

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6310907号
(P6310907)

(45) 発行日 平成30年4月11日(2018.4.11)

(24) 登録日 平成30年3月23日(2018.3.23)

(51) Int. Cl.	F I
BO1D 53/50 (2006.01)	BO1D 53/50 290
BO1D 53/40 (2006.01)	BO1D 53/40 200
BO1D 53/56 (2006.01)	BO1D 53/50 100
BO1D 53/68 (2006.01)	BO1D 53/56 200
BO1D 53/62 (2006.01)	BO1D 53/68 120

請求項の数 29 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-510458 (P2015-510458)	(73) 特許権者	507230050
(86) (22) 出願日	平成25年5月2日(2013.5.2)		メックス・インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2015-519194 (P2015-519194A)		MECS, INC.
(43) 公表日	平成27年7月9日(2015.7.9)		アメリカ合衆国63017ミズーリ州セント・ルイス、スウィート100、サウス・アウター・フォーティ・ロード14522番、コーポレイト・ポイント
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/039293	(74) 代理人	100101454
(87) 国際公開番号	W02013/166301		弁理士 山田 卓二
(87) 国際公開日	平成25年11月7日(2013.11.7)	(74) 代理人	100081422
審査請求日	平成28年4月12日(2016.4.12)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	61/641, 833	(74) 代理人	100132241
(32) 優先日	平成24年5月2日(2012.5.2)		弁理士 岡部 博史
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100113170
			弁理士 稲葉 和久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガスからの汚染物質の再生回収

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

汚染物質を含有する源ガスの汚染物質ガスを選択的に除去および回収する工程であって、

汚染物質ガス吸収器内で前記源ガスを含む原料ガス流を、前記汚染物質ガスの吸着剤を含む吸収媒体と接触させ、これによって前記原料ガス流から前記吸収媒体へと汚染物質ガスを吸収させ、さらにそこから汚染物質ガスが取り除かれる排ガス、および汚染物質に富んだ吸収液を生成することと、

前記汚染物質に富んだ吸収液から前記汚染物質を脱着させるために、前記汚染物質に富んだ吸収液を吸収液除去器内の除去流と接触させ、これによって再生吸収媒体、および水蒸気および汚染物質ガスを含む第1の除去器ガス廃棄物を生成することと、

前記再生吸収媒体を前記吸収液除去器の液排水口から、第1の除去器ガス廃棄物を前記吸収液除去器の蒸気排気口から引出すことと、

前記第1の除去器ガス廃棄物を圧縮することと、

前記圧縮された第1の除去器ガス廃棄物からの熱を、第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の冷却媒体へと間接移動することによって、前記圧縮された第1の除去器ガス廃棄物から水を凝結し、これによって汚染物質を含む凝結液を生成することと、

除去された凝結液、および水蒸気および汚染物質ガスを含有する凝結液除去器ガス廃棄物を生成するために、前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器から出る前記汚染物質を含む凝結液を凝結液除去器内流と接触させることであって、

前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の前記圧縮された第1の除去器ガス廃棄物から熱が移動される冷却媒体が、前記除去された凝結液の少なくとも一部を含み、これによって前記除去された凝結液から、前記吸収液除去器内の前記液排水口における圧力を上回る圧力で蒸気を発生させることと、

前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器内で前記除去された凝結液から生じた蒸気を、そこから汚染物質を脱着させる汚染物質に富んだ吸収液との接触のために、除去流として前記吸収液除去器に導入することを含む、工程。

【請求項2】

前記吸収液除去器が、蒸気/液接触域を含む垂直柱を含み、前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器内で発生した蒸気が、前記蒸気/液接触域の底部に導入され、さらに汚染物質に富んだ吸収液が、前記蒸気/液接触域の上部に導入される、請求項1に記載の工程。

10

【請求項3】

前記第1の除去器ガス廃棄物が、前記蒸気/液接触域の上部の前記吸収液除去器の前記蒸気排気口から引き出され、再生吸収媒体が、前記蒸気/液接触域の底部の前記吸収液除去器の前記液排水口から引出される、請求項2に記載の工程。

【請求項4】

前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器内で前記除去された凝結液から発生した蒸気が、前記吸収液除去器の前記蒸気/液接触域の底部に導入され、前記蒸気の少なくとも一部が、液相を加熱するために前記蒸気/液接触域内で凝結し、これによって液相内の平衡汚染物質濃度を縮小し、汚染物質を蒸気相へと移動する駆動力を増強する、請求項2または3に記載の工程。

20

【請求項5】

前記吸収液除去器から再沸器を通して引出された前記再生吸収媒体の一部を循環させることをさらに含み、それが外部源の蒸気によって加熱される、請求項1から4のいずれか一項に記載の工程。

【請求項6】

前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器から前記吸収液除去器に導入された前記蒸気の温度が、その前記液排水口または前記蒸気/液接触域の底部における前記吸収液除去器内の液相の温度より約10 高い温度を上限とし、それ以下である、請求項2から5のいずれか一項に記載の工程。

30

【請求項7】

前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器から前記吸収液除去器に導入された前記蒸気の温度が、その前記液排水口または前記蒸気/液接触域の底部における前記吸収液除去器内の液相の温度と、等しいかそれよりも低い、請求項6に記載の工程。

【請求項8】

前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器から前記吸収液除去器に導入された前記蒸気の温度が、その前記液排水口の前記吸収液除去器内の液相の温度とも、前記蒸気/液接触域の底部の液相の温度とも、約±10 以内で異なる、請求項6または7に記載の工程。

【請求項9】

前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の対数平均温度差(t)が、約1.5 から約10 までである、請求項1から8のいずれか一項に記載の工程。

