



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580014112.1

[43] 公开日 2007年7月18日

[11] 公开号 CN 101001808A

[22] 申请日 2005.4.12  
 [21] 申请号 200580014112.1  
 [30] 优先权  
 [32] 2004.5.5 [33] DE [31] 102004022506.0  
 [86] 国际申请 PCT/EP2005/003798 2005.4.12  
 [87] 国际公布 WO2005/105666 英 2005.11.10  
 [85] 进入国家阶段日期 2006.11.2  
 [71] 申请人 奥托昆普技术公开有限公司  
 地址 芬兰埃斯波  
 [72] 发明人 K-H·道姆 H·施托希  
 J·里德

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
 标事务所  
 代理人 蔡胜有

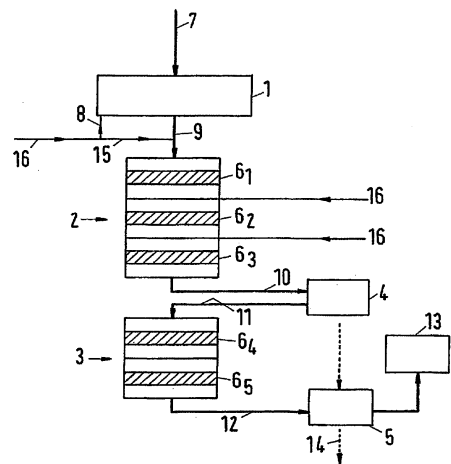
权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 5 页

## [54] 发明名称

从富含二氧化硫的气体生产硫酸的方法和设  
备

## [57] 摘要

本发明涉及一种生产硫酸的方法和设备，其中包含二氧化硫的起始气体在具有至少一个接触段的至少一个接触中与分子氧反应，形成三氧化硫，并且将其中产生的含三氧化硫气体引入吸收器，并在其中转变为硫酸。为了实现这一目的，基于使用的二氧化硫量，必须仅向第一接触段提供小的气体体积，具有至少相同的设备生产能力并使用常规的催化剂，根据本发明提出向第一接触段提供二氧化硫含量大于 16 体积% 并且二氧化硫与氧气体积比大于 2.67 : 1 的接触气体。



1. 一种生产硫酸的方法，其中在具有至少一个接触段(6<sub>1</sub>)的至少一个接触(2, 3)中，包含二氧化硫的起始气体至少部分与分子氧反应形成三氧化硫，并且将产生的含三氧化硫气体引入吸收器(4, 5)，并在那里转变为硫酸，其特征在于提供给第一接触段(6<sub>1</sub>)的接触气体具有大于16体积%的二氧化硫含量，并具有大于2.67:1的二氧化硫与氧气体积比。

2. 权利要求1的方法，其特征在于提供给第一接触段(6<sub>1</sub>)的接触气体具有大于20体积%的二氧化硫含量，特别优选大于40体积%，尤其优选大于60体积%，非常特别优选大于80体积%，极优选大于90体积%。

3. 权利要求1或2的方法，其特征在于提供给第一接触段(6<sub>1</sub>)的接触气体的二氧化硫与氧气体积比大于4:1，特别优选大于6:1，非常特别优选大于8:1，极优选大于10:1。

4. 前述权利要求中任一项的方法，其特征在于提供给第一接触段(6<sub>1</sub>)的接触气体由80至99.99体积%二氧化硫、0.01至10体积%氧气和0至最大10体积%氮气或另一种惰性气体组成，特别优选由90至95体积%二氧化硫、3至7体积%氧气和0至最大5体积%氮气或另一种惰性气体组成。

5. 权利要求4的方法，其特征在于通过燃烧单质硫与工业用氧气生产接触气体。

6. 前述权利要求中任一项的方法，其特征在于第一接触段(6<sub>1</sub>)包括含五氧化二钒的催化剂。

7. 权利要求 6 的方法, 其特征在于将接触气体提供给第一接触段(6<sub>1</sub>), 该接触段包括含五氧化二钒的催化剂, 温度为至少 450°C, 特别优选至少 470°C。

8. 前述权利要求中任一项的方法, 其特征在于提供给第一接触段(6<sub>1</sub>)的接触气体具有 1 至 30 巴、特别优选为 3 至 12 巴的压力。

9. 前述权利要求中任一项的方法, 其特征在于选择提供给第一接触段(6<sub>1</sub>)的接触气体的二氧化硫含量、SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>体积比、入口压力和入口温度, 以便使接触段(6<sub>1</sub>)中的温度低于导致催化剂损坏的温度, 但是高于催化剂的工作温度。

10. 前述权利要求中任一项的方法, 其特征在于在第一接触段(6<sub>1</sub>)的下游提供 2 至 4 个其它接触段(6<sub>2</sub>、6<sub>3</sub>、6<sub>4</sub>、6<sub>5</sub>), 所述其它接触段优选合并成一个或两个接触(2, 3)。

11. 权利要求 10 的方法, 其特征在于可能在通过中间吸收器(4)时, 将离开第一至倒数第二接触段(6<sub>1</sub>、6<sub>2</sub>、6<sub>3</sub>、6<sub>4</sub>)的工艺气体与氧气混合, 调节至适合于下一个接触段(6<sub>2</sub>、6<sub>3</sub>、6<sub>4</sub>、6<sub>5</sub>)的入口温度, 并提供给各个随后的接触段(6<sub>2</sub>、6<sub>3</sub>、6<sub>4</sub>、6<sub>5</sub>)。

12. 权利要求 10 或 11 的方法, 其特征在于将离开最后接触段(6<sub>5</sub>)的工艺气体提供给吸收器(5)。

13. 权利要求 10 至 12 任一项的方法, 其特征在于从离开第一接触段(6<sub>1</sub>)的工艺气体和/或从离开第二至最后接触段(6<sub>2</sub>、6<sub>3</sub>、6<sub>4</sub>、6<sub>5</sub>)的一个或多个工艺气体取出至少一个部分气流, 并在起始气体进入第一接触段(6<sub>1</sub>)之前将该部分气流与起始气体混合, 和/或将该部分气流

