



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 258 571 A1

4(51) B 01 D 53/14
B 01 D 53/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

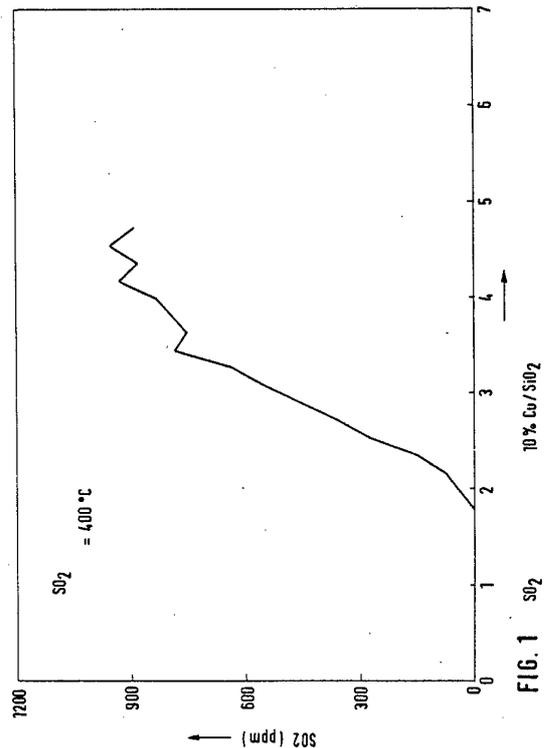
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP B 01 D / 288 446 8	(22)	27.03.86	(44)	27.07.88
(31)	P3511521.1	(32)	29.03.85	(33)	DE

(71) VEG Gasinstituut N.V., 7300 AC Apeldoorn, NL
 (72) van der Wal, Willem J. J.; Kuijpers, Eugène G. M., Dr.; Geus, John W., Prof., NL
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zum Entfernen von Schwefeldioxid aus Gasen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Schwefeldioxid aus Gasen, die Schwefeldioxid und Sauerstoff enthalten, bei dem diese Gase mit einem Kupfer enthaltenden Akzeptor in Kontakt gebracht werden, der auf einem wärmebeständigen inerten Träger Kupfer enthält, der erhaltene beladene Akzeptor dadurch regeneriert wird, daß der Kontakt mit dem Schwefeldioxid und Sauerstoff enthaltenden Gas beendet und der beladene Akzeptor danach mit einem reduzierenden Gas in Kontakt gebracht wird und der regenerierte Akzeptor mit dem Schwefeldioxid und Sauerstoff enthaltenden Gas wieder in Kontakt gebracht wird, wobei der Akzeptor mit Kupfer in einer solchen Menge beladen ist, daß das Gewicht des Kupfers mehr als 8 Gew.-%, berechnet als metallisches Kupfer und bezogen auf das Gesamtgewicht des Akzeptors, beträgt und daß das Kupfer auf dem wärmebeständigen Träger in so feiner Verteilung vorliegt, daß es in reduzierter Form vorliegend auf dem Träger eine spezifische Oberflächengröße von mehr als 50 m² pro Gramm des metallischen Kupfers auf dem Träger aufweist. Fig. 1



Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Entfernen von Schwefeldioxid aus Schwefeldioxid und Sauerstoff enthaltenden Gasen, bei dem diese Gase mit einem Kupfer enthaltenden Akzeptor in Kontakt gebracht werden, der auf einem wärmebeständigen inerten Träger Kupfer enthält, der erhaltene beladene Akzeptor dadurch regeneriert wird, daß der Kontakt mit dem Schwefeldioxid und Sauerstoff enthaltenden Gas beendet und der beladene Akzeptor danach mit einem reduzierenden Gas in Kontakt gebracht wird, und der regenerierte Akzeptor mit dem Schwefeldioxid und Sauerstoff enthaltenden Gas wieder in Kontakt gebracht wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Akzeptor mit Kupfer in einer solchen Menge beladen ist, daß das Gewicht des Kupfers mehr als 8 Gew.-% beträgt, berechnet als metallisches Kupfer und bezogen auf das Gesamtgewicht des Akzeptors, und daß das Kupfer auf dem wärmebeständigen Träger in so feiner Verteilung vorliegt, daß es in reduzierter Form vorliegend auf dem Träger eine spezifische Oberflächengröße von mehr als 50 m^2 pro Gramm des metallischen Kupfers auf dem Träger aufweist.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Akzeptor mit Kupfer in einer solchen Menge beladen ist, daß das Gewicht des Kupfers mehr als 10 Gew.-%, berechnet als metallisches Kupfer und bezogen auf das Gesamtgewicht des Akzeptors, beträgt.
3. Verfahren nach einem oder mehrerer der Punkte 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Akzeptor mit Kupfer in einer solchen Menge beladen ist, daß das Gewicht des Kupfers mehr als 16 Gew.-%, berechnet als metallisches Kupfer und bezogen auf das Gesamtgewicht des Akzeptors, beträgt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Akzeptor mit Kupfer in einer solchen Menge beladen ist, daß das Gewicht des Kupfers mehr als 25 Gew.-%, berechnet als metallisches Kupfer und bezogen auf das Gesamtgewicht des Akzeptors, beträgt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Kupfer eine spezifische Oberflächengröße von mehr als 60 m^2 pro Gramm Kupfer aufweist.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Kupfer eine spezifische Oberflächengröße von mehr als 80 m^2 pro g Kupfer aufweist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß der wärmebeständige Träger aus Siliciumdioxid besteht.

Hierzu 2.Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Schwefeldioxid aus Schwefeldioxid und Sauerstoff enthaltenden Gasen, bei dem diese Gase mit einem Kupfer enthaltenden Akzeptor in Kontakt gebracht werden, der auf einem wärmebeständigen inerten Träger Kupfer enthält, der erhaltene beladene Akzeptor dadurch regeneriert wird, daß der Kontakt mit dem Schwefeldioxid und Sauerstoff enthaltenden Gas beendet und der zu beladende Akzeptor danach mit einem reduzierenden Gas in Kontakt gebracht wird, und der regenerierte Akzeptor mit dem Schwefeldioxid und Sauerstoff enthaltenden Gas erneut in Kontakt gebracht wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Beim Verbrennen von fossilen Energieträgern, wie z. B. Kohle, Erdöl und dgl., werden die in den Energieträgern enthaltenen Schwefelverbindungen zum größten Teil in Schwefeldioxid überführt. Bekanntlich ist die Umweltverschmutzung durch dieses Schwefeldioxid ein ungenheures Problem, das noch nicht ausreichend gelöst ist. Kraftwerke, technische Verbrennungsanlagen und chemische Anlagen, bei denen Schwefeldioxid freigesetzt wird, sollten deshalb mit Vorrichtungen und Verfahren zum Entfernen des Schwefeldioxids ausgerüstet werden, welche die Schwefeldioxid-Emissionen möglichst wirksam unter möglichst geringem Aufwand und möglichst geringen Kosten entfernen. Die z. Zt. diesbezüglich technisch wichtigsten Verfahren sind die sogenannten Naß-Prozesse. Dabei wird das Schwefeldioxid in Gegenwart von Sauerstoff beispielsweise in einer Suspension von Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat absorbiert. Aus der Lösung fällt dabei Calciumsulfat (Gips) aus, das (der) in irgendeiner Weise beseitigt werden muß. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens liegt in der notwendigen Beseitigung großer Gipsmengen von meist schlechter Qualität, wobei wiederum erhebliche Umweltprobleme durch ihre Ablagerung und hohe Kosten entstehen.

Es wurden deshalb die folgenden Verfahren vorgeschlagen:

Anreicherung des SO_2 , das heißt dessen Abtrennung aus dem Abgas, in dem es in nur geringer Konzentration vorliegt, und Erzeugung eines Gasstromes, der überwiegend aus Schwefeldioxid besteht. Dieser an SO_2 reiche Gasstrom kann beispielsweise in Claus-Verfahren oder zur Herstellung von Schwefelsäure eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Hydrierung des Schwefeldioxids über geeigneten Katalysatoren unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Dieser kann dann mit hoher Spezifität in elementaren Schwefel überführt werden.