40

【請求項10】

前記吸収液除去器から出る前記第1の除去器ガス廃棄物の圧力が、約40 から約170 kPa 絶対圧である、請求項1から9のいずれか一項に記載の工程。

【請求項11】

前記吸収液除去器の前記第1の除去器ガス廃棄物の圧縮が、その圧力を約30 から約65 kPa 上昇させる、請求項1から10のいずれか一項に記載の工程。

【請求項12】

前記吸収液除去器の前記第1の除去器ガス廃棄物が、スチームジェットエジェクターの通過によって圧縮され、前記圧縮された第1の除去器ガスが、前記第1の除去器ガス冷却

50

器 / 凝結器に導入される、請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載の工程。

【請求項 1 3】

最終除去器ガスが、そこに含まれる水蒸気を凝結するためにトリム凝結器を通過し、前記最終除去器ガスが、凝結液除去器ガス廃棄物と前記第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器の排出ガスとを結合する流を含む、請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の工程。

【請求項 1 4】

前記トリム凝結器の凝結液が、凝結液除去器へと回帰される、前記請求項 1 3 に記載の工程。

【請求項 1 5】

前記凝結液除去器から前記除去された凝結液が、(i) 前記第 1 の除去器ガス廃棄物から水を凝結させるための冷却媒体として、及び、前記吸収液除去器へと導入する蒸気の発生のための、前記第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器に向けられる凝結液流と、(i i) 本工程から水を除去するための放水流と、を提供するために分割される、請求項 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の工程。

10

【請求項 1 6】

前記放水流の少なくとも一部が、原料ガス流に対して上流にあたる前記汚染物質ガス吸収器の飽和器において、前記汚染物質を含有する源ガス、または前記原料ガス流に接触し、これによって前記汚染物質ガス吸収器に進入する前記原料ガス流の湿度を上昇させる、請求項 1 5 に記載の工程。

【請求項 1 7】

前記飽和器に進入する前記水流が、本工程から除去される、請求項 1 6 に記載の工程。

20

【請求項 1 8】

前記再生吸収媒体が、さらなる前記原料ガス流の流れから汚染物質をさらに吸収するために、前記汚染物質ガス吸収器に再循環される、請求項 1 から 1 7 のいずれか一項に記載の工程。

【請求項 1 9】

前記再循環された再生吸収媒体が、前記吸収液除去器から前記汚染物質ガス吸収器への再循環の過程で吸収液交換器を通過し、汚染物質に富んだ吸収液が、前記汚染物質ガス吸収器から前記吸収液除去器への移動の過程で前記交換器を通過し、熱が前記交換器内で再生吸収媒体から汚染物質に富んだ吸収液へと移動する、請求項 1 8 に記載の工程。

30

【請求項 2 0】

そこから汚染物質ガスが除去される前記排ガスが、汚染物質ガス吸収器から進出し、さらに汚染物質ガストリム冷却器を通過することを含み、熱が最終除去器ガス廃棄物から排出ガスへと移動し、前記最終除去器ガス廃棄物が凝結液除去器ガス廃棄物と前記第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器の排出ガスとを結合する流を含む、請求項 1 から 1 9 に記載の工程。

【請求項 2 1】

そこから汚染物質ガスが除去される前記排ガスが、汚染物質ガス吸収器から進出し、さらに汚染物質ガストリム冷却器を通過することを含み、熱が最終除去器ガス廃棄物から排出ガスへと移動し、前記最終除去器ガス廃棄物が凝結液除去器ガス廃棄物と前記第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器の排出ガスとを結合する流を含み、

40

前記汚染物質ガストリム冷却器が、前記最終除去器ガス廃棄物に対して前記トリム凝結器の上流にあたる、請求項 1 4 に記載の工程。

【請求項 2 2】

前記汚染物質に富んだ吸収液が、前記汚染物質ガス吸収器と、冷却液への移動によって吸収熱が除去される外部熱交換器との間を循環する、請求項 1 から 2 1 のいずれか一項に記載の工程。

【請求項 2 3】

前記汚染物質ガスが、 SO_2 、 CO_2 、 NO_x 、 H_2S 、 HCl 、およびアンモニアからなる群から選択される、請求項 1 から 2 2 のいずれか一項に記載の工程。

50

【請求項 2 4】

汚染物質を含有する源ガスの汚染物質ガスを選択的に除去および回収する工程であって

、
汚染物質ガス吸収器内で前記源ガスを含む原料ガス流を、前記汚染物質ガスの吸着剤を含む吸収媒体と接触させ、これによって前記原料ガス流から前記吸収媒体へと汚染物質ガスを吸収させ、さらにそこから汚染物質ガスが取り除かれる排ガス、および汚染物質に富んだ吸収液を生成することと、

前記汚染物質に富んだ吸収液から前記汚染物質を脱着させるために、前記汚染物質に富んだ吸収液を吸収液除去器内の除去流と接触させ、これによって再生吸収媒体、および水蒸気および汚染物質ガスを含む第 1 の除去器ガス廃棄物を生成することと、

前記再生吸収媒体を前記吸収液除去器の液排水口から、第 1 の除去器ガス廃棄物を前記吸収液除去器の蒸気排気口から引出すことと、

前記第 1 の除去器ガス廃棄物からの熱を、第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器内の冷却媒体へと間接移動することによって、前記第 1 の除去器ガス廃棄物から水を凝結し、これによって汚染物質を含む凝結液を生成することと、

除去された凝結液、および水蒸気および汚染物質ガスを含有する凝結液除去器ガス廃棄物を生成するために、前記第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器から出る前記汚染物質を含む凝結液を凝結液除去器内流と接触させることであって、

前記第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器内の前記第 1 の除去器ガス廃棄物から熱が移動される冷却媒体が、前記除去された凝結液の少なくとも一部を含み、これによって前記除去された凝結液から蒸気を発生させることと、

前記吸収液除去器内の前記液排水口における圧力を上回る圧力で、前記第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器内の前記除去された凝結液から発生した蒸気を圧縮することと、