与用于燃烧单质硫以生产含二氧化硫起始气体的燃烧气体混合，和/或将该部分气流直接提供至硫燃烧器(1)。

14. 权利要求 10 至 12 任一项的方法，其特征在于从离开中间吸收器(4)和/或最后吸收器(5)的工艺气体取出至少一个部分气流，并在起始气体进入第一接触段(6<sub>1</sub>)之前将该部分气流与起始气体混合，和/或将该部分气流与用于燃烧单质硫以生产含二氧化硫起始气体的燃烧气体混合，和/或将该部分气流直接提供至硫燃烧器(1)。

15. 权利要求 1 至 9 任一项的方法，其特征在于仅提供一个具有下游吸收器(5)的接触(2)，在吸收段(5)之前和/或之后从离开接触段(6<sub>1</sub>, 6<sub>2</sub>, 6<sub>3</sub>)的工艺气体取出部分气流，并在起始气体进入第一接触段(6<sub>1</sub>)之前将该部分气流与起始气体混合，和/或将该部分气流与用于燃烧单质硫以生产含二氧化硫起始气体的燃烧气体混合，和/或将该部分气流直接提供至硫燃烧器(1)。

16. 权利要求 10 至 15 任一项的方法，其特征在于提供给第一接触段(6<sub>1</sub>)的接触气体由 60 至 99.99 体积%的二氧化硫、0.01 至 20 体积%氧气、0.01 至 20 体积%三氧化硫和 0 至最大 10 体积%氮气或另一种惰性气体组成，特别优选由 90 至 95 体积%二氧化硫、3 至 7 体积%氧气、0.01 至 5 体积%三氧化硫和 0 至最大 5 体积%氮气或另一种惰性气体组成。

17. 一种用于生产硫酸的设备，特别是用于实施权利要求 1 至 16 任一项的方法的设备，其具有至少一个接触(2, 3)，该接触包含至少一个用于使含二氧化硫的起始气体与氧气反应以获得三氧化硫的接触段(6<sub>1</sub>)，以及至少一个吸收器(5)，其特征在于第一接触段(6<sub>1</sub>)的入口区经由一个或多个再循环导管(17, 18)，与一个或多个接触段(6<sub>1</sub>, 6<sub>2</sub>, 6<sub>3</sub>, 6<sub>4</sub>, 6<sub>5</sub>)的出口区相连，和/或与一个或多个吸收器(4, 5)的出口区

相连。

18. 权利要求 17 的设备，其特征在于从第一接触(2)的出口区引出至少一个再循环导管(17, 18)通至第一接触段(6<sub>1</sub>)的入口区。

19. 权利要求 17 或 18 的设备，其特征在于该设备包括 3 至 5 个接触段(6<sub>1</sub>、6<sub>2</sub>、6<sub>3</sub>、6<sub>4</sub>、6<sub>5</sub>)，优选合并成一个或两个接触(2, 3)。

20. 前述权利要求任一项的设备，其特征在于该设备另外包括硫燃烧器(1)，该硫燃烧器(1)具有用于采用工业用氧气或空气燃烧单质硫的燃烧室，而且该硫燃烧器(1)和/或燃烧室的入口区与一个或多个接触段(6<sub>1</sub>, 6<sub>2</sub>, 6<sub>3</sub>, 6<sub>4</sub>, 6<sub>5</sub>)的出口区相连，和/或与一个或多个吸收器(4, 5)的出口区相连。

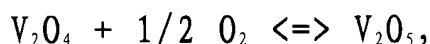
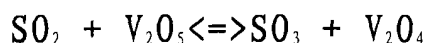
## 从富含二氧化硫的气体生产硫酸的方法和设备

### 技术领域

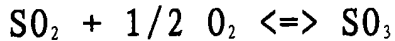
本发明涉及一种生产硫酸的方法，其中包含二氧化硫的起始气体在具有至少一个接触段的至少一个接触中与分子氧至少部分反应形成三氧化硫，并将产生的含三氧化硫的气体引入吸收器，并转变为硫酸，并涉及相应的设备。

通常，硫酸的生产采用如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, A25 卷, 第 635-700 页中描述的所谓的双吸收法。对于二氧化硫氧化成三氧化硫的催化，典型使用包含五氧化二钒作为活性成分的催化剂，其操作范围为 380-640°C。然而在高于 640°C 的温度下，会对催化剂造成不可逆的损害，而催化剂在低于 380°C 的温度下是无活性的。为了避免对催化剂的损害，通常将二氧化硫含量最大为 13 体积% 的起始气体送入催化剂，当使用更高浓度的气体时，由于氧化反应的放热，会在催化剂床中产生过高的温度。因此，较高浓度的起始气体在送入催化剂以前必须首先用空气和/或工业用氧气进行稀释，因此必须使大的气体体积通过催化剂。特别是当使用火法冶金废气作为含二氧化硫的起始气体时，所述废气是在例如煅烧和熔炼硫化铜和硫化镍的精矿时产生并且典型具有 20-60 体积% 的二氧化硫含量，因此需要大的稀释系数。这导致硫酸生产设备不成比率的高投资费用和操作费用。

除温度以外，三氧化硫的产率还受起始气体中二氧化硫与氧气的体积比的明确影响。利用常规五氧化二钒催化剂的二氧化硫至三氧化硫的氧化过程中发生的部分反应可以用下列公式简要描述：



其相当于总反应为



根据 Le Châtelier 原理, 增加起始气体中二氧化硫的分压可以期望得到更高的三氧化硫产率。实际上, 因此基于  $\text{SO}_2$  的量使用超化学计量的氧气用于二氧化硫至三氧化硫的氧化, 即对应于  $\text{O}_2/\text{SO}_2$  体积比大于 0.75 的氧气量, 优选对应于 1 至 1.2 比率的氧气量, 这相当于 1:1 至 1:0.83 的  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  体积比。因此, 必须进一步用空气或工业用氧气稀释通常由硫燃烧得到的含二氧化硫的起始气体, 除需要调节二氧化硫含量至低于 13 体积% 的值之外, 还需要调节有利的  $\text{O}_2$  与  $\text{SO}_2$  体积比, 这造成相对大的气体体积通过催化剂, 并导致常规硫酸设备相对高的投资成本和操作成本。