Bei diesem Verfahren werden die großen Flüssigkeitsmengen vermieden, die in Naß-Prozessen erforderlich sind. Dadurch wird das Abkühlen des Abgases vermieden und es wird auch das Problem der Beseitigung von Gips vermieden. Wenn man, wie oben erwähnt, das SO₂ in H₂S überführt, ist es wichtig, daß der Schwefelwasserstoff in möglichst konzentrierter Form anfällt, da beispielsweise bei Anwendung des bekannten Claus-Verfahrens die Verarbeitung von verdünnten Schwefelwasserstoff-Gasströmen technisch nachteilig oder unter manchen Umständen sogar unmöglich sein kann. Abgesehen davon ist es natürlich von Vorteil, möglichst konzentrierte Gasströme zu verarbeiten, da dadurch der Energieverbrauch zum Aufheizen und Abkühlen herabgesetzt wird.

Ziel der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabenstellung zugrunde, das Verfahren zur Entfernung von Schwefeldioxid aus Gasen zu verbessern, bei dem ein Gasstrom erzeugt wird, der das Schwefeldioxid in konzentrierter oder reinerer Form enthält oder der möglichst weitgehend aus Schwefeldioxid besteht. Bei der Lösung dieser Aufgabe sollten möglichst weitgehend die folgenden Forderungen erfüllt werden:

1. Eine selektive Entfernung von Schwefeldioxid aus dem Gasstrom, wobei keine unerwünschten Nebenreaktionen stattfinden;
2. der Akzeptor für das Schwefeldioxid sollte ein möglichst hohes Absorptionsvermögen haben;
3. die Durchbruchskurve sollte einen steilen Anstieg aufweisen, das heißt, bis zum Durchbruch sollte das Abgas praktisch kein Schwefeldioxid enthalten, danach soll aber der Schwefeldioxidgehalt im Abgas steil ansteigen;
4. die Regeneration des Akzeptors sollte technisch einfach und wirksam sein und der Akzeptor sollte eine große Anzahl von Absorptions-Regenerations-Cyclen aushalten; die Durchbruchskurve für das zur Regeneration verwendete Gas sollte ebenfalls steil sein;
5. Der Akzeptor sollte unter allen Verfahrensbedingungen wärmebeständig (thermostabil) sein.

Zu den unter Ziffer 1 genannten unerwünschten Nebenreaktionen gehören beispielsweise die Bildung von Kohlenstoffablagerungen auf dem Akzeptor, wenn das behandelte Gas Kohlenmonoxid enthält.

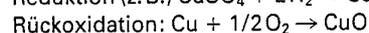
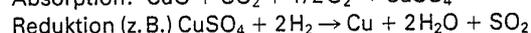
Unter dem unter Ziffer 2 genannten hohen Absorptionsvermögen ist eine hohe Kapazität für die Aufnahme von Schwefeldioxid durch den Akzeptor zu verstehen, wobei der Gasstrom, der den den Akzeptor enthaltenden Reaktor verläßt, praktisch überhaupt kein Schwefeldioxid mehr enthält, das heißt, die Schwefeldioxidmenge sollte möglichst unter 1 ppm liegen. Es gibt natürlich Absorptionsmassen, die verhältnismäßig große Mengen Schwefeldioxid binden können, wenn die Schwefeldioxid-Konzentration im Abgas verhältnismäßig hoch ist. Dies ist natürlich keine technische befriedigende Lösung, weil dann das Abgas immer noch verhältnismäßig große Mengen Schwefeldioxid enthält, was natürlich unerwünscht ist. Ein hohes Aufnahmevermögen für Schwefeldioxid durch den Akzeptor ohne Berücksichtigung des Schwefeldioxidgehalts im Abgas des Absorptions-Reaktors gibt deshalb kein klares Bild für die technische Brauchbarkeit eines Akzeptors.

Die unter Ziffer 3 erwähnte steile Durchbruchskurve steht in gewissem Umfang mit der vorgenannten Aufgabe in Zusammenhang. Wenn das Schwefeldioxid sehr schnell mit dem Akzeptor reagiert, wird es praktisch vollständig entfernt und im Abgas ist praktisch kein Schwefeldioxid mehr zu finden. Auf diese Weise kann das gesamte theoretische Aufnahmevermögen des Akzeptors bis zu dem Zeitpunkt ausgenutzt werden, bei dem nicht mehr tolerierbare Partialdrucke an Schwefeldioxid im Abgas vorliegen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das Absorptionsvermögen des Akzeptors definiert als das Molverhältnis von Schwefeldioxid zum im Akzeptor enthaltenen Kupfer, das zu dem Zeitpunkt vorliegt, zu dem die Schwefeldioxid-Konzentration in dem den Reaktor verlassenden Gas über 1 ppm ansteigt. Dies ist eine extrem strenge Definition für das Absorptionsvermögen.

Unter der unter Ziffer 4 erwähnten wirksamen Regeneration eines kupferhaltigen Akzeptors ist im wesentlichen zu verstehen, daß Wasserstoff oder ein anderes reduzierendes Gas sehr schnell mit den bei der Aufnahme des Schwefeldioxids gebildeten Kupfersulfat-Teilchen unter Bildung von metallischem Kupfer oder Kupferoxid und Schwefeldioxid reagiert. Das entstandene Schwefeldioxid entweicht mit dem Gasstrom. Es ist natürlich wirtschaftlich besonders vorteilhaft, wenn eine möglichst große oder im Idealfall die gesamte Menge des im Gasstrom enthaltenen Reduktionsmittels mit dem beladenen Akzeptor reagiert, bis dieser im wesentlichen die gesamte Kupfermenge in Form von metallischem Kupfer oder Kupferoxid enthält, und im Abgasstrom während des Regenerationsverfahrens praktisch kein Reduktionsmittel, insbesondere kein Wasserstoff, mehr enthalten ist. Insbesondere dann, wenn Wasserstoff als Reduktionsmittel verwendet wird, sollte im Gasstrom, der reich an Schwefeldioxid ist, kein Wasserstoff mehr vorliegen, da nichtumgesetzter Wasserstoff durch aufwendige Trennverfahren aus dem Abgas entfernt werden muß, wenn das Schwefeldioxid der Regenerationsstufe nach bestimmten Verfahren weiter aufbereitet werden soll. Wenn im Abgas hochkonzentriertes oder weitgehend reines Schwefeldioxid (möglicherweise neben einem inerten Trägergas) vorliegt, kann das Abgas der Regenerationsstufe in üblichen Claus-Vorrichtungen weiter verarbeitet werden, was wirtschaftlich außerordentlich attraktiv ist. Wenn jedoch der in der Regenerationsstufe erhaltene, an Schwefeldioxid reiche Gasstrom viel Wasserstoff enthält, muß eine kryogene Trennung von SO₂ und Wasserstoff durchgeführt werden, was sehr teuer ist, oder man kann das Gasgemisch über einen Comox-Katalysator führen, wobei aus beiden Komponenten Schwefelwasserstoff gebildet wird. Dies kann wirtschaftlich unattraktiv sein, weil große Mengen an teurem Wasserstoff verbraucht werden.

Die unter Ziffer 5 erwähnte erforderliche Wärmebeständigkeit (Thermostabilität) ist insbesondere deshalb wichtig, weil das Verfahren stark exotherm ist. Es treten deshalb zahlreiche Probleme auf, wenn der Akzeptor während der Verwendung mechanisch zerstört wird, weil er thermisch nicht ausreichend stabil ist.

Die auftretenden Reaktionen bei der Absorption/Regenerierung sind folgende:



Das Gas muß daher in der Absorptionsstufe eine ausreichende Sauerstoffkonzentration aufweisen. Rauchgase enthalten in der Regel eine dafür ausreichende Menge.