前記圧縮された蒸気を、そこから汚染物質を脱着させる汚染物質に富んだ吸収液との接触のために、除去流として前記吸収液除去器に導入することとを含む、工程。

【請求項 2 5】

汚染物質を含有する源ガスの汚染物質ガスを選択的に除去および回収する工程であって

、
汚染物質ガス吸収器内で前記源ガスを含む原料ガス流を、前記汚染物質ガスの吸着剤を含む吸収媒体と接触させ、これによって前記原料ガス流から前記吸収媒体へと汚染物質ガスを吸収させ、さらにそこから汚染物質ガスが取り除かれる排ガス、および汚染物質に富んだ吸収液を生成することと、

前記汚染物質に富んだ吸収液から前記汚染物質を脱着させるために、前記汚染物質に富んだ吸収液を吸収液除去器内の除去流と接触させ、これによって再生吸収媒体、および水蒸気および汚染物質ガスを含む第 1 の除去器ガス廃棄物を生成することと、

前記再生吸収媒体を前記吸収液除去器の液排水口から、第 1 の除去器ガス廃棄物を前記吸収液除去器の蒸気排気口から引出すことと、

前記第 1 の除去器ガス廃棄物からの熱を、第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器内の冷却媒体へと間接移動することによって、前記第 1 の除去器ガス廃棄物から水を凝結し、これによって汚染物質を含む凝結液を生成することと、

除去された凝結液、および水蒸気および汚染物質ガスを含有する凝結液除去器ガス廃棄物を生成するために、前記第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器から出る前記汚染物質を含む凝結液を凝結液除去器内流と接触させることであって、

前記第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器内の前記第 1 の除去器ガス廃棄物から熱が移動される冷却媒体が、前記除去された凝結液の少なくとも一部を含み、これによって前記除去された凝結液から蒸気を発生させることと、

第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器内の前記除去された凝結液から発生した蒸気を、そこから汚染物質を脱着させる汚染物質に富んだ吸収液との接触のために、除去流として前記吸収液除去器に導入することと、を含む、工程。

【請求項 2 6】

10

20

30

40

50

水飽和圧力よりも低い圧力下、前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の第1の除去器ガスから水蒸気が凝結する温度下で、蒸気が前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器内で発生する、請求項25に記載の工程。

【請求項27】

前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の前記第1の除去器ガスの圧力よりも低い圧力下で、蒸気が前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器内で発生する、請求項25または26に記載の工程。

【請求項28】

前記吸収液除去器の前記蒸気排気口と、前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器のガス吸気口との間の流れの間に、前記第1の除去器ガスが圧縮される、請求項25から27のいずれか一項に記載の工程。

10

【請求項29】

前記第1の除去器ガス冷却器/凝結器の蒸気排気口と、前記吸収液除去器の蒸気吸気口との間の流れの間に、第1の除去器ガス冷却器/凝結器から発生した蒸気が圧縮される、請求項25から27のいずれか一項に記載の工程。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガスからの汚染物質の選択的除去工程に関する。より具体的には、本発明の多様な実施形態は、好適なエネルギー効率を実現する再生二酸化硫黄吸収/脱着工程における、排ガスからの二酸化硫黄の選択的除去および回収に関する。本発明の回収方式は、アンモニアなどの他の汚染物質ガスだけでなく、硫化水素、二酸化炭素、および塩化水素のような他の酸性ガスの除去および回収に適用可能である。

20

【背景技術】

【0002】

汚染物質ガスを含有するガス廃水は、多様な操作によって発生する。例えば、二酸化硫黄は、硫黄燃焼硫酸操作、使用済み硫酸プラント、硫化金属鉱石および濃縮物の焙焼または精錬、硫黄を含有する炭素燃料の燃焼（例えば、石炭を燃料とする発電所から生じる燃焼排ガス）を含む、多様な化学および冶金操作によって発生する。炭素燃料は、加熱のエネルギーおよび運搬の燃料を提供することで、発電において重要な役割を果たす。ほとんどの炭素燃料は、燃焼時に二酸化硫黄に変化する硫黄を含む。排出された二酸化硫黄は、幅広い環境および健康問題の一因となる。新興経済国が拡大するにつれてそれらのエネルギー需要は急速に増加し、さらに低硫黄炭素燃料が消耗するため、一層高レベルの硫黄を有する石油および石炭埋蔵量がさらに多く利用され、二酸化硫黄の排出の増加につながるであろう。

30

【0003】

世界中で、二酸化硫黄の排出を削減するための規制的圧力もまた増加している。二酸化硫黄除去のための最も一般的に使用される方法は、吸収または吸着技術を用いるものである。一般的な手法の1つは、二酸化硫黄を安価な溶剤を含有する水流と接触させることである。二酸化硫黄が水に溶解すると、亜硫酸(H_2SO_3)を生成し、これが今度は溶剤と反応し塩を生成する。一般的な溶剤は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、石灰（水酸化カルシウム、 $Ca(OH)_2$ ）である。pHは、約9から開始し、二酸化硫黄との反応の後に約6まで低下する。1段階湿式スクラブ洗浄システムは、通常95%以上の二酸化硫黄を除去する。湿式スクラブおよび同様の乾式スクラブは、設備投資、石灰消費および固形廃棄物による変動費を必要とし、さらにそのような二酸化硫黄除去システムの稼働はエネルギーおよび光熱費を消費する。

40

【0004】

石灰のような溶剤に反応させる代わりに、排ガス内の二酸化硫黄が精製二酸化硫黄製品としての販売のために回収されてもよく、これは接触式硫酸プラントの原料ガスの一部として使用され、さらに肥料産業の増加する世界需要を満たすために硫酸および/または発