为了克服这些缺陷, 已经提出其中可向催化剂提供二氧化硫含量大于 13 体积% 的起始气体的硫酸生产方法。

其中一些方法提供了替代的催化剂, 该催化剂还可以在高于  $640^\circ\text{C}$  (WO 99/36175 A1) 的温度下工作。

DE-OS 2026818 公开了一种以多个接触段将二氧化硫催化氧化成三氧化硫并对生成的三氧化硫进行中间吸收的方法, 其中在将起始气体引入第一接触段之前, 用稀释空气和发烟硫酸散发 (expulse) 出的三氧化硫对其进行稀释, 以便得到 10-20 体积% 的二氧化硫浓度。然而这种方法的缺点是三氧化硫从发烟硫酸的连续散发需要一定量的有关设备和技术费用, 并且由于仅三氧化硫得到再循环, 而不是反应物二氧化硫和氧气, 因此第一接触阶段中二氧化硫的利用率相对较低,

为了能够使用常规催化剂以低成本将二氧化硫含量为 13 至 66 体积% 的起始气体加工成硫酸, DE 102 49 782 A1 提出了一种生产硫酸的方法, 其中从最后的主要接触段上游的接触段取出含二氧化硫和三氧化硫的部分气流, 将该部分气流与起始气体混合以得到二氧化硫含量大于 13 体积% 的接触气体, 并再循环到第一接触段。然而, 由于起始气体的稀释, 相对大的气体体积通过该方法中的催化剂。

根据 US 2,180,727, 最终已知使用三个接触段将二氧化硫催化转变成三氧化硫的方法, 其中接触气体具有 16 体积% 的最大二氧化硫浓

度,二氧化硫与氧气的比率最大为 2.67:1,并且为第一接触段提供 412 至 415℃ 的温度,并在催化转变之后,将从第一接触段取出的含三氧化硫的工艺气体与相应体积的冷却用空气混合,并且在将得到的气体混合物提供给第二接触段并在其中进一步氧化之前,调节超化学计量的氧气含量。再次冷却离开第二接触段的气体,为了调节二氧化硫与氧气的超化学计量比率,将该气体与氧气混合并提供给第三接触段,之后该气体离开第三接触段并最终提供给吸收段以形成硫酸。然而,当考虑提供给第一接触段的起始气体中二氧化硫的最高浓度时该方法也受到限制,因此必须将大的气体体积通过单独的接触段。此外,所使用的钒催化剂在选定的工艺条件下将发生劣化,并在一定时间后变为无活性。

### 发明内容

因此,本发明目的是基于浓的起始气体提供廉价的硫酸的生产方法,特别是提供一种生产硫酸的方法,其中基于使用的二氧化硫量,仅需要向第一接触段提供小的气体体积。

根据本发明,通过上述方法解决了该目的,其中向第一接触段提供二氧化硫含量大于 16 体积%且二氧化硫与氧气的体积比大于 2.67:1 的接触气体。

根据本发明,可出人意料地发现当起始气体具有大于 16 体积%的二氧化硫含量时,具有低于化学计量氧气含量、即  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  体积比大于 2.67:1 或甚至大于 10:1 的二氧化硫至三氧化硫的催化氧化可以连续进行。可以使用含五氧化二钒的普通催化剂,也可以在不损害催化剂的情况下在工业规模上获得令人满意的产率。由于一方面相对较高的二氧化硫含量和另一方面相对较低的氧气含量,基于  $\text{SO}_2$  量,提供至本发明方法中给第一接触段的起始气体体积相比现有技术小很多。因此进行该方法所需设备的投资费用显著降低。特别是与常规需要 160 至 250 升/每天吨 (daily ton) 起始气体相比,50 至 150 升/每天吨的起始气体量需要的催化剂量大大降低。产物一方的高  $\text{SO}_2$  含量引起的氧化反应的平衡移动受基于  $\text{SO}_2$  量的低于化学计量氧气含量的补偿,



它使氧化反应热力学平衡向提出物一方移动。通过一方面相应调节  $\text{SO}_2$  含量和另一方面相应调节  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  体积比，可以将接触段中的温度调节至低于引起催化剂不可逆损坏的温度，在使用五氧化二钒的情况下，将该温度调节至最大  $640^\circ\text{C}$  的温度，因此可以避免催化剂的过热。

优选地，提供给第一接触段的接触气体具有大于 20 体积%的二氧化硫含量，特别优选大于 40 体积%，尤其优选大于 60 体积%，非常特别优选大于 80 体积%，极优选大于 90 体积%。以这种方法，基于  $\text{SO}_2$  的量，提供给第一接触段的接触气体的量特别低。

为了避免催化剂由于过热发生的不可逆损坏，提供给第一接触段的接触气体中，基于  $\text{SO}_2$  量， $\text{SO}_2$  与氧气的体积比优选大于 4:1，特别优选大于 6:1，非常特别优选大于 8:1，极优选大于 10:1。

原则上，以本领域技术人员已知的任何方法生产的包含二氧化硫和氧气的所有浓缩气体混合物都可以用作本发明方法中的起始气体，例如火法冶金设备中产生的相应气体。特别地，发现可用作起始气体的气体包括：通过将单质硫与氧气含量优选为至少 95 至 98 体积%的工业用氧气燃烧得到的气体混合物，优选二氧化硫含量为 80 至 99.99 体积%、氧气含量为 0.01 至 10 体积%且分子氮或其它惰性气体的含量为 0 至最大 10 体积%的那些气体混合物，并且特别优选二氧化硫含量为 90 至 95 体积%、氧气含量为 3 至 7 体积%且分子氮或其它惰性气体的含量为 0 至最大 5 体积%的那些气体混合物，或通过其它方法生产的相同组成的气体混合物。所述气体混合物可以不经稀释提供给第一接触段，或者用空气或优选工业用氧气稀释以调节适宜的  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  体积比和适宜的  $\text{SO}_2$  含量后提供给第一接触段。该实施方案的具体优点在于：由于接触气体中不含分子氮或者分子氮的含量低，使用本发明方法得到的硫酸不包含氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 杂质，或至少与其中使用氮气含量约 79 体积%的空气作为燃烧气体的依照现有技术的已知方法相比，包含的氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 杂质减小一个数量级。因此，根据用于硫燃烧的工业用氧气的纯度和/或可用于稀释含二氧化硫的起始气体的工业用氧气纯度，没有废气产生或最多产生极少量的废气，因此与传统