Es sind Verfahren bekannt, mit denen versucht würde, diese Aufgabenstellung zu lösen durch Verwendung einer Absorptionsmasse als Akzeptor, die Kupfer auf einem wärmebeständigen Träger enthält. In der US-A-3957952 ist die Verwendung eines Kupfer-Akzeptors mit einer gegenüber dem damaligen Stand der Technik verbesserten Absorptionskapazität beschrieben. Der Träger enthält mindestens 30 Gew.-% Aluminiumoxid, das bei einer Temperatur über 780°C calciniert und mit einer Lösung, die Kationen von einem oder mehreren der Metalle Aluminium, Magnesium, Titan und Zirkonium enthält, entweder vor oder gleichzeitig mit der Imprägnierung mit einer Kupferkationen enthaltenden Lösung imprägniert wird. Das Aluminium, Magnesium, Titan und Zirkonium muß in einem Atomverhältnis im Bereich von 1:0,5 bis 1:5 des in der Lösung vorhandenen Kupfers vorliegen. Der Träger wird mit einer Lösung imprägniert, die ein oder mehr Alkalimetalle enthält, wobei diese Imprägnierung gleichzeitig oder nach der Imprägnierung mit der Lösung, die Aluminium, Magnesium, Titan und Zirkonium enthält, erfolgen kann. Dadurch enthält der Akzeptor Alkalimetalle auf dem Träger in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Akzeptors. Dieser Akzeptor hat mehrere Nachteile: Ein wesentlicher Nachteil liegt darin, daß er eine sehr allmählich ansteigende Durchbruchskurve aufweist. Dieser Nachteil ist umso ausgeprägter, je öfter der Akzeptor regeneriert wurde. Obgleich die angegebene Kapazität verhältnismäßig hoch ist, ist es dennoch schwierig, diese Kapazität technisch wirksam auszunutzen, weil eine allmählich ansteigende Durchbruchskurve die Verwendung von großen Reaktoren mit einer großen Menge Akzeptor erfordert. Dies ist natürlich unwirtschaftlich. Außerdem führt dies zu einem hohen Wasserstoffverbrauch bei der Regenerierung, weil die Absorption aufgrund der allmählich ansteigenden Durchbruchskurve schon abgebrochen werden muß, wenn noch eine verhältnismäßig große Menge Kupferoxid im Akzeptor vorliegt. Bei der Regenerierung wird dann auch dieses Kupferoxid zu metallischem Kupfer reduziert und es wird eine entsprechend große Menge Wasserstoff nutzlos verbraucht.

Ein anderer Nachteil liegt in der geringen Kupferbeladung. Es wird von einer maximalen Beladung mit 15 Gew.-% Kupfer gesprochen. Ein weiterer Nachteil ist ferner das verhältnismäßig kleine Temperatur-„Fenster“ für die Durchführung des Verfahrens. Dieses soll nur bei 350 bis 475°C durchführbar sein.

Eine andere Akzeptormasse ist in der US-A-4001376 beschrieben. Sie enthält auch Kupfer oder Kupferoxid als aktives Material, während Aluminiumoxid (vorzugsweise γ -Aluminiumoxid) als Basis-Trägermaterial sowie ein zusätzliches wärmebeständiges Material, vorzugsweise Titanoxid oder Zirkoniumoxid, in einer Menge von etwa 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Aluminiumoxids, verwendet wird. Auch diese Akzeptormasse wird dadurch hergestellt, daß der Träger mit einer Kupfernitratlösung imprägniert, getrocknet und dann calciniert wird. Dabei wird eine sehr geringe Beladung mit Kupfer erzielt, die noch niedriger ist als gemäß US-A-3957952. Außerdem ist da spezifische Absorptionsvermögen (Mol SO_2 pro Atom Kupfer) gering. Nach der Tabelle VII in Spalte 14 der US-A-4001376 wird nur eine Kupfer-Ausnutzung von maximal 26% erzielt. In der US-A-4039478 der gleichen Erfinder ist eine ähnliche Akzeptormasse beschrieben, die ebenfalls ein verhältnismäßig geringes Absorptionsvermögen (unter 26%) aufweist.

Wie vorstehend bereits erläutert, ist jedoch ein hohes Absorptionsvermögen bei gleichzeitig steilem Anstieg der Durchbruchskurve für Schwefeldioxid wesentlich für eine wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens. Wenn diese Forderungen erfüllt sind, genügen kleinere Reaktoren mit entsprechend niedrigeren Investitionskosten und geringeren Mengen an Akzeptor. Außerdem sind die Regenerierungskosten niedriger. Wenn der Kupfer-Akzeptor mit Wasserstoff regeneriert wird, wird das gebildete Kupfersulfat wieder zu metallischem Kupfer reduziert. Dabei wird aber auch noch vorhandenes Kupferoxid zu metallischem Kupfer reduziert. Bei der Regenerierung werden also nicht nur das gebildete Kupfersulfat, sondern auch das nichtumgewandelte Kupferoxid des Akzeptors zu metallischem Kupfer reduziert. Dabei wird unnötig viel Wasserstoff verbraucht. Um dann die Kupfer-Akzeptormasse für die Absorption wiederverwendbar zu machen, muß das Kupfermetall zunächst in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zu Kupferoxid rückoxidiert werden. Dies braucht nicht in einer getrennten Stufe zu erfolgen, wenn das Gas, aus dem das Schwefeldioxid entfernt werden soll, eine ausreichende Menge Sauerstoff enthält. In diesem Falle ist es nicht erforderlich, die Masse nach der Regenerierung in einer besonderen Rückoxidationsstufe unter Bildung von Kupferoxid zu oxidieren, vielmehr oxidiert der in dem zu behandelnden Gas enthaltene Sauerstoff in der Absorptionsstufe das Kupfer zu Kupferoxid, das dann mit dem Schwefeldioxid unter Bildung von Kupfersulfat wieder reagiert. Nach der Regenerierung genügt es demnach, wenn unmittelbar danach die regenerierte Masse zur Entfernung von Schwefeldioxid nach dem Verfahren der Erfindung eingesetzt wird, wobei ggf. zwischendurch ein Spülen des Reaktors mit einem Inertgas erfolgen kann.

Die Bedingungen für diese Verfahrensstufen müssen so gewählt werden, daß die ursprüngliche mechanische Struktur der Masse nicht zerstört wird. Die Kupferteilchen dürfen nicht zusammenbacken oder unter Bildung von sehr großen Metallteilchen sintern. Die Reduktion und die Rückoxidation können in diesem Sinne Probleme mit sich bringen, weil sie exotherm sind. Wenn nur ein Teil des Kupferoxids bei der Absorption in Kupfersulfat überführt wird, muß das verbleibende Kupferoxid, wie erwähnt, bei der Regenerierung zu Kupfer reduziert und dann wieder zu Kupferoxid rückoxidiert werden. Dies bringt natürlich einen unerwünscht hohen Verbrauch an Reduktionsmittel mit sich, der unwirtschaftlich ist. Die Unwirtschaftlichkeit dieses Verfahrens wird besonders deutlich beim Betrachten der nachfolgenden Tabelle 1, in der die theoretischen Mindestmengen an erforderlichem Wasserstoffverbrauch angegeben sind für einige Molverhältnisse von Schwefel zu Kupfer sowie für den optimalen Fall, daß das gesamte Kupferoxid bei der Absorption von Schwefelwasserstoff in Kupfersulfat überführt wird.

Tabelle 1

Wasserstoff-Verbrauch bei der Regenerierung von beladenen Kupfer-Akzeptoren als Funktion der SO_2/CuO -Molverhältnisse am Ende der Absorptionsstufe

SO_2/CuO -Molverhältnis	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
relativer Wasserstoffverbrauch	3,00	1,75	1,34	1,13	1,00

Diese Zahlen zeigen besonders deutlich, daß ein großes Bedürfnis für eine Akzeptor-Masse besteht, die eine hohe Kapazität für die Absorption von SO_2 hat und auch nach zahlreichen Absorptions-Regenerations-Cyclen nicht zerstört wird, d. h. nach vielen hundert Cyclen noch wirksam arbeitet. Absorptionsmassen auf Basis von Kupferoxid als aktivem Material, die diese Anforderungen auch nur annähernd erfüllen, sind bisher nicht bekannt.

Nach den bekannten Verfahren ist es nicht möglich, bei der Regenerierung einen im wesentlichen „reinen“ Schwefeloxid-Strom zu erhalten.

Die vorstehend beschriebenen und bisher bei der Entschwefelung von Gasen angewendeten bekannten Regenerierungsverfahren mit Kupfer-Akzeptoren liefern Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Kupfersulfid nach den folgenden Reaktionen:

- 1) $\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{CuSO}_4 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
- 4) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{S}$

Die Reduktion von Kupfersulfat über Kupfersulfide erfordert weit mehr Wasserstoff pro Kupferatom als die direkte Reduktion nach Reaktion 1. Die Reaktionen 2, 3 und 4 sind daher höchst unerwünscht. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß während der Regenerierung nur eine direkte Reduktion auftritt (Flue Gas Desulfurization Pilot Study, Phase I Survey of Major Installations, Appendix 95-L Copper Oxide Flue Gas Desulfurization Process, NTIS, 1979).