50

煙硫酸として回収され、または元素状硫黄の生成のためにクラウド反応装置に供給される。二酸化硫黄排出に関連した環境および健康問題に対する言及に加えて、この手法は石炭および他の硫黄を含有する炭素燃料から硫黄値を回収する。しかしながら、これらのガス流は、しばしば比較的低い二酸化硫黄濃度および高い濃度の水蒸気を有する。硫酸プラントに供給されるガス中の二酸化硫黄濃度が約4から5容量パーセント未満である場所で、酸プラントにおける水収支およびエネルギー収支の両方に関して問題が発生し得る。より具体的には、従来の硫酸プラントの物質収支は、プラントに供給される二酸化硫黄を含有するガス流中の H_2O/SO_2 モル比が、生成物酸中の H_2O/SO_2 モル比よりも低いことを必要とする。必要とされる生成物酸濃度が98.5%以上の場合、この比率はプラントに供給される二酸化硫黄を含有するガス流中の、多くて約1.08でなくてはならない。10
治金工程から生じる排ガスおよび硫黄炭素燃料の燃焼から生じるガスが発生すると、しばしばこの1.08比を優に上回る水蒸気を有し、これは大幅な資本およびエネルギー支出なしには、ガスの冷却で十分に減少させることができない。さらに、源ガスの二酸化硫黄ガスの濃度が約4から5容量パーセント未満である場合、触媒コンバーターの自己熱交換操作は十分ではない可能性がある。つまり、二酸化硫黄の三酸化硫黄への変換の熱が、触媒の運転温度のための進入ガスを加熱するのに十分な大きさではない可能性があり、結果として、何らかの外部源からの熱が供給されなくてはならない。これが今度は、硫酸設備のための運転経費および資本要件の両方をもまた増加させる。

【0005】

ガス廃水の二酸化硫黄濃度は、適切な溶剤内に二酸化硫黄を選択的に吸収し、再生溶剤および二酸化硫黄中でガスに富んだ内容物を生成するために吸収された二酸化硫黄を大幅に除去することによって強化されてもよい。多様な水溶液および有機溶剤および溶液が、再生二酸化硫黄吸収/脱着工程において使用されてきた。例えば、アルカリ金属の水溶液（例えば、亜硫酸ナトリウム/亜硫酸水素塩溶液）、アミン（例えば、アルカノールアミン、テトラヒドロキシエチルアルキレンジアミンなど）、アミン塩および多様な有機酸の塩が、再生二酸化硫黄吸収剤として使用されてきた。20

【0006】

無機水緩衝液もまた、二酸化硫黄の吸収に効果的である。Fung et al. (2000) は、リン酸および炭酸ナトリウムの、温度関数として約1.57 Na/PO_4 の割合で、1モル液の二酸化硫黄の溶解度についてのデータを提供する。データは、パー20
ジジン混合物および二酸化硫黄の溶解度の強化のために1,000 ppmのアジピン酸が添加された混合物のものである。Fung et al. は、沸点に達すると、パージジン混合物およびアジピン酸を含有する混合物の、それぞれ95%および65%の二酸化硫黄が除去されるということもまた示した。溶液のpHの計算は、二酸化硫黄が吸収されると、pHが6から3まで変化するというを示す。有機溶剤と同様に、三酸化硫黄を生成する二酸化硫黄と酸素の若干の反応がある。この反応は非常に限定的であり、 Na_2CO_3 が使用されると、酸化中に生成される遊離基との反応によってこれはさらに抑制されるものの、生成された三酸化硫黄は硫酸ナトリウムの生成につながり、これが、三酸化硫黄の結晶化による除去場合には、硫酸ナトリウム10水和物 ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)、40
別名ポウ硝として除去される。この塩は、後流を取り込み、それをふるい、濾過、遠心分離、または他の固体/液分離技法によって簡単に結晶化および除去されるポウ硝の析出を強制するように冷却することによって除去されてもよい。

【0007】

米国特許第4,133,650号 (Gamerdonk et al.) は、pH約2.8から9まで緩衝された再生可能な水性ジカルボン酸（例えば、フタル酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、およびそれらの混合物）スクラブ溶液を使用して排気ガスから二酸化硫黄を回収するための再生工程を開示する。回収された二酸化硫黄は、硫酸の生成に使用することが可能である。

【0008】

同様に、米国特許第2,031,802号 (Tyler) は、排ガスからの二酸化硫黄 50

の回収のための再生工程において、グラム分子あたり40リットルの希釈、および25の温度で測定された、 1×10^{-2} と 1×10^{-5} との間の解離定数を有する実質的に非揮発性酸の塩（例えば、乳酸、グリコール酸、クエン酸、正リン酸）の使用を提言する。

【0009】

米国特許第4,366,134号(Korosy)は、pH約3から約9まで緩衝されたクエン酸カリウムの水溶液を利用する再生燃焼排ガスの脱硫工程を開示する。

【0010】

二酸化硫黄吸収/脱着工程で使用される有機溶剤は、ジメチルアニリン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、およびジブチルブチルホスホネートを含む。ほとんどの溶剤と同様に、有機溶剤の能力は高圧および低温によって強化される。その後、圧力を下げ、および/または温度を上げることによって、二酸化硫黄ガスが回収される（さらに溶剤が再生される）。これらの有機溶剤は、金属構造の使用を必要とし、しばしば硫酸の生成、場合によっては吸収/脱着工程における二酸化硫黄の酸素との副反応によって生成された三酸化硫黄と、溶剤との反応による溶剤再生を必要とする。有機溶剤は、通常、水吸収溶液よりも高価である。

10

【0011】

石炭を燃料とする発電所から排出される著しく大きい燃焼排ガスの流量は、二酸化硫黄を回収するのに非常に大きな装置サイズにつながる。一般的に金属構造を必要とする有機溶剤は、一般的に繊維強化プラスチック(FRP)構造を使用する湿式スクラブ、被覆容器、または安価な合金に経済的に対抗できない。