方法相比，显著降低了基于形成的硫酸量的特定排放物。此外，如果不使用稀释气体或者使用工业用氧气代替空气作为稀释气体，则本发明方法的实施不需要干燥环境空气的干燥塔。

原则上，本发明方法中可以使用本领域技术人员已知的适用于将二氧化硫氧化成三氧化硫的任何催化剂。特别是使用传统的含五氧化二钒催化剂获得良好的结果。同样使用非常成功的是含铁催化剂，特别是包含多孔载体材料的粒状催化剂，其优选具有 100 至 2000 平方米/克的 BET 表面积和至少 90 重量%的  $\text{SiO}_2$  含量，以及含 10 至 80 重量%铁的活性成分，载体材料与活性成分的重量比特别优选为 1 至 100。

在催化剂包含五氧化二钒的情况下，例如，发现进入第一接触段的接触气体的特别有效的入口温度是约  $450^\circ\text{C}$ ，特别是约  $470^\circ\text{C}$ ，且最优选约  $500^\circ\text{C}$ 。当使用包含  $\text{SiO}_2$  多孔载体材料并具有含 10 至 80 重量%铁的有效成分的粒状催化剂时，该催化剂的入口温度优选为约  $500^\circ\text{C}$ ，特别优选约  $520^\circ\text{C}$ ，非常特别优选约  $540^\circ\text{C}$ 。

优选地，提供给第一接触段的接触气体具有 1 至 30 巴的压力，特别优选具有 3 至 12 巴的压力。以这种方式，一方面可进一步降低实际供给第一接触段的气体量，另一方面由于高压可使氧化反应的热力学平衡向  $\text{SO}_3$  一方移动。因为  $\text{SO}_3$  的产率具体取决于四个参数，即第一接触段中的温度、压力、 $\text{SO}_2$  量和  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  比率，由于提高的压力，即使具有特别高的  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  比率，也可以获得令人满意的三氧化硫产率。该实施方案中，已证实生产已处于选定压力下的起始气体是方便的，因为例如在单质硫的燃烧期间，以指示的压力向燃烧室提供液态硫以及用于燃烧的工业用氧气和/或使用的燃烧空气，并在该压力下运转燃烧室。优点在于硫酸设备不需要将工艺气体输送通过接触段和吸收段的鼓风机。

为了避免第一接触段运转期间催化剂的不可逆损坏，选择提供给第一接触段和所有后续接触段的接触气体的二氧化硫含量、 $\text{SO}_2/\text{O}_2$  体积比、入口压力和入口温度，以便在接触段中获得一定温度，该温度低于引起催化剂损坏的温度但高于催化剂的工作温度。在催化剂包含

五氧化二钒的情形中，调节温度的上限为约 640°C，下限为约 380°C。

根据本发明的第一实施方案，在第一接触段的下游提供其它接触段，优选提供 2 至 4 个其它接触段，这些单个的接触段合并成一个或多个、优选一个或两个接触。在每个接触的下游可以提供吸收器，其中以本领域技术人员已知的方式从工艺气体中至少部分、优选完全除去三氧化硫，并转变为硫酸、液态  $\text{SO}_3$  或发烟硫酸。在提供至各个随后接触段以进一步氧化之前，将离开第一至倒数第二接触段的含三氧化硫的工艺气体与氧气混合以调节合适的  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  比率，并冷却至适合于下一接触段的入口温度。可以通过添加相应调节 (tempered) 的含氧气体，例如液化  $\text{O}_2$ ，和/或利用换热器，实现进入各随后接触段所需的入口温度的调节。常常也需要使用具有基于  $\text{SO}_2$  含量的低于化学计量的氧气含量的接触气体，操作第二和/或随后接触段。将离开最后接触段的工艺气体提供给吸收器，其中通过形成硫酸、液态  $\text{SO}_3$  或发烟硫酸从工艺气体中除去三氧化硫，如有必要，可以在使用例如过氧化氢进行操作的气体清洗设备中进行化学后处理之后，经由烟囱除去产生的废气，或将该废气提供给硫酸设备中的其它处理。

根据本发明的第二实施方案，在第一接触段的下游同样提供其它接触段，优选设置 2 至 4 个接触段，其优选合并成一个或两个接触，但是取出离开第一接触段和/或一个或多个之后接触段的接触气体的部分气流，并将这部分气流或这些部分气流在起始气体进入第一接触段之前与起始气体混合。以这种方式，可以将起始气体的二氧化硫含量和  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  比率调节至适于第一接触段的值。另一方面，这导致对能量的更好利用，因为利用再循环的部分转变的热工艺气体的热能的再循环用于预热起始气体。结果，该方法需要相对较小的换热器。然而，根据本发明，仅再循环如此量的工艺气体，提供了供至给第一接触段的接触气体，所述气体具有大于 16 体积%的二氧化硫含量并具有大于 2.67:1 的二氧化硫与氧气的体积比。

作为替代方案，也可以不直接在各接触段的出口将所述一个部分气流或所述多个部分气流取出并再循环，而是仅在中间或最终的吸收

段之后取出并再循环，因此较少的三氧化硫被引入待提供给第一接触段的接触气体中，该三氧化硫将使得氧化反应热力学平衡向提出物一方移动。

此外，也可以将取自接触段和/或第一中间吸收器的部分气流提供给用于燃烧硫的气体(空气或优选工业用氧气)以产生含二氧化硫的起始气体和/或直接提供给硫燃烧器，而并非将其再循环至提供给第一接触段的气体。本领域的技术人员将认识到，当然也可以按任何方式结合上述替代方案，例如将部分气流的一部分提供给待提供至第一接触段的气体，而将部分气流的另一部分提供给用于燃烧单质硫的气体。