Die Bildung von Schwefelwasserstoff ist extrem nachteilig, weil zur Entfernung dieser hochtoxischen Verbindung zur Erzielung von reinem Schwefeldioxid eine zusätzliche und schwierige Reinigungsstufe erforderlich ist. Dies wirkt sich offensichtlich negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens aus. Es ist daher ein außerordentlich überraschender und vorteilhafter Effekt des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß bei der Regenerierung sehr reines konzentriertes SO_2 erhalten wird.

In der EP-A-71 983 ist ein Regenerationsverfahren zur Entfernung von Schwefelverbindungen, insbesondere die Entfernung von H_2S aus reduzierenden Gasen beschrieben. Darin findet sich jedoch kein Beispiel für die Entfernung von Schwefeldioxid. Bei diesem Verfahren werden Absorptionsmassen verwendet, die sehr kleine Metalloxydteilchen mit großen spezifischen Oberflächen enthalten.

Bei Berücksichtigung der Wirksamkeit des in dieser Publikation beschriebenen Typs von Akzeptoren und im Hinblick auf die US-Patentschriften 3957 952, 4001 376 und 4039 478 scheint es naheliegend, CuO-Absorptionsmassen mit sehr großen spezifischen Oberflächen zur Entfernung von SO_2 aus Gasen zu verwenden. Dieses Naheliegen ist jedoch nur scheinbar. In der EP-A-71 983 ist ein Versuch beschrieben, bei dem ein CuO-Akzeptor mit nur sehr kleinen CuO-Teilchen zur Entfernung von H_2S verwendet wird. Bei der Regenerierung mit Sauerstoff wird jedoch anstelle von Schwefeldioxid Schwefeltrioxid gebildet. Kupfer, das ein guter Oxidationskatalysator ist, oxidiert Schwefeldioxid sofort zu Schwefeltrioxid. Die Bildung von Schwefeltrioxid ist jedoch sehr unerwünscht, da es sehr korrosiv ist und durch das Absorbens nicht zurückgehalten wird.

Im Hinblick auf das Ergebnis dieses Versuchs wäre zu erwarten gewesen, daß beim Überleiten eines SO_2 enthaltenden Gases über eine CuO-Masse, die sehr kleine CuO-Teilchen enthält, das SO_2 in SO_3 überführt würde, insbesondere in oxidierenden Gasen. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete CuO-Absorptionsmasse katalysiert diese Oxidation jedoch nicht, sondern entfernt auf sehr wirksame Weise SO_2 unter Bildung von CuSO_4 , was außerordentlich überraschend ist. Ein weiterer Unterschied zwischen dem erfindungsgemäßen Verfahren und dem in EP-A-71 983 beschriebenen Verfahren besteht darin, daß gemäß EP-A-71 983 die Regenerierung mit oxidierenden Gasen durchgeführt wird, während erfindungsgemäß die Regenerierung mit reduzierenden Gasen durchgeführt wird, wie nachstehend näher erläutert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, bei dem der Akzeptor mit Kupfer in einer solchen Menge beladen ist, daß das Gewicht des Kupfers mehr als 8 Gew.-% beträgt, berechnet als metallisches Kupfer und bezogen auf das Gesamtgewicht des Akzeptors, und daß das Kupfer auf dem wärmebeständigen Träger in so feiner Verteilung vorliegt, daß es in reduzierter Form auf dem Träger vorliegend eine spezifische Oberflächengröße von mehr als 50 m^2 pro Gramm des auf dem Träger befindlichen metallischen Kupfers aufweist.

Das wesentliche Merkmal des erfindungsgemäß verwendeten Akzeptors liegt also darin, daß das auf dem wärmebeständigen Träger befindliche Kupfer eine außerordentlich große spezifische Oberfläche aufweist. Darunter ist im Sinne der Erfindung die der Gasphase zugängliche Oberfläche zu verstehen. Die spezifische Oberflächengröße wird gemessen, wenn das Kupfer in reduzierter Form als metallisches Kupfer vorliegt. Um einwandfreie Meßwerte zu erhalten, muß das Kupfer praktisch vollständig in reduzierter Form als metallisches Kupfer vorliegen. Eine möglichst weitgehende und praktisch vollständige Reduktion und die Messung der spezifischen Oberflächengröße der reduzierten Akzeptormasse können beispielsweise unter Anwendung des nachstehend beschriebenen Verfahrens durchgeführt werden: zur Durchführung der Reduktion wird über den Akzeptor ein Gasgemisch aus 10% Wasserstoff und 90% Stickstoff geleitet, während der Akzeptor mit einer Geschwindigkeit von 25°C pro Stunde auf 400°C erhitzt wird. Bei dieser Temperatur wird noch mindestens weitere 5 Stunden lang das Gasgemisch aus Wasserstoff und Stickstoff über den Akzeptor geleitet. Dann wird der Akzeptor abgekühlt und mit Stickstoff gespült. Der Akzeptor ist damit für die Bestimmung der spezifischen Kupferoberflächengröße vorbehandelt.

Zur Bestimmung der spezifischen Kupferoberflächengröße des reduzierten Katalysators, die der Gasphase zugänglich ist, wird das folgende, zuerst von Scholten und Konvalinka (Trans. Farad. Soc. **65**, 2465 [1969]) beschriebene nachstehende Verfahren durchgeführt. Das Verfahren basiert auf der dissoziativen Chemisorption von Distickstoffmonoxid nach der Gleichung $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{O}(\text{ads.}) + \text{N}_2$. Die obengenannten Autoren haben gefunden, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit von Distickstoffmonoxid nach der Adsorption von etwa einem Sauerstoffatom auf zwei Kupferatome an der Oberfläche stark abnimmt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit kann wie folgt gemessen werden: eine Probe des reduzierten Katalysators wird in einer Hochvakuumapparatur evakuiert. Nach der Evakuierung wird eine geringe Dosis N_2O zu der Probe zugegeben, die bei 90°C gehalten wird. Nach einer bestimmten (genau bekannten) Zeit nach der Zugabe des N_2O wird der Druck in der Probenkammer, die ein bekanntes Volumen aufweist, gemessen. Aus dem beobachteten Druckabfall kann die Menge an nichtdissoziativ adsorbiertem Distickstoffmonoxid errechnet werden. Gleichzeitig wird das verbleibende gasförmige N_2O in einer bei 77 K gehaltenen Kältefalle kondensiert. Aus dem so erhaltenen Druck, der auf die Anwesenheit von molekularem Stickstoff zurückzuführen ist, kann die Menge an dissoziativ chemisorbiertem Distickstoffmonoxid bestimmt werden. Da außerdem die Sorptionszeit genau bekannt ist, kann die Geschwindigkeit der dissoziativen Chemisorption leicht errechnet werden. Anschließend wird eine neue Dosis N_2O zu der Probe zugegeben und das vorstehend beschriebene Verfahren wird wiederholt.

Nach einer Anzahl von Dosen nimmt die Geschwindigkeit der Chemisorption stark ab. Aus der integralen Menge an N_2O , die dann aufgenommen worden ist, und aus der Annahme, daß jedes adsorbierte Sauerstoffatom zwei Kupferatomen an der Oberfläche entspricht, kann die insgesamt verfügbare Kupferoberflächengröße in der Probe errechnet werden. Es wird angenommen, daß die mittlere Kupferoberflächendichte (der reziproke Wert der spezifischen Oberflächengröße in m^2 pro Atom) $14,6 \times 10^{18}$ Atome/ m^2 beträgt.

Diese Verfahren sind unter anderem auch beschrieben in der Dissertation von Johannes van der Meijden, Universität Utrecht, Holland (1981). In dieser Dissertation sind auch Verfahren zur Herstellung von mit Kupfer bzw. Kupferoxid beladenen wärmebeständigen Trägern beschrieben, wie sie erfindungsgemäß verwendet werden können.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, einen Akzeptor zu verwenden, dessen Kupfer eine spezifische Oberflächengröße von mehr als $60 m^2$ pro Gramm, insbesondere von mehr als $80 m^2$ pro Gramm des in dem Akzeptor vorhandenen metallischen Kupfers aufweist.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die spezifische Oberflächengröße mehr als $90 m^2$ pro Gramm Kupfer beträgt. Die obere Grenze für die spezifische Oberflächengröße ist nicht besonders kritisch, denn sie hängt im wesentlichen davon ab, welche Obergrenze überhaupt bei der Herstellung des Akzeptors erzielt werden kann.