20

【0012】

従来の有機溶剤は、二酸化硫黄吸収/脱着サイクルで使用される吸収剤に望まれる特性に関して、1つ以上の欠点によってもまた妨害される。これらの溶剤の多くは、比較的低い二酸化硫黄吸収能力、特に弱二酸化硫黄を含有する廃水に典型的に見られる二酸化硫黄分圧（例えば、約0.1から約5kPaまで）を有する。これらの溶剤は、しばしば二酸化硫黄を含有する廃水からかなりの量の水蒸気を吸収し、これが溶剤の二酸化硫黄吸収能力の著しい低下をもたらす。結果として、望ましい二酸化硫黄吸収効率を叶えるために必要とされるこれらの溶剤のモル流量は、上昇する。さらに、大量の水蒸気の溶剤中の吸収は、二酸化硫黄吸収/脱着工程に使用される工程設備の過剰腐食につながり得る。さらに、これらの有機溶剤のいくつかは、溶剤が高温の酸性環境に露出される際および/または高揮発度を被る際、加水分解などの過剰分解、または他の副反応または分解の影響を受けやすく、これは溶剤の大きな喪失につながる。

30

【0013】

同時係属中の共同譲渡された米国特許第13/283,671号は、2011年10月28日に提出され、米国特許第2012/0107209 A1号として公開され、排ガスから二酸化硫黄を選択的に吸収するための、特定の無機または有機弱酸またはその塩、好適には特定の多価カルボン酸またはその塩を含む緩衝水吸収溶液を利用した、二酸化硫黄回収工程を記載する。吸収された二酸化硫黄は続いて、吸収溶液を再生し、二酸化硫黄中でガスに富んだ内容物を生成するために除去される。二酸化硫黄に富んだガスは、接触式硫酸プラントまたは、元素状硫黄の生成のためのクラウド反応装置の原料ガスの一部として使用されてもよく、または精製二酸化硫黄の生成に使用されてもよい。米国特許第2012/0107209 A1号に記載される工程は、二酸化硫黄内容物が比較的弱い排ガスから二酸化硫黄に富んだガスを生成するのに、特に有益である。この出願は、排ガスからの二酸化硫黄および酸化窒素(NO_x)の同時除去および二酸化硫黄の回収の工程もまた記載する。この方法は、ガスから二酸化硫黄および NO_x を吸収するために、金属キレートにさらに含む緩衝水吸収溶液を利用し、その後これが、吸収された NO_x が窒素を形成するのを減少させる。

40

【0014】

米国特許第2012/0107209 A1号の工程は高いエネルギー効率で稼動する

50

ものの、再生二酸化硫黄回収工程におけるエネルギー使用のさらなる経済性への必要は残っている。

【発明の概要】

【0015】

本発明は、ガス廃水からの二酸化硫黄および他の汚染物質の回収のための、再生吸収/脱着サイクルにおける、エネルギー効率を強化する特性を含む新規工程を対象とする。本工程の特定の実施形態において、エネルギーは、脱着サイクルにおいて生成される湿式汚染物質ガス流から回収される。これらおよび他の実施形態において、吸収域は、水吸収媒体が汚染物質ガスを吸収する能力を強化するために選択的および有利に冷却されてもよく、これによって、吸収/脱着サイクルにおいて、注入、処理、加熱、および冷却されなく

10

【0016】

本発明の本工程の顕著な適用は、前述した多様な化学および冶金の排ガスからの二酸化硫黄の回収にある。しかしながら、本明細書に記載される改良は、 H_2S 、 CO_2 、 NO_x 、または HCl などの他の酸性ガスの回収、さらにアンモニアなどの他の汚染物質ガスの回収にも適用される。

【0017】

したがって、手短に述べると、本発明は、源ガスを含む原料ガス流を、汚染物質ガスの吸着剤を含む水吸収媒体を有する汚染物質吸収器と接触させ、これによって原料ガス流から吸収媒体へと汚染物質ガスを吸収させ、さらに、そこから汚染物質ガスが取り除かれる排ガス、および汚染物質に富んだ吸収液を生成する、汚染物質を含有する源ガスから、汚染物質ガスを選択的に除去および回収する工程を対象とする。汚染物質に富んだ吸収液から汚染物質を脱着させるために、汚染物質に富んだ吸収液を吸収液除去器内の除去流と接触させ、これによって再生汚染物質吸収媒体、および水蒸気および汚染物質ガスを含む第1の除去器ガス廃水を生成する。再生吸収媒体は、吸収液除去器の液排水口から引出され、第1の除去器ガス廃水は、吸収液除去器の蒸気排気口から引出される。第1の除去器ガス廃水からの熱を、第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の冷却媒体へと間接移動することによって、第1の除去器ガス廃水から水が凝結され、これによって汚染物質を含む凝結液を生成する。除去された凝結液、および水蒸気および汚染物質ガスを含む凝結液除去器ガス廃水を生成するために、第1の除去器ガス冷却器/凝結器から出る汚染物質を含む凝結液を、凝結液除去器内流と接触させる。第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の第1の除去器ガス廃水から熱が移動される冷却媒体が、除去された凝結液の少なくとも一部を含み、これによって除去された凝結液から蒸気を発生させる。第1の除去器ガス冷却器/凝結器内で除去された凝結液から発生した蒸気が、そこから汚染物質を脱着させる汚染物質に富んだ吸収液との接触のために、除去流として吸収液除去器に導入される。

20

30

【0018】

本発明の一実施形態において、吸収液除去器から引出された第1の除去器ガス廃水は圧縮され、圧縮された第1の除去器ガス廃水からの熱を、第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の除去された凝結液の少なくとも一部を含む冷却媒体へと間接移動することによって、圧縮された第1の除去器ガス廃水から水が凝結され、これによって、吸収液除去器内の液排水口における圧力を上回る圧力で、除去された凝結液から蒸気を発生させる。第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の除去された凝結液から発生した蒸気は、その後そこから汚染物質を脱着させる汚染物質に富んだ吸収液との接触のために、除去流として吸収液除去器に導入される。

40

【0019】

本発明の別の実施形態にしたがって、第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の除去された凝結液から生じた蒸気は、吸収液除去器内の液排水口における圧力を上回る圧力で、圧縮される。その後、そこから汚染物質を脱着させる汚染物質に富んだ吸収液との接触のために、圧縮された蒸気は除去流として吸収液除去器に導入される。