最后，根据本发明的第三实施方案，可以仅用一个接触实施该方法，其优选由1至3个接触段组成，其中优选取出离开接触和/或该接触下游的吸收器的至少部分工艺气体，并再循环至有待提供给第一接触段的起始气体，和/或再循环至有待提供给硫燃烧的燃烧气体，和/或直接再循环进入硫燃烧器。

优选地，在根据本发明的第二和第三实施方案的所述一个部分气流或所述多个部分气流进入第一接触段之前，将其与起始气体混合，并对其进行调整使得提供给第一接触段的接触气体由60至99.99体积%二氧化硫、0.01至20体积%氧气、0至20体积%三氧化硫和0至最大10体积%氮气或另一种惰性气体组成，且特别优选由90至95体积%二氧化硫、3至7体积%氧气、0.01至5体积%三氧化硫和0至最大5体积%氮气或另一种惰性气体组成。

此外，本发明涉及由富含二氧化硫的气体生产硫酸、液态 $\text{SO}_3$ 或发烟硫酸的设备，该设备特别适用于实施本发明的方法。

根据本发明，该设备包括具有至少一个用于使含 $\text{SO}_2$ 起始气体与氧反应以获得 $\text{SO}_3$ 的接触段的至少一个接触，以及至少一个吸收器，其中第一接触段的入口区经由一个或多个再循环导管与一个或多个接触段的出口区相连和/或与一个或多个吸收器的出口区相连。

优选地，该至少一个再循环导管由第一接触的出口区通向第一接触段的入口区。

根据本发明的一个改进，提出该设备包括 3 至 5 个接触段，这些接触段特别优选合并成一个或两个接触。原则上，单个接触段可以包括本领域技术人员已知的用于该目的的任何催化剂材料。然而，优选提供传统的催化剂，例如基于添加或不添加铈的五氧化二钒的催化剂，或基于其它金属氧化物如氧化铁的催化剂。

根据本发明的一个特定实施方案，该设备另外包括硫燃烧器，其具有用于单质硫与工业用氧气或空气燃烧的燃烧室，该硫燃烧器、和/或燃烧室的入口区与一个或多个接触段的出口区相连，和/或与一个或多个吸收器的出口区相连。

下面将参照实施方案和附图详细说明本发明。附图中描述和/或图解释明的所有特征构成本发明的主旨，独立于权利要求或其参考包含的内容。

#### 附图说明

图 1 显示了根据现有技术的方法和设备的工艺流程图；

图 2 显示了根据本发明第一实施方案的方法和设备的工艺流程图。

图 3 显示了根据本发明第二实施方案的方法和设备的工艺流程图。

图 4 显示了根据本发明第三实施方案的方法和设备的工艺流程图。

图 5 显示了根据本发明第四实施方案的方法和设备的工艺流程图。

#### 具体实施方式

正如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 中举例所述，如图 1 所示，依照现有技术生产硫酸的常规设备包括硫燃烧器 1，两个接触 2、3，中间吸收器 4 和最后吸收器 5。而第一接触 2 (初级接触) 包括三个接触段 (催化剂层)  $6_1-6_3$ ，其中每一个接触段都含有基于五氧化二钒的催化剂，第二接触 3 (二级接触) 包括两个接触段  $6_4, 6_5$ 。在各个接触段  $6_1-6_5$  的之间分别设置中间冷却器 (未示出)，其中离

开在前接触段  $6_1-6_4$  的工艺气体被冷却到适于进入各随后接触段  $6_2-6_5$  的温度。

在硫燃烧器 1 中，通过单质硫与空气的燃烧产生起始气体，其具有小于 13 体积%、通常为 10 至 12 体积%的二氧化硫，并具有约 1:1 至 1:0.83 的  $SO_2/O_2$  体积比。为此目的，将通常为液态形式且温度为 140 至 150°C 的单质硫，经由供给导管 7 连续提供给硫燃烧器 1，并经由供给导管 8 提供可能预先在干燥塔(未显示)中干燥的空气，其中通过引入到硫燃烧器的和/或通过随后添加稀释空气调节的空气量，所得起始气体中超化学计量的氧含量得到控制。经由导管 9，使起始气体通过换热器(未显示)，其中将起始气体预热至第一接触段  $6_1$  的入口温度并随后提供给第一接触段  $6_1$ ，之后使气体混合物依次通过第一接触 2 的三个接触段  $6_1$  至  $6_3$  以便进行氧化。将离开第一接触 2 的气体通过导管 10 送入中间吸收器 4 并使其与硫酸水溶液接触，通过形成硫酸将第一接触中形成的一大部分三氧化硫吸收。随后，通过导管 11 将剩余的气体送入第二接触 3，并使其依次通过两个接触段  $6_4$  和  $6_5$ 。通过导管 12 将离开第二接触 3 的气体送入最后的吸收器 5，其中将形成的三氧化硫转变成硫酸。当废气通过烟囱 13 从设备中排出时，将中间吸收器 4 和最后吸收器 5 中生成的硫酸合并，并作为单一料流通过产物排出导管 14 从设备中排出。

正如图 2 所示，依照本发明第一实施方案的设备包含上述常规设备的部件，为了方便起见，向它们提供相同的参考数字，此外该设备包括多个通向硫燃烧器 1 的工业用氧气的供给导管 8, 15, 16, 气体供应导管 9, 和分别提供在接触段  $6_1$  和  $6_2$  以及  $6_2$  和  $6_3$  之间的气体导管。

在本发明的方法中，与现有技术相反，提供给第一接触段的接触气体具有大于 16 体积%的二氧化硫含量并具有大于 2.67:1 的二氧化硫与氧气的体积比。如图 2 所示进行的方法中，该接触气体的生产是通过将单质硫经由供给导管 7 连续引入硫燃烧器 1，并经由供应导管 16 和 8 引入工业用氧气作为燃烧气体。通过调节每单位时间提供给硫燃烧器 1 的工业用氧气量，基于单质硫的量，可以将所得气体中的二