Die Ursache für eine große spezifische Oberfläche liegt naturgemäß darin, daß das Kupfer in außerordentlich feinen Teilchen vorliegt. Diese feinen Teilchen müssen notwendigerweise auf dem Träger vorliegen, um eine große Kupferoberfläche gemäß der vorliegenden Erfindung zu erhalten. Aufgrund der überraschenden Ergebnisse, die mit derartigen Kupfer-Akzeptoren erzielt werden können, scheint es, daß gegenüber dem weiter oben erörterten Stand der Technik die extrem feine Verteilung des Kupfers auf dem wärmebeständigen Träger die Ursache für die ausgezeichneten Eigenschaften in dem erfindungsgemäßen Verfahren sind, d. h. daß dieser feinteilige Zustand des Kupfers in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Entfernung des Schwefeldioxids und die Regenerierung und Wiederverwendung des Akzeptors in so vorteilhafter Weise ermöglicht.

Als wärmebeständige oder feuerfeste, inerte Träger können viele Verbindungen erfindungsgemäß eingesetzt werden, die eine große spezifische Oberfläche besitzen und gemäß Stand der Technik zur Herstellung von Katalysatoren oder Akzeptoren zum Absorbieren von Schwefeldioxid eingesetzt werden. Insbesondere ist Siliciumdioxid als Träger bevorzugt. Es braucht nicht einer speziellen zusätzlichen Behandlung unterworfen zu sein, wie beispielsweise in den obengenannten US-A-3957952 und 4001376 beschrieben.

Geeignete wärmebeständige Trägerstoffe sind im Handel in großer Zahl erhältlich und werden in großen Mengen und in großer Vielzahl für die Herstellung vieler verschiedener Arten von Katalysatoren hergestellt. Besonders geeignet sind die unter dem eingetragenen Warenzeichen AEROSIL im Handel erhältlichen Siliciumdioxide mit spezifischen Oberflächengrößen von mindestens $200 m^2/g$, besonders bevorzugt mindestens $380 m^2/g$.

Die erfindungsgemäß verwendeten Akzeptoren können außerordentlich große Mengen an Kupfer als aktive Komponente enthalten. Zweckmäßig wird der erfindungsgemäß verwendete Akzeptor mit Kupfer in einer Menge beladen, die mehr als 10 Gew.-% Kupfer, berechnet als metallisches Kupfer und bezogen auf das Gesamtgewicht des Akzeptors, entspricht. Die Kupfermenge liegt vorteilhaft über 10 Gew.-%, insbesondere über 16 Gew.-% und am meisten bevorzugt über 25 Gew.-%. Diese hohe Kupferbeladung führt naturgemäß zu Akzeptoren, die eine außerordentlich hohe Kapazität, bezogen auf das Gesamtgewicht des Akzeptors, aufweisen.

Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Akzeptoren sind im einzelnen in der obengenannten Dissertation von van der Meijden (Seite 60) beschrieben. Allgemein kan gesagt werden, daß erfindungsgemäß ein Akzeptor verwendet wird, der erhalten wurde durch Ausfällen von Kupferverbindungen bei einem pH-Wert von 3,5 bis 6 aus einer verdünnten Lösung, die Kupferionen und den schwerschmelzbaren oxidischen Träger, suspendiert in feinteiliger Form enthält, durch Umsetzung der Lösung mit Hydroxylionen unter Erhitzen und starkem Rühren über einen verhältnismäßig langen Zeitraum, wobei der beladene Träger von der Lösung getrennt, getrocknet, calciniert und reduziert wird. Die in der verdünnten Lösung vorhandenen Kupferionen stammen aus löslichen Kupfersalzen, wie Kupfernitrat, Kupferperchlorat und dgl. Die Temperatur, auf welche die Suspension zur Ausfällung erhitzt wird, hängt von dem angewendeten speziellen Ausfällungsverfahren ab.

Wenn die Ausfällung durch Zersetzung von Harnstoff oder durch die dabei gebildeten Hydroxylionen bewirkt wird, liegt die Temperatur in dem Bereich von etwa 80 bis $100^\circ C$ und in der Praxis bei etwa $90^\circ C$. Wenn andere Ausfällungsverfahren angewendet werden, bei denen es nicht erforderlich ist, die Temperaturen für die Zersetzung der Verbindungen anzugeben, die Hydroxylionen liefern, können die Ausfällungstemperaturen niedriger sein. Intensives Rühren ist wesentlich, so daß die auf dem Träger ausgefällten Teilchen von Kupferverbindungen so feinteilig wie möglich sind. Das beladene Siliciumdioxid wird auf konventionelle Weise, beispielsweise durch Filtrieren, von der Lösung getrennt und in trockenem Zustand bei einer Temperatur von mindestens etwa $350^\circ C$, vorzugsweise von mindestens etwa $400^\circ C$, calciniert. Die Obergrenze ist dadurch bestimmt, daß der Akzeptor nicht deaktiviert werden sollte, und sie liegt in der Praxis bei etwa $700^\circ C$, vorzugsweise bei etwa $600^\circ C$. Die Dauer des Calcinierens beträgt zweckmäßig 2 bis 10 Stunden, vorzugsweise 5 bis 6 Stunden.

Danach folgt eine relativ direkte Reduktion unter Verwendung eines Wasserstoff enthaltenden Gases. Bei der Durchführung dieses Verfahrens sind keine speziellen Sicherheitsmaßnahmen erforderlich. Die Temperatur sollte mindestens $200^\circ C$ und vorzugsweise mindestens $300^\circ C$ für eine schnelle Reduktion betragen. Die Obergrenze ist wiederum dadurch bestimmt, daß der Akzeptor durch die Anwendung übermäßig hoher Temperaturen nicht inaktiviert werden sollte. Die Obergrenze für die Reduktion liegt in der Praxis bei etwa $600^\circ C$ vorzugsweise bei etwa $550^\circ C$, und am meisten bevorzugt bei etwa $500^\circ C$. Die Reduktion kann innerhalb eines verhältnismäßig kurzen Zeitraumes durchgeführt werden.

Dann wird der Kupferakzeptor, vorzugsweise an der Luft, rückoxidiert, bevor er eingesetzt wird (eine Rückoxidation ist nicht immer erforderlich, wie oben erläutert). Der erfindungsgemäß verwendete Akzeptor kann auch nach einem Verfahren hergestellt werden, das eine Abwandlung des Verfahrens zur Herstellung eines Katalysators darstellt, wie es in DE-C-1767202 und DE-A-3131255 beschrieben ist. Anstelle der in den Beispielen dieser Patentschriften eingesetzten Metallsalze, welche die aktive Komponente der dort beschriebenen Katalysatoren bilden, müssen im vorliegenden Falle Kupferlösungen, insbesondere Kupfernitratlösungen, eingesetzt werden.

Die Entfernung von Schwefeldioxid aus Gasen kann bei Temperaturen von 200 bis $600^\circ C$, vorzugsweise über $350^\circ C$, durchgeführt werden. Die optimalen Temperaturen können vom Fachmann ermittelt werden.

Der Schwefeldioxid-Gehalt der Gase, aus denen das Schwefeldioxid entfernt werden soll, kann innerhalb breiter Grenzen variieren. So kann beispielsweise Schwefeldioxid aus Gasen, die nur 10 ppm bis 1% Schwefeldioxid enthalten, ebenso wirksam entfernt werden wie aus Gasen, die Schwefeldioxid in Mengen von bis zu 10% und sogar bis zu 20% enthalten.

Wenn die bei irgendeinem technischen Prozeß gebildeten Gase, aus denen Schwefeldioxid entfernt werden muß, nicht genügend Sauerstoff enthalten, um das Kupferoxid des Akzeptors in Kupfersulfat zu überführen, muß eine entsprechende Menge Sauerstoff oder irgendeines anderen Oxidationsmittels, das Sauerstoff liefert, zugefügt werden.