【0020】

50

これらおよび他の実施形態において、水吸収媒体が汚染物質ガスを吸収する能力を強化するために、吸収域が冷却されてもよい。そのような実施形態において、汚染物質ガスに富んだ吸収液の一部は、吸収器と、冷却液への移動によって吸収熱が除去される熱交換器との間を循環する。

【0021】

他の物体および特性は、ある程度は明白で、ある程度は以下に指摘されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】吸収液からの二酸化硫黄の脱着が、除去柱中の生蒸気との接触によって実現され、除去器頂部ガスからの熱を、除去器ガス冷却器/凝結器内の沸騰水流を含む冷却媒体へと間接移動することによって生蒸気が発生し、二酸化硫黄を含有する源ガスから二酸化硫黄を選択的に除去および回収する吸収/脱着工程の代替略工程図表である。

10

【図2】吸収液からの二酸化硫黄の脱着が、除去柱中の生蒸気との接触によって実現され、除去器頂部ガスからの熱を、除去器ガス冷却器/凝結器内の沸騰水流を含む冷却媒体へと間接移動することによって生蒸気が発生し、二酸化硫黄を含有する源ガスから二酸化硫黄を選択的に除去および回収する吸収/脱着工程の代替略工程図表である。

【図3】特定の吸収溶剤内における二酸化硫黄の溶解性を温度関数として描画する曲線である。

【図4】特定の吸収溶剤内における二酸化硫黄の溶解性を温度関数として描画する曲線である。

20

【図5】吸収液を冷却し、吸収媒体がガス相から二酸化硫黄を移動する能力を強化するために、吸収器と1つ以上の熱交換器との間を吸収液が循環する、二酸化硫黄を含有する源ガスから二酸化硫黄を選択的に除去および回収する吸収/脱着工程の工程図表である。

【図6】多様な組み合わせのガス組成、吸収媒体組成、および液流量の対向流吸収器の底部からの距離に応じた、ガス相内における二酸化硫黄内容物およびガス相からの二酸化硫黄の回収百分率を描画する。

【図7】吸収器に異なる数の冷却ループが提供される、二酸化硫黄回収の吸収/脱着工程の気相中における、吸収液の温度および二酸化硫黄モル百分率の分析結果を描写する。

これらの図面を通して、対応する参照番号は対応する部分を示す。

【発明を実施するための好適な形態】

30

【0023】

本発明にしたがって、比較的高いエネルギー効率での源ガスからの汚染物質ガスの回収のための、数個の新規工程計画が発展した。本発明の工程は、特に二酸化硫黄、窒素酸化物、硫化水素、二酸化炭素、およびその類似物などの酸性ガスの回収に適用されるが、例えばアンモニアなどの他の汚染物質ガスの回収においてもまた有益で貴重である。「汚染物質」という総称は、本発明の工程は一般的に、洗浄しなければ大気中の汚染物質となる酸性ガスまたは他のガス成分の排出を最小化するために、化学物質、冶金または発電施設からの排ガス流の洗浄に使用されるため、本明細書において使用される。しかしながら、当業者によって認識されるように、ガス廃水流から除去される汚染物質ガスはしばしば経済的価値があり、本発明の工程によって回収され、その後、例えば二酸化硫黄の三酸化硫黄および硫酸への変換、二酸化硫黄および硫化水素からの元素状硫黄の回収、化学工程で使用する塩酸またはアンモニア水の回収、塩化水素の元素状塩素および水素への回収および変換などの、商業的に貴重な用途に適用される。

40

【0024】

本発明の工程は、二酸化硫黄回収の具体的事例によって図示されてもよい。本発明の実施に際して、多様な水性および有機溶剤が二酸化硫黄吸収媒体として使用されてもよい。例えば、吸収媒体はアルカリ金属の水溶液（例えば、亜硫酸ナトリウム/亜硫酸水素塩溶液）、アミン（例えば、アルカノールアミン、テトラヒドロキシエチルアルキレンジアミンなど）、アミン塩および多様な有機酸の塩を含んでもよい。代替方法として、二酸化硫黄吸収媒体は、例えばジメチルアニリン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、

50

またはジブチルブチルホスホネートを含む有機溶剤を含んでもよい。いくつかの有機溶剤は金属構造の使用を必要とし、しばしば硫酸の生成、場合によっては吸収/脱着工程における二酸化硫黄の酸素との副反応によって生成された三酸化硫黄と、溶剤との反応による溶剤再生を必要とし、通常は無機吸収媒体よりも高価である。石炭を燃料とする発電所から排出される著しく大きい燃焼排ガスの流量は、二酸化硫黄を回収するのに非常に大きな装置サイズにつながる。従来の有機溶剤は、上述の通り、吸収媒体に望まれる特性に関して、1つ以上の欠点によってもまた妨害され得る。

【0025】

これらおよび他の事項を考慮すると、本発明の好適な実施形態にしたがって、二酸化硫黄吸収媒体は、比較的弱い多価カルボン酸（例えば、リンゴ酸ナトリウム）の塩の緩衝水溶液を含み、これは2011年10月28日に提出され、米国特許第2012/0107209 A1号として公開された、前述の米国特許第13/283,671号中に記載される通りであり、これにより、その内容を参照によって明示的に本願明細書に引用したものとす。以下の記述において、多価カルボン酸の塩を含む好適な吸収媒体、およびテトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグライム）を含む吸収媒体に対して参照がなされる。しかしながら、本明細書に記載される本工程の多様な特性は、他の吸収媒体が用いられるシステムにも簡単に適応できる、ということが理解されるべきである。上述の通り、本明細書に記載される改良は、当業者に知られる従来の適切な汚染物質吸収媒体を使用した、他の酸性ガスおよび汚染物質の除去および回収のためのシステムにも同様に適用可能である、ということもまた理解されるべきである。例えば、本明細書に記載される工程は、硫化水素、二酸化炭素、塩化水素、酸化窒素、およびアンモニアおよびその混合物などの他の汚染物質ガスを含む、排ガス流からの多様な汚染物質の再生吸収および脱着に使用されてもよい。