氧化硫含量调节至期望值，该期望值大于 20 体积%，通常大于 40 或 60 体积%，然而优选大于 80 体积%，特别优选大于 90 体积%。

经由导管 9 从硫燃烧器 1 取出产生的高浓度气体，可以利用经由导管 15 提供的工业用氧气将其氧气含量调节至期望值，基于二氧化硫含量，优选调节至二氧化硫与氧气的体积比为 4:1，特别优选大于 6:1，非常特别优选大于 8:1，非常优选大于 10:1。随后，使如此产生的气体混合物通过换热器(未显示)，在其中将该气体混合物加热至适合于第一接触段  $6_1$  的入口温度，在催化剂包含五氧化二钒的情况下，优选加热至约  $450^{\circ}\text{C}$ ，且特别优选加热至约  $470^{\circ}\text{C}$ ，并提供给第一接触段  $6_1$ 。为了避免设备连续运行的情况下催化剂的损坏，选择提供给第一接触段  $6_1$  且随后提供给接触段  $6_2$  至  $6_5$  的接触气体的二氧化硫含量、 $\text{SO}_2/\text{O}_2$  体积比、入口压力和入口温度，以便在各个接触段中得到的温度低于导致催化剂损坏的温度，但是高于催化剂的操作温度。

冷却时，将从接触段  $6_1$  提取出的工艺气体与经由导管 16 提供的工业用氧气混合，以便调节至适合于第二接触段  $6_2$  的  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  体积比，其中根据工艺气体的二氧化硫含量，可以具有低于化学计量或超化学计量的氧气含量，并可以将其提供至中间冷却器，最佳体积比特别取决于工艺气体的  $\text{SO}_2$  含量和第二接触段  $6_2$  的入口压力和入口温度。

由于一方面相对较高的  $\text{SO}_2$  含量和另一方面基于  $\text{SO}_2$  含量的相对较低的氧气含量，与现有技术的已知方法相比，本方法中提供给第一接触段的基于二氧化硫量的起始气体的体积显著更小，这从总体上看导致与传统方法相比显著更低的投资费用。特别地，因此需要少得多的特定催化剂量。

与图 2 显示的装置不同，图 3 中图解说明的设备包括多个再循环导管 15、17、18，其中分别从第三接触段  $6_3$  出口和第五接触段  $6_5$  出口引出两个再循环导管 17，引至通向第一接触段  $6_1$  的气体导管 9，并且从中间吸收器 4 的出口和最终吸收器 5 的出口分别引出两个再循环导管 18 至硫燃烧器 1，并经由每个再循环导管将工艺气体的部分气流再循环。此外，经由从硫燃烧器 1 出口引出至气体导管 18 的再循环导管

15, 将含  $\text{SO}_2$  的起始气体的部分气流再循环至硫燃烧器 1。

通过工艺气体的再循环, 与传统方法相比实现了更好的能量利用, 因为本发明中再循环的部分转变的热工艺气体的热能被用于预热起始气体和/或硫燃烧器 1, 因此仅需要从外部提供相对少量的热能。除此之外, 从两个接触 2, 3 出口取出的部分工艺气流的再循环对于工艺控制实现了更大的可变性, 该工艺气流除  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  之外还包含  $\text{SO}_3$ 。这是由于  $\text{SO}_3$  使氧化反应热力学平衡向产物一方移动, 因此在该实施方案中可以利用总共五个参数, 即入口温度、入口压力和  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{SO}_3$  含量来控制第一接触段  $6_1$  中的温度。最后, 工艺气体的再循环还有助于获得更大的产率。然而, 根据本发明, 仅再循环如此量的工艺气体, 它使提供给第一接触段的接触气体具有大于 16 体积% 的二氧化硫含量, 并具有大于 2.67:1 的二氧化硫与氧气体积比。

与图 3 中显示的装置不同, 图 4 中图解说明的设备仅包括一个接触 2 和一个吸收器 5, 该接触 2 由三个接触段  $6_1$  至  $6_3$  组成。此外, 该实施方案仅包括从吸收器 5 出口延伸出的一个再循环导管 18, 其经由部分导管  $18'$  通向第一接触段  $6_1$  的入口导管 9, 和经由部分导管  $18''$  通向硫燃烧器 1。由于只有一个接触 2, 该设备相对简单且廉价。然而, 通过相对较高程度的再循环, 可以实现约 100% 的产率, 即使使用高浓度的起始气体, 例如基于  $\text{SO}_2$  的量具有大于 90 体积%  $\text{SO}_2$  含量的起始气体。

图 5 中显示的工艺流程图不同于图 4 之处在于, 除由吸收器 5 的出口引入硫燃烧器 1 的再循环导管 18 之外, 提供了从各个接触段  $6_1$  至  $6_3$  出口延伸出的三个再循环导管 17, 它们会聚到一个收集导管并通向入口导管 9。通过在每个接触段  $6_1$  至  $6_3$  之后提供再循环导管 17, 在工艺控制方面实现了甚至更大的工艺可变性。

参考数字一览表:

- 1 硫燃烧器
- 2 第一接触(初级接触)



- 
- 3 第二接触(二级接触)
  - 4 中间吸收器
  - 5 最终吸收器
  - 6 接触段
  - 7 硫供给管
  - 8 燃烧气体供给管
  - 9 第一接触供给管
  - 10 中间吸收器气体导管
  - 11 第二接触供给管
  - 12 最终吸收器导管
  - 13 烟囱
  - 14 产物排出导管
  - 15 旁路管
  - 16 工业用氧气供给管
  - 17 再循环导管
  - 18 再循环导管