Wie den Beispielen entnommen werden kann, kann der Akzeptor in dem erfindungsgemäßen Verfahren extrem hoch mit Schwefeldioxid beladen, werden und der Schwefeldioxid-Gehalt in dem Abgas bleibt extrem niedrig, bis der Akzeptor fast vollständig beladen ist, nämlich unter 1 ppm, fast unter der Nachweisgrenze. Dies ist ein Grad der Entfernung von Schwefeldioxid aus es enthaltenden Gasen, der bisher nicht für möglich gehalten wurde. Es ist außerordentlich überraschend, daß ein derart extrem vorteilhafter Effekt erfindungsgemäß erzielt werden kann.

Die Regenerierung des beladenen Akzeptors wird auf bekannte Weise durchgeführt (vgl. unter anderem die obengenannten Patentschriften). Der Akzeptor, der nach der Absorptionsstufe Kupfer hauptsächlich in Form von Kupfersulfat enthält, wird zuerst mit einem inerten Gas, wie z. B. Stickstoff, gespült und dann mit einem reduzierenden Gas, wie z. B. einem Wasserstoff enthaltenden Gas oder sogar reinem Wasserstoff, reduziert. Die Temperatur während der Regenerierung kann in dem Bereich von 100 bis 500°C, vorzugsweise oberhalb 200°C, besonders bevorzugt oberhalb 250°C, liegen. Der erfindungsgemäße Akzeptor ist gegenüber starken Temperaturschwankungen sehr unempfindlich, d. h. er kann sowohl bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen als auch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen mit Schwefeldioxid beladen und wieder reduziert werden. Da zur Regenerierung oder Reduktion praktisch reiner Wasserstoff verwendet werden kann und der Wasserstoff nahezu vollständig mit dem beladenen Akzeptor reagiert unter Bildung von praktisch reinem Schwefeldioxid, führt die Regenerierung zu einem Strom aus fast reinem Schwefeldioxid, das nur mit einem inerten Trägergas gemischt ist, wenn ein solches Trägergas verwendet wird. Dieser Schwefeldioxid-Strom ist außerordentlich vorteilhaft für den Einsatz für verschiedene bekannte Anwendungszwecke.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

In den Herstellungsbeispielen wird der erfindungsgemäß verwendete Akzeptor nach Verfahren hergestellt, wie sie in DE-C-1767202 und DE-A-3131255 beschrieben sind. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß der Akzeptor auch nach anderen bekannten Verfahren hergestellt werden kann wie die kombinierte Ausfällung von Träger und aktivem Metall und die Hydrolyse von KCNO.

Das Molverhältnis von absorbiertem Schwefel zu Kupfer des Katalysators sollte während der Absorption 0,9, vorzugsweise 0,8 und insbesondere 0,7 nicht übersteigen, weil während der Absorption Kupfersulfat gebildet wird, das einen sehr niedrigen Schmelzpunkt hat. Wenn die Kupfersulfatmenge zu hoch ist, kann ein Sintern auftreten, was zu einem verminderten Leistungsvermögen des Katalysators in weiteren Cyclen führt.

Herstellungsbeispiel 1

57,3g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden in 1,4l entionisiertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wird durch Zugabe von einigen Tropfen Salpetersäure auf 2 eingestellt. In 1,5l entionisiertem Wasser werden 106g feinteiliges Siliciumdioxid (Aerosil 200V, eingetragenes Warenzeichen) suspendiert und der pH-Wert dieser Suspension wird nach dem gleichen Verfahren auf 2 eingestellt. In 0,7l entionisiertem Wasser werden 40g Harnstoff gelöst und der pH-Wert dieser Lösung wird in entsprechender Weise auf 2 eingestellt.

Die Siliciumdioxid-Suspension, die Harnstofflösung und die Kupfernitratlösung werden nacheinander in ein Gefäß mit einem Volumen von 4,8l eingeführt, das vorher auf 90°C erhitzt worden ist. Dann wird entionisiertes Wasser bis zu einem Gesamtvolumen von 4,5l zugegeben. Die Suspension wird ständig und lebhaft gerührt. Wenn die Ausfällung beendet ist, wird der beladene Träger von der Suspension getrennt, gewaschen, 24h lang bei 120°C getrocknet und dann zerkleinert. 1g des Akzeptors, der zu etwa 0,8mm großen Teilchen zerkleinert worden ist, wird in einer Stickstoffatmosphäre zuerst 2h lang bei einer auf 450°C ansteigenden Temperatur und dann 2h lang bei 450°C calciniert.

Dann wird der Akzeptor auf eine Temperatur unter 100°C abgekühlt und durch Darüberleiten einer Mischung aus 10% Wasserstoff, Rest Stickstoff zuerst 2h lang bei einer auf 450°C steigenden Temperatur und dann 1h lang bei 450°C reduziert. Der resultierende Akzeptor enthält etwa 10 Gew.-% metallisches Kupfer, bezogen auf das Gesamtgewicht der Akzeptors. Die spezifische Oberflächengröße des Kupfers, die der Gasphase zugänglich ist, beträgt etwa 85m² pro Gramm metallisches Kupfer (die Messung wurde unter Anwendung des vorstehend beschriebenen Verfahrens durchgeführt). Nach der Reduktion wird der Akzeptor rückoxidiert, indem man einen Strom eines Gases, das Sauerstoff enthält, darüberleitet, so daß er für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden kann.

Herstellungsbeispiel 2

16,3g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden in 0,5l entionisiertem Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wird durch Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure auf 2 eingestellt. 10g feinteiliges Siliciumdioxid (Aerosil) werden in 0,5l entionisiertem Wasser suspendiert und der pH-Wert der Suspension wird in entsprechender Weise auf 2 eingestellt.

Dann wird ein Gefäß mit einem Volumen von 1,5l für die Ausfällung auf 90°C erhitzt. Die Siliciumdioxidsuspension wird eingeführt und dann werden 300ml einer 20g Harnstoff enthaltenden Harnstofflösung zugegeben. Während der Zersetzung des Harnstoffs wird der pH-Wert bei 5 konstant gehalten durch automatische Kontrollvorrichtungen und Injektion von Salpetersäure. Nachdem der pH-Wert auf 5 eingestellt worden ist, wird unter die Oberfläche der Suspension eine Kupfernitratlösung in einer Rate von 0,4ml pro Minute eingeleitet. Die Suspension wird gleichzeitig stark gerührt. Nach Beendigung der Einleitung wird der beladene Träger von der Lösung getrennt, gewaschen, 24h lang bei 120°C getrocknet und dann pelletisiert. 1g des Akzeptors werden zu Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 0,8mm zerkleinert und calciniert und wie im Herstellungsbeispiel 1 beschrieben reduziert.

Der Akzeptor enthält 30 Gew.-% metallisches Kupfer, bezogen auf das Gesamtgewicht des Akzeptors. Die spezifische Oberflächengröße beträgt 91,0m²/g Kupfer.

Beispiel 1

In diesem Versuch wurde das Verhalten der Kupferoxidmasse in einem regenerativen Verfahren zur Abtrennung von Schwefeldioxid von einem Gasstrom untersucht.

Der verwendete Akzeptor wurde wie im Herstellungsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. 15 g der Absorptionsmasse mit einem Volumen von etwa 30 ml wurden in einen rohrförmigen Quarzreaktor mit einem Innendurchmesser von 3,0 cm eingeführt. Die Kupferbeladung belief sich auf 10,0 Gew.-% des Gesamtgewichts des Katalysators.

Das Absorbens wurde mit einer 10% (bezogen auf das Volumen) Sauerstoff-in-Stickstoff-Gasmischung bei einer allmählich auf bis 500°C erhöhten Temperatur vorbehandelt.

Nach dieser Vorbehandlung wurde das Absorbens auf 400°C abgekühlt.

Eine Gasmischung, bestehend aus 443 ppm Schwefeldioxid, 10498 ppm Sauerstoff, Rest Stickstoff, wurde über die Absorptionsmasse geleitet.

Über einen bestimmten Zeitraum wurde Schwefeldioxid quantitativ adsorbiert. Während dieses Zeitraums betrug die Schwefeldioxid-Konzentration in dem den Absorptionsreaktor verlassenden Gas weniger als 1 ppm.

