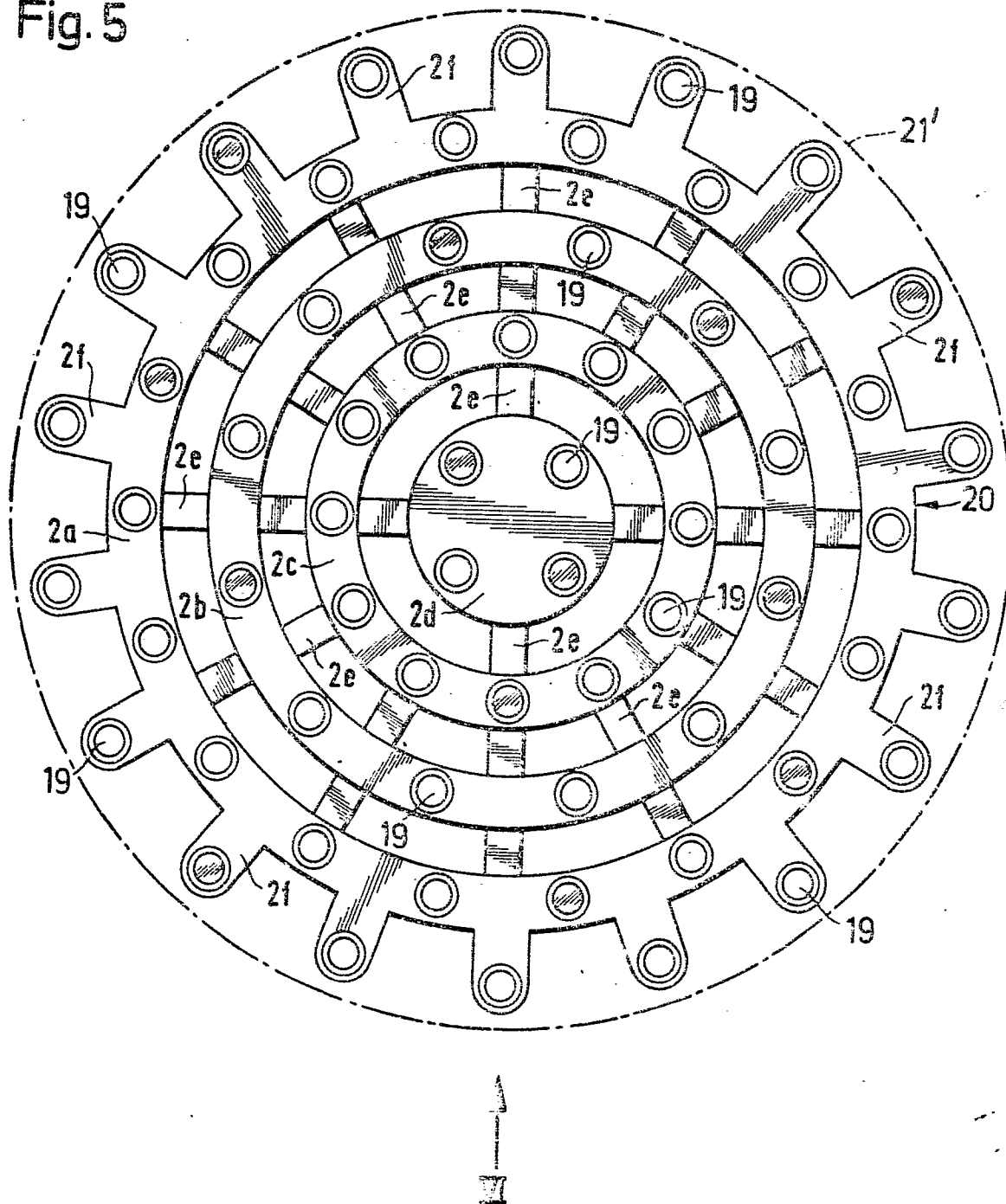
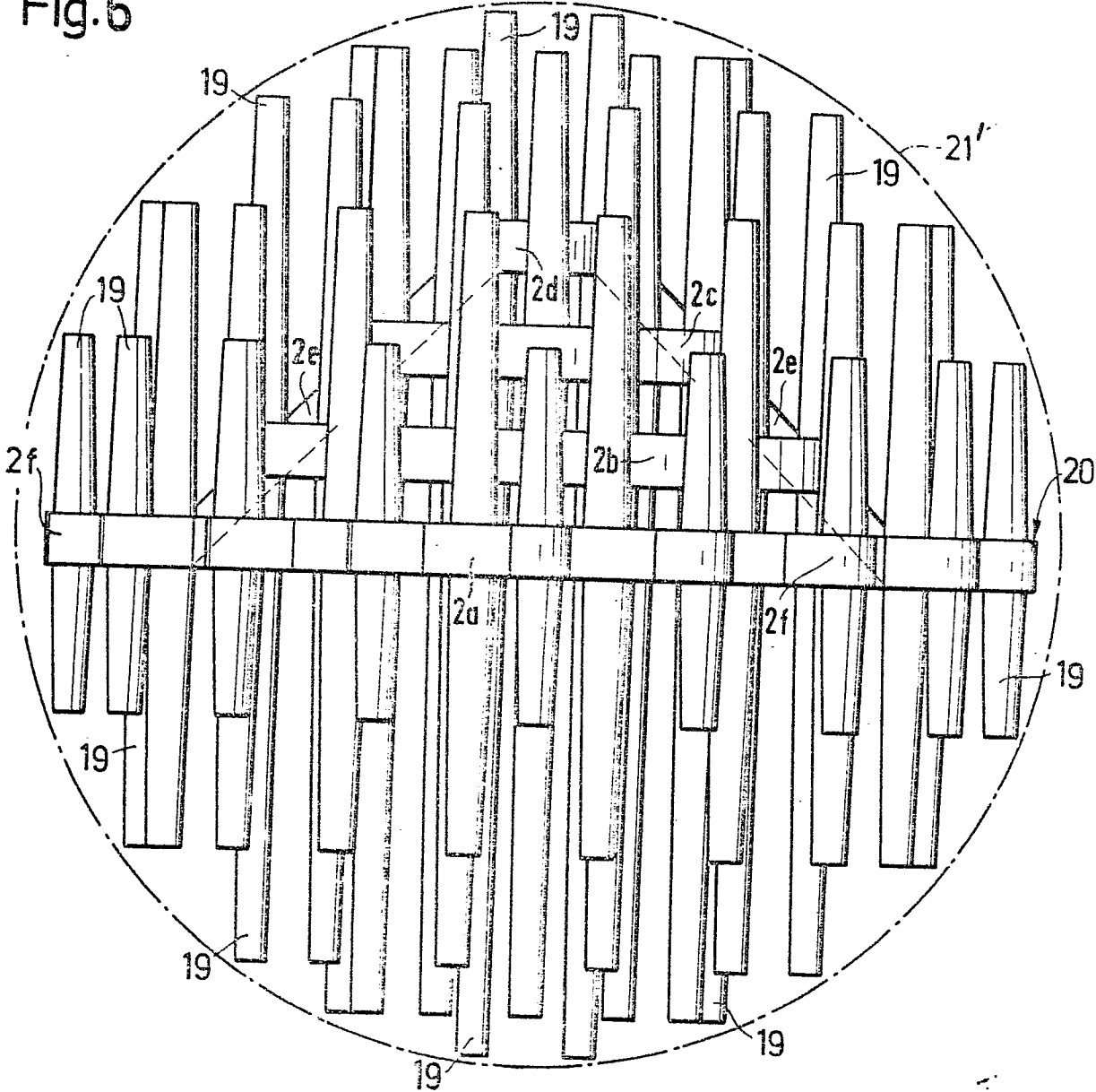


Fig.6





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000737

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0388

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	FR - A - 2 303 760 (CIBA-GEIGY) * Seiten 24-28 *	1,10	C 01 B 17/86 B 01 D 53/34
D	& DE - A - 2 609 505 (CIBA-GEIGY) --		
A	GB - A - 270 988 (PETERSEN) --		
D	US - A - 1 822 447 (MERRIAM) * Seite 1, Zeilen 53-100; Seite 2, Zeilen 1-130; Seite 3, Zeilen 1-130; Seite 4, Zeilen 1-104.*	1,10, 15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 01 B 17/86
A	FR - A - 2 032 512 (CIMADEVILLA)		
A	DE - C - 467 587 (ROTHAMMEL)		
A	FR - A - 911 236 (SALSAS) -----		
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	12-10-1978	WENDLING	