图1

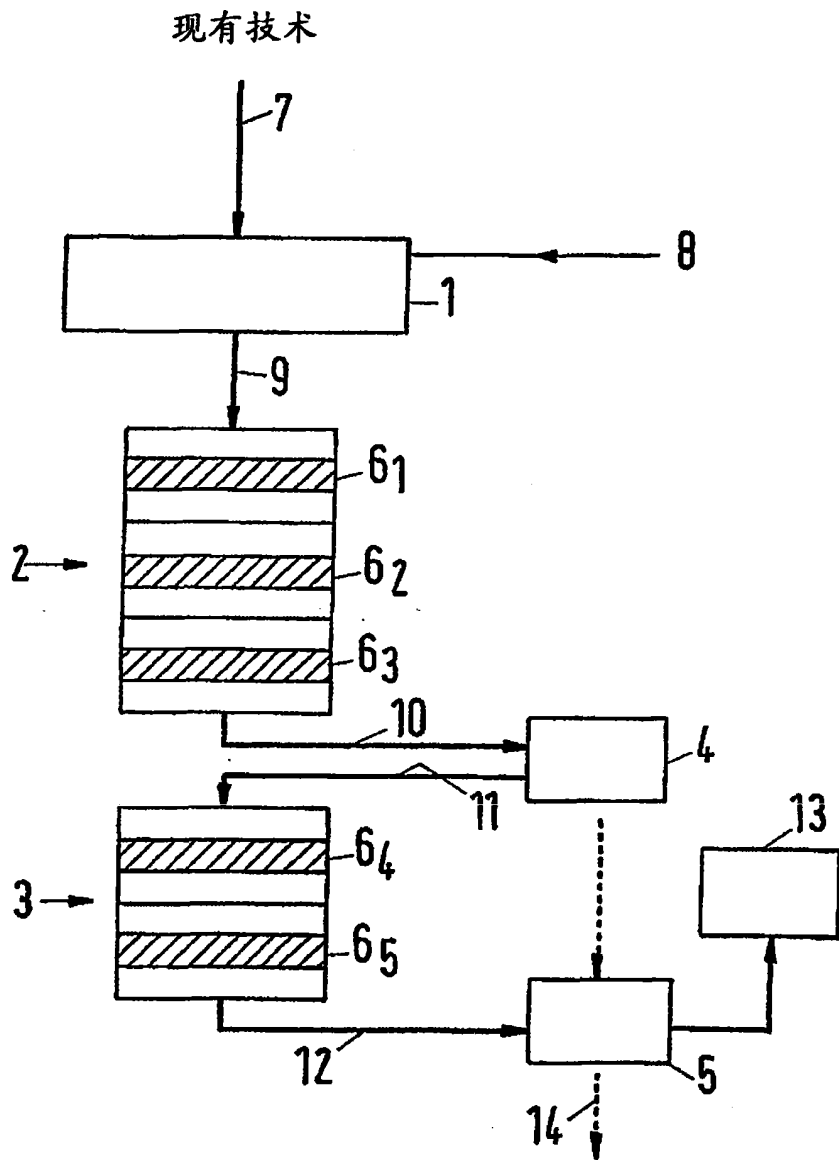


图2

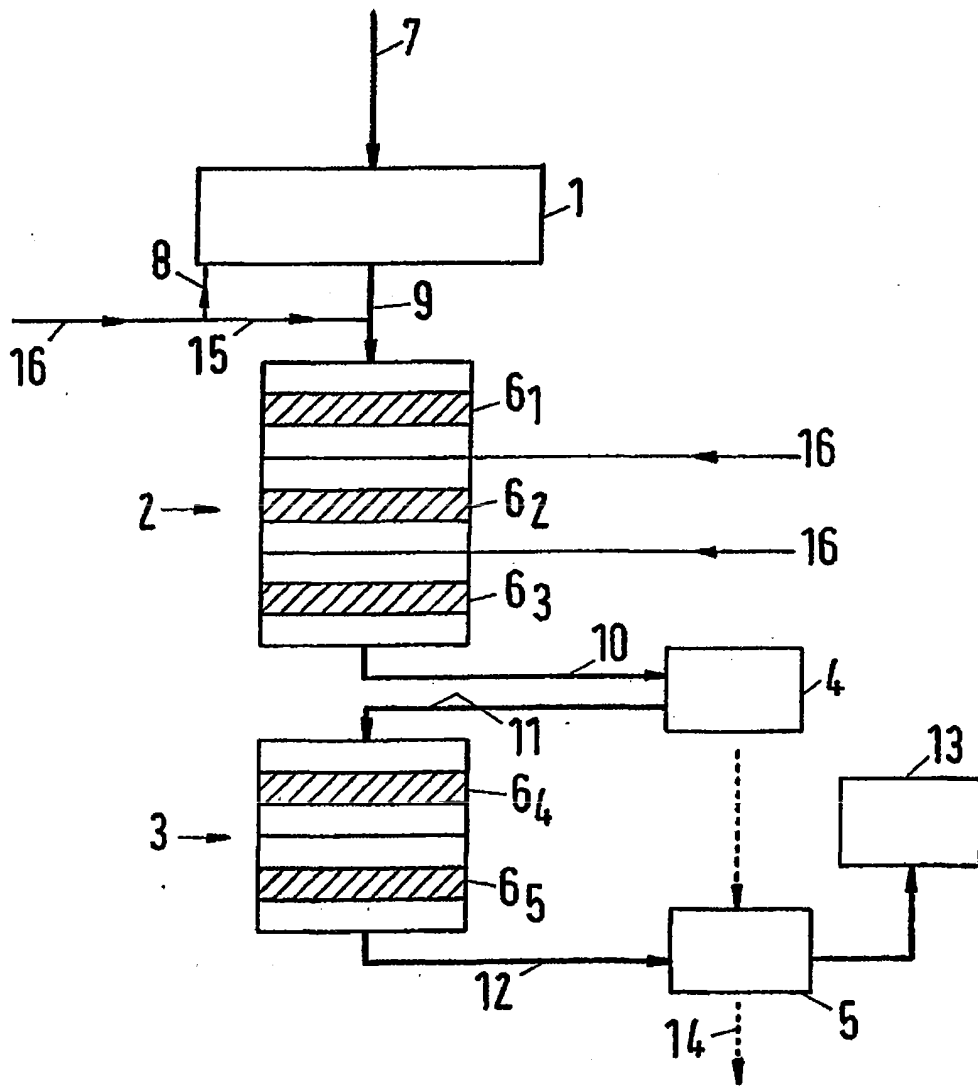