Nach 234 Minuten traten die ersten Anzeichen eines Durchbruchs auf. In diesem Augenblick betrug das Molverhältnis Schwefeldioxid zu Kupfer 0,65.

Als der Schwefeldioxid-Gehalt in dem den Adsorptionsreaktor verlassenden Gas auf 100 ppm gestiegen war, war die integrale Aufnahme an Schwefeldioxid auf 0,75 Mol pro Mol Kupfer in der Absorptionsmasse gestiegen.

Bei dem 200 ppm SO₂-Durchbruch betrug dieses Verhältnis 0,82.

Nach dem vollständigen Durchbruch wurde die Absorptionsmasse bei 400°C mit einem 1182 ppm Wasserstoff-in-Stickstoff-Strom regeneriert. Während des Reduktionsprozesses wurde praktisch kein Wasserstoff in dem den Reaktor verlassenden Gas gefunden.

Der Wasserstoffdurchbruch trat mit einem sehr steilen Anstieg der Wasserstoffkonzentration bei gleichzeitigem Abfall der Schwefeldioxid-Konzentration auf.

Nach dem Wasserstoffdurchbruch wurde kein Schwefeldioxid in dem den Reaktor verlassenden Gas gefunden.

Beispiel 2

In diesem Versuch wurde das Verhalten der Kupferoxidmasse in einem regenerativen Verfahren zur Abtrennung von Schwefeldioxid von einem Gasstrom untersucht.

Die verwendete Masse wurde nach dem Herstellungsbeispiel 2 hergestellt. In einen rohrförmigen Quarzreaktor mit einem Innendurchmesser von 3,0 cm wurden 15 g der Absorptionsmasse mit einem Volumen von etwa 30 ml eingeführt. Die Kupferbeladung belief sich auf 30 Gew.-% des Gesamtgewichts des Katalysators.

Das Absorbens wurde bei einer Temperatur, die allmählich auf 500°C erhöht wurde, mit einer 10% (bezogen auf das Volumen) Sauerstoff-in-Stickstoff-Gasmischung vorbehandelt.

Nach dieser Vorbehandlung wurde das Absorbens auf 400°C abgekühlt.

Eine Gasmischung, bestehend aus 443 ppm Schwefeldioxid, 10498 ppm Sauerstoff, Rest Stickstoff, wurde über die Absorptionsmasse geleitet.

Das Schwefeldioxid wurde über einen bestimmten Zeitraum quantitativ adsorbiert. Während dieses Zeitraums lag die Schwefeldioxid-Konzentration in dem den Absorptionsreaktor verlassenden Gas unter 1 ppm.

Beim ersten Anzeichen eines Durchbruchs betrug das Molverhältnis Schwefeldioxid zu Kupfer 0,45.

Nach dem vollständigen Durchbruch wurde die Absorptionsmasse bei 400°C mit einem 1182 ppm Wasserstoff-in-Stickstoff-Strom regeneriert. Während des Reduktionsprozesses wurde in dem den Reaktor verlassenden Gas praktisch kein Wasserstoff festgestellt.

Der Wasserstoff-Durchbruch trat mit einem sehr steilen Anstieg der Wasserstoffkonzentration bei gleichzeitigem Abfall der Schwefeldioxid-Konzentration auf. Nach dem Wasserstoffdurchbruch wurde in dem den Reaktor verlassenden Gas kein Schwefeldioxid gefunden.

Beispiel 3

In diesem Versuch wurde das Verhalten der Kupferoxidmasse in einem regenerativen Versuch zur Abtrennung von Schwefeldioxid von einem Gasstrom untersucht.

Ein zylindrischer Reaktor aus rostfreiem Stahl mit einem Innendurchmesser von 1,5 cm wurde bis zu einer Höhe von 17 cm mit 30 ml Akzeptor gefüllt. Diese Akzeptormenge enthielt 1,46 g Kupfer. Die Pelletgröße variiert zwischen 1 und 1,4 mm.

Die Absorptionsmasse wurde nach dem Herstellungsbeispiel 1 hergestellt. Die Aktivierung war geringfügig verschieden von dem in dem Herstellungsbeispiel 1 beschriebenen Verfahren.

Nach dem Trocknen bei 120°C und nach der Zerkleinerung wurde die Masse in einer Stickstoffatmosphäre zuerst 1 h lang bei einer auf 400°C steigenden Temperatur und dann 2 h lang bei 400°C calciniert.

Dann wurde der Akzeptor auf 100°C abgekühlt und durch Darüberleiten einer Mischung aus 10 Vol.-% Wasserstoff und 90 Vol.-% Stickstoff zuerst 1 h lang bei einer auf 400°C steigenden Temperatur und dann 12 h lang bei 400°C reduziert. Nach der Reduktion unter Anwendung dieses Verfahrens betrug die spezifische Oberflächengröße des Kupfers, die der Gasphase zugänglich war, etwa 85 m² pro Gramm metallischem Kupfer und der Kupfergehalt betrug etwa 10,2 Gew.-%.

Der reduzierte Akzeptor wurde vor der Verwendung nicht rückoxidiert.

Eine Gasmischung, bestehend aus 1000 ppm Schwefeldioxid, 30000 ppm Sauerstoff, Rest Stickstoff, wurde bei 400°C mit einer Raumgeschwindigkeit von 10⁴ h⁻¹ und einer linearen Gasgeschwindigkeit von 47 cm/s über die Absorptionsmasse geleitet. In der Fig. 1 ist der Schwefeldioxid-Gehalt des den Reaktor verlassenden Gases gegen die Zeit in Form eines Diagramms aufgetragen.

Für eine bestimmte Zeitspanne blieb die Schwefeldioxid-Konzentration unter der Nachweisgrenze.

Das erste Anzeichen eines Durchbruchs trat nach 1,8 h auf. In diesem Augenblick betrug das Molverhältnis Schwefeldioxid zu Kupfer 0,4.

Nachdem der Schwefeldioxid-Gehalt in dem Abstromgas auf 100 ppm gestiegen war, war die integrale Aufnahme an Schwefeldioxid auf 0,48 Mol pro Mol Kupfer in der Absorptionsmasse gestiegen.

Beim 200 ppm-, 400 ppm- und 800 ppm-Schwefeldioxid-Durchbruch betrug dieses Verhältnis 0,52, 0,57 bzw. 0,64.

Nach vollständigem Durchbruch wurde die Absorptionsmasse bei 400°C mit einer Raumgeschwindigkeit von 10^4 h^{-1} und einer linearen Gasgeschwindigkeit von 47 cm/s mit einem 3000 ppm Wasserstoff-in-Stickstoff-Strom regeneriert.

In der Fig. 2 sind sowohl der Schwefeldioxid-Gehalt als auch der Wasserstoffgehalt des Abstromgases in Form eines Diagramms gegen die Zeit aufgetragen.

Während des Reduktionsprozesses wurde in dem den Reaktor verlassenden Gas praktisch kein Wasserstoff gefunden.

Der Wasserstoffdurchbruch trat mit einem sehr steilen Anstieg der Wasserstoffkonzentration bei gleichzeitigem Abfall der Schwefeldioxid-Konzentration fast unmittelbar unterhalb der Nachweisgrenze auf.

Das Abstromgas enthielt kein SO_3 und kein H_2S .

Beim ersten Auftreten von Wasserstoff in dem Abstromgas waren mehr als 99% des in dem Akzeptor enthaltenen Schwefeldioxids zurückgewonnen.

Während der Regenerierung wurde in dem den Reaktor verlassenden Gas kein Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

Die bekannten Regenerierungsverfahren mit Kupfer-Akzeptoren, wie sie vorstehend beschrieben und bisher bei der Entschwefelung von Gasen angewendet worden sind, ergaben Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Kupfersulfid nach den folgenden Reaktionen:

- 1) $\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{CuSO}_4 + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
- 4) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{S}$

Die Reduktion von Kupfersulfat über Kupfersulfide erfordert viel mehr Wasserstoff pro Kupferatom als die direkte Reduktion nach Reaktion 1. Die Reaktionen 2, 3 und 4 sind daher höchst unerwünscht. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß während der Regenerierung nur eine direkte Reduktion auftritt (Flue Gas Desulfurization Pilot Study, Phase I Survey of Major Installations, Appendix 95-L Copper Oxide Flue Gas Desulfurization Process, NTIS, 1979.)