【0026】

図1に示されるように、任意に調整される工程の二酸化硫黄を含有する源ガスを含む原料ガス流10は、それが水吸収媒体と接触する、二酸化硫黄を吸収するための二酸化硫黄の吸着剤を含む1つ以上の理論段階を有する、二酸化硫黄吸収器11に導入される。二酸化硫黄吸収器11は、ガスと、サドルまたは輪などの乱雑な充填材層、構造充填材、または他の接触装置などを含んでもよい液相との間の物質移動を促進する手段を含む、ガス/液接触域13を含有する垂直柱または塔12を含む。好適には、二酸化硫黄の移動を最大化するために、工程原料ガス流は、水吸収溶液と対向流的に接触する。図1に示されるように、二酸化硫黄除去器30（本明細書にて後述）から再循環する再生水吸収媒体を含む流15が、塔の上部近くの液吸水口16を通して導入され、全体に流通およびガス/液接触域の上部に進入する一方で、工程原料ガス流10は、塔12の底部近くのガス吸気口14を通して導入され、ガス/液接触域13の底部に進入する。ガス/液接触域13の底部を出る二酸化硫黄に富んだ吸収液流17は、塔12の底部近くの液排水口18から引出され、域13の上部を出る、二酸化硫黄を実質的に含まない排気ガス流19は、塔の上部近くのガス排気口20から引出される。従来の乱雑な充填塔が吸収器11として用いられてもよいが、当業者は、他の構造が適切に用いられることを高く評価するであろう。例えば、吸収器塔12は、構造充填を含んでも、または段塔を含んでもよく、そのどちらにおいても、好適には工程流が対向流的に流れる。工程原料ガス流10と、吸収器内の水吸収媒体との間を流れる対抗流が好ましいものの、吸収器は並流的に運転されてもよい。しかしながら、そのような配置は、吸収能力および効率に悪影響を及ぼす傾向にあり、一般的にはあまり好まれない。

【0027】

二酸化硫黄と化学的に結合する酸性塩吸収剤または他の種が、水吸収媒体内の主要な吸着剤として存在する場合、吸収媒体内の吸着剤濃度および吸収媒体流量は、吸収器の液出口で普及する温度において、吸収液中に余剰の吸収能力が残るようにするべきである。好適には、残存容量が、吸収器に進入する全吸収能力の少なくとも10%、好適には少なくとも20%である。このために、吸収器に進入する吸着剤濃度および吸収媒体流量

10

20

30

40

50

は、好適には、供給流の全二酸化硫黄内容物に対して超過して、二酸化硫黄が工程原料ガス流から回収される量に対する、吸収器を通した吸着剤流量の化学量余剰を提供するのに十分であるべきであり、これによって、その再生後に吸収媒体内に残る二酸化硫黄内容物、二酸化硫黄に富んだ除去器ガスにおける二酸化硫黄の凝結、二酸化炭素などの弱酸性成分の可能性のある存在、などの数個の要因、しかし主には水性多価カルボン酸/塩吸収システムのような、好適な吸着剤の望ましくは比較的弱い吸収親和性を補償する。穏やかな温度上昇および/または圧力の削減による二酸化硫黄の後続の脱着を促進するために、比較的弱い吸収親和性が好まれる。したがって、望ましい除去効率に必要な水吸収媒体内の吸着剤濃度は、用いられる酸、処理されるガス内の二酸化硫黄濃度、および吸収器の物質移動特性によって異なり、当業者によって容易に決定されるであろう。典型的に、吸収される吸収溶液内の多価カルボン酸塩 1 モルあたりに吸収される二酸化硫黄の化学量当量比は、約 0.1 から約 1 までの間で変動する。2600 ppmv (体積あたりの 100 万分の 1 部) 二酸化硫黄を含むガスを処理するための、リンゴ酸ナトリウムを含む水吸収溶液の場合、吸収溶液内のリンゴ酸塩濃度は、約 1 モル% から約 7 モル% までの間で適切に変動してもよい。

10

【0028】

水吸収溶液流 15、および源ガスから吸収溶液への二酸化硫黄の実質的な移動の実現に必要な、二酸化硫黄吸収器 11 に導入される工程原料ガス流 10 の質量流量 (L/G) は、従来の設計の慣例によって決定されてもよい。より具体的には、L/G は、吸収器に進入するガス流の汚染物質内容物、水吸収媒体内の吸着剤濃度、および吸収器内で普及する液/ガス温度における吸着剤の単位吸収能力に基づいて選択されてもよい。典型的には、吸着剤の吸収器への流れが、汚染物質ガスの吸収器への流れに対して少なくとも 10 から 20% まで超過するように、L/G が選択される。最適な超過の程度は、ガス/液接触域における物質移動、および熱移動の速度に依存する。

20

【0029】

好適には、二酸化硫黄吸収器は、吸収器を出る排気ガス流 19 の二酸化硫黄内容物が約 500 ppmv 未満、より好適には約 200 ppmv 未満 (例えば、最低で 10 ~ 20 ppmv) であるように設計および運転される。工程原料ガス流に含まれる二酸化炭素、酸素、窒素および他の不活性成分に加えて、微量の二酸化硫黄が、吸収器の上部から排出される排気ガス流 19 の一部として、システムから除去される。排気ガスは、吸収溶液と実質的に平衡であり、吸収器に供給される工程原料ガス流の水蒸気内容物、および吸収器の状態によっては、吸収器における水の純益および純損出があってもよい。必要に応じて、ガスを排気筒に運搬するのにブロー 21 が使用される。満足な排出基準を実現するために、排気ガス流 19 は、排気筒を通して排出される前に同伴液を回収するために、蒸気除去器または同様の装置を通して通過してもよい。追加または代替手段として、場合によっては、どのブルームも排気筒を通して排出される後に低下する性質を持たないように、工程原料ガスが流入する熱交換器 22 内で、または他の熱媒体を使用して、または下述する熱交換器 64 内における間接熱交換によって、排気ガス流 19 が加熱されてもよい。