图 3

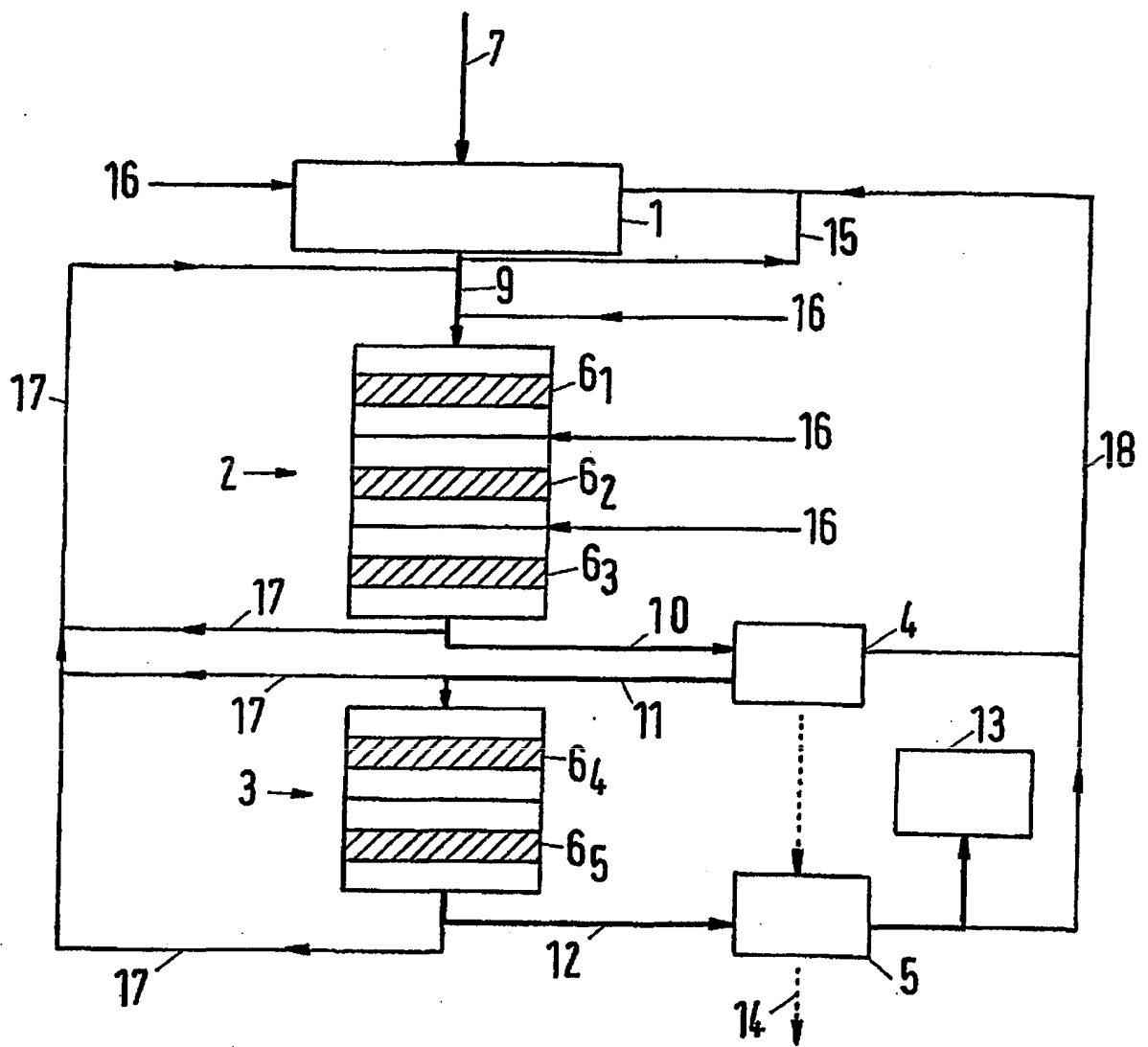


图4

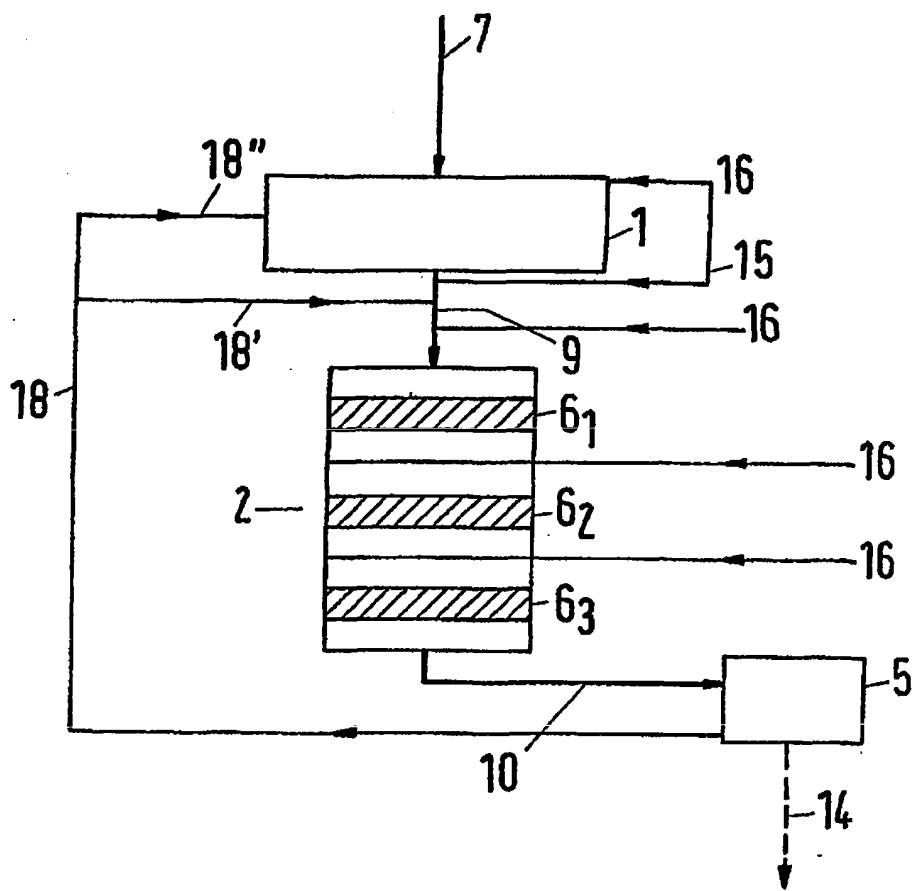


图5