Die Bildung von Schwefelwasserstoff ist extrem nachteilig, weil zur Entfernung dieser hochtoxischen Verbindung zur Herstellung von reinem Schwefeldioxid eine zusätzliche und schwierige Reinigungsstufe erforderlich ist. Dies hat offensichtlich einen negativen Effekt auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Es ist ein außerordentlich überraschender und vorteilhafter Effekt des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß bei der Regenerierung sehr reines konzentriertes SO_2 erhalten wird.

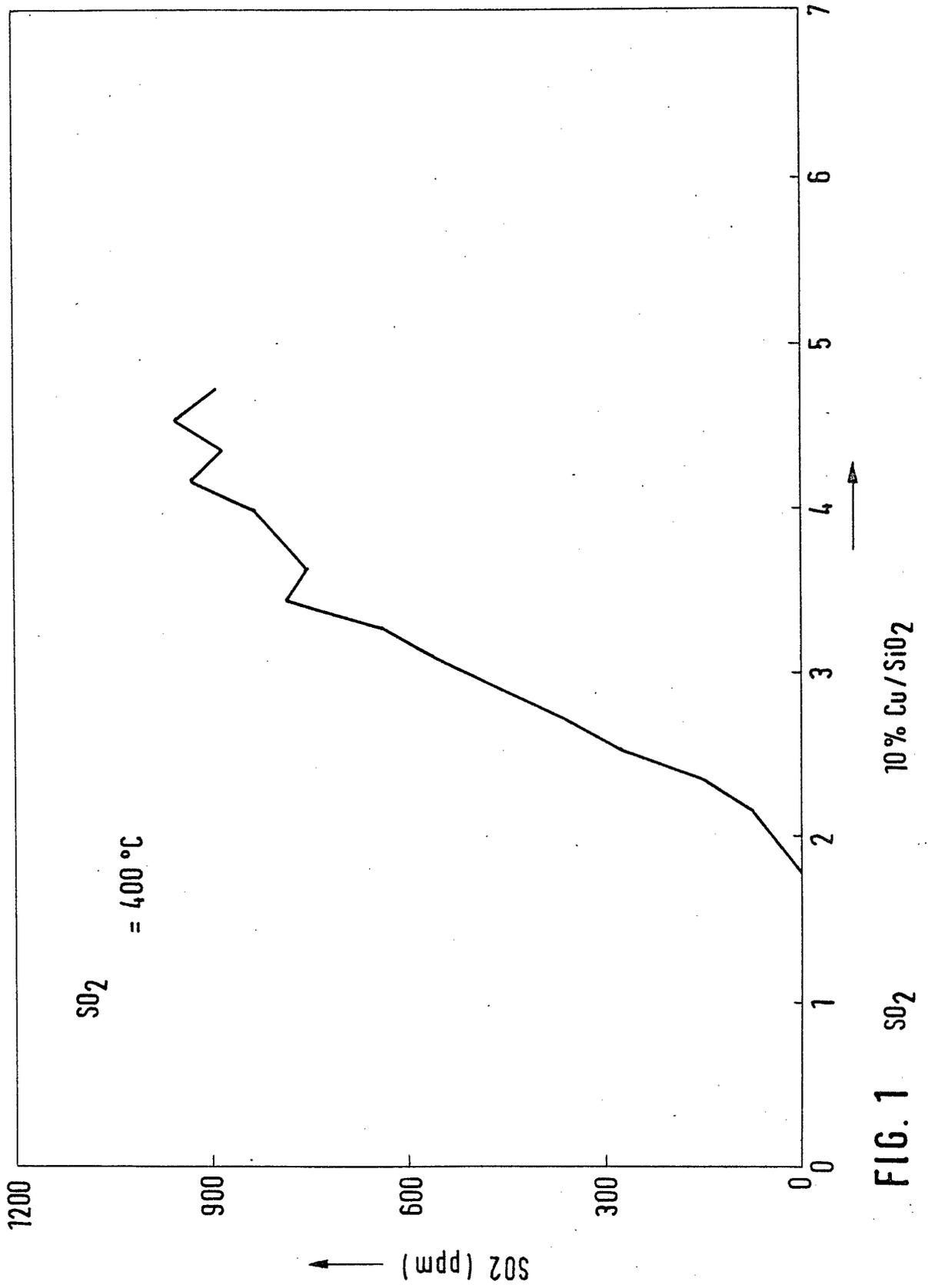


FIG. 1 SO₂

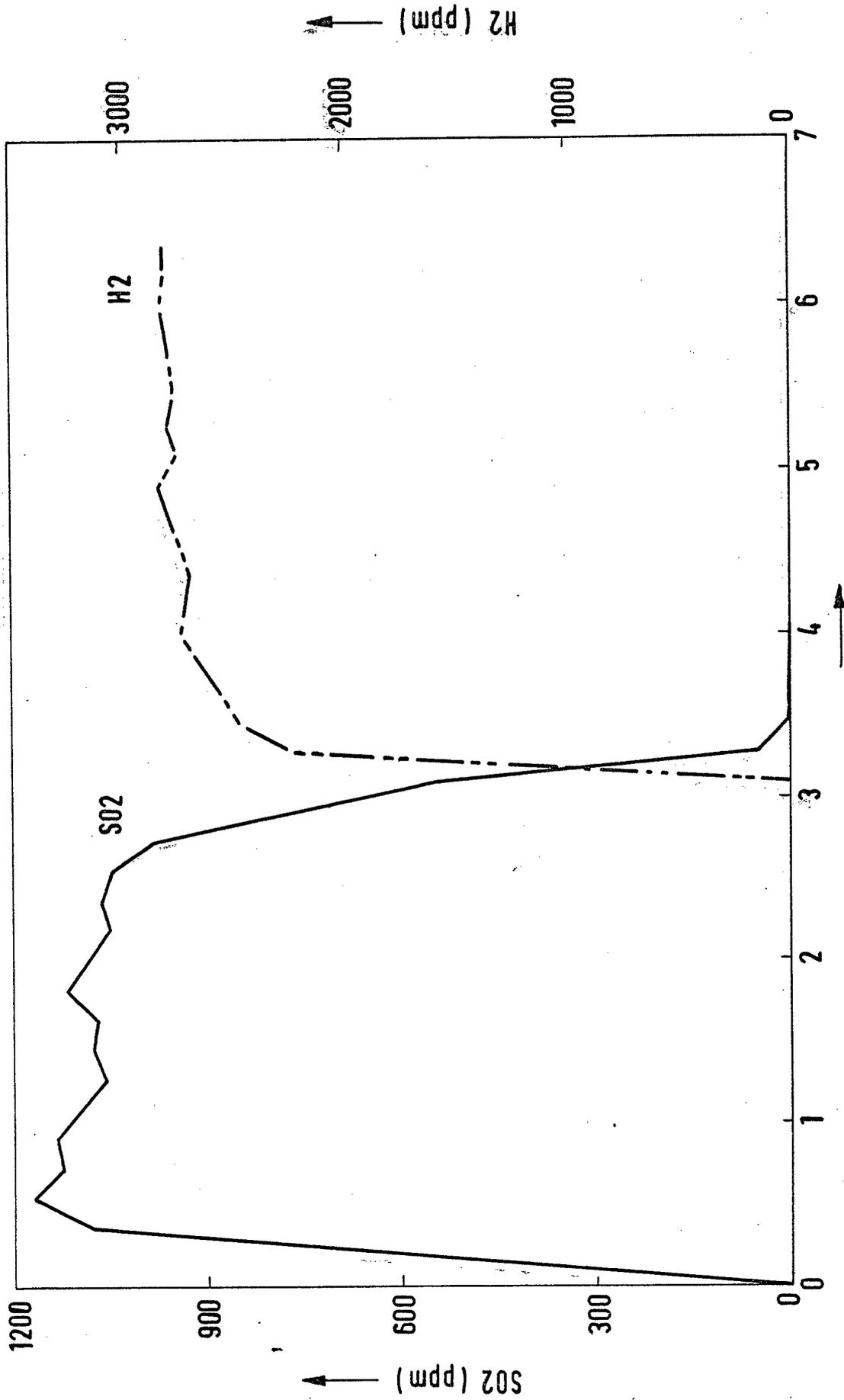


FIG. 2
 = 400 °C
 10% Cu/SiO₂