30

【0030】

図 1 に示されるように、吸着剤が多価カルボン酸を含む場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどの金属塩基 23 の構成源が、吸収器塔 12 の上部近くに導入される前に、溶剤槽 24 内に再生水吸収媒体を含む流 15 と結合する。金属塩基は多価カルボン酸と反応し、金属塩吸収剤を生成する。米国特許第 2012/0107209 A1 号における開示にしたがって、25 で約 3 から約 10 まで、好適には 25 で約 4 から約 7 までの pKa 値を有する酸解離の当量点の約 20% 以内、より好適には約 10% 以内に酸が中和されるように、酸群の少なくともいくつかを中和するのに十分な金属塩基が導入される。当業者は、pKa 値の当量点に対して望ましい程度の中和を維持するために、吸収器内で二酸化硫黄を含有するガスに接触した再生吸収溶液に塩基を追加する、既知の pH 制御技術および計装を使用してもよい。さらに、金属イオン濃度を維持するために、十分な塩基が追加されるべきである。例えば、下述するように、金属イオンの

40

50

いくらかは、結晶化操作において除去される硫酸塩とともに喪失する。除去される硫酸塩の1モルあたりにつき、塩基の2つのモル（例えば、水酸化ナトリウム）が追加される。プラント実験室でサンプルを採取し、金属分析を行うことによって、金属イオン濃度が適切に測定および制御される。

【0031】

吸収器11を出る二酸化硫黄に富んだ吸収液17は、中間温度（後述）まで加熱され、予熱した吸収液は二酸化硫黄除去器30に導入され、二酸化硫黄が吸着剤から解離され、吸収液から脱着される。除去器30は、ガスと液相との間の物質移動を促進する手段を含む、蒸気/液接触域32を含有する垂直塔または塔31を含む。吸収器11と同様に、除去器30は、従来の乱雑な充填材層、構造充填材、棚段または他のガス-液接触装置のどれかを含有する充填塔の形に構成されてもよい。塔31内の蒸気/液接触域32の下位（除去）部分は、本発明にしたがって発生した生蒸気を供給されてもよく（後述）、吸収液からの二酸化硫黄の除去に使用されてもよい。蒸気/液接触域32の上位（精製）部分は、脱着された二酸化硫黄における水の量を削減するために使用される。水蒸気によって実質的に飽和した二酸化硫黄を含む、第1の二酸化硫黄に富んだ除去器ガス廃水33は、蒸気/液接触域32の上部にある除去器30の頂部内で生成され、塔31の上部の蒸気排気口から引出され、蒸気/液接触域を出る再生吸収溶液15は、塔の底部の液排水口35から引出され、吸収器11に再循環されてサイクルを終了する。図1に示されるような、二酸化硫黄に富んだ吸収液と、除去器内の除去流との間対向流が望ましいものの、除去器は並流的に運転されてもよい。しかしながら、そのような配置は、除去効率に悪影響を及ぼす傾向にあり、一般的にはあまり好まれない。

10

20

【0032】

吸収器11内の二酸化硫黄吸収媒体の平均温度は、一般的に約10 から約70 までの範囲内に維持される。本発明にしたがって、吸収器内の二酸化硫黄吸収液の平均温度は、好適には約20 から約60 までに維持される。一般的には、二酸化硫黄の吸収は、低い吸収媒体の温度にて強化されるものの、吸収液は吸収温度から十分に高い温度まで加熱される必要、および/または二酸化硫黄を解放するために減少した圧力下にある必要があり、この顕熱がより高いエネルギー需要につながることをもたらず。再生中、消費エネルギーを低下させ、二酸化硫黄吸着剤の析出（例えば、弱ポリカルボン酸または塩）を引き起こし得る、吸収媒体内での低い水濃度を避けるために、蒸発する水の量を減らすことも望ましい。二酸化硫黄吸収/脱着工程の全体的効率は、吸収が温度に比較的強く依存し、サイクルの吸収段階と脱着段階の間の温度がより狭い範囲にある際に、改善される。

30

【0033】

除去器30内の二酸化硫黄吸収液の平均温度は、一般的に約60 から最大で除去器の運転圧力下における吸収溶液の沸点までの間の範囲に維持される。

【0034】

二酸化硫黄の吸収および脱着は、吸収器11および除去器30の運転圧力をそれぞれ増加または減少させることによって強化されてもよい。吸収器11内の適切な運転圧力は、約70 から約200 kPa 絶対圧までである。吸収器内で増加した圧力は、吸収媒体が吸収することのできる二酸化硫黄の部分を増加させるが、吸収は、好適には設備費用を削減するために比較的低い圧力によって実行される。同様に、除去器30内の適切な運転圧力は約40 から約200 kPa 絶対圧だが、より高いまたは低い運転圧力が用いられてもよい。

40

【0035】

吸収器11および除去器30内の温度制御は、これらの工程に供給される多様な工程流の温度を制御することによって実現されてもよい。好適には、除去器30の温度は、二酸化硫黄に富んだ吸収液17、および蒸気/液接触域32の除去部分内にある除去器の底部付近に導入される蒸気の温度を制御することによって、望ましい範囲内に維持される。図1を再度参照すると、約10 から約70 まで、より好適には約20 から約60 までの温度で、吸収器11を出る二酸化硫黄に富んだ吸収液17は、除去器30から再循環

50

される再生吸収媒体 15 から、二酸化硫黄吸収器へと熱を間接移動することによって中間温度に予熱される、熱交換器 40 を通過する。交換器内で再生吸収媒体が吸収液へと熱を移動することは、再生吸収媒体の吸収能力を増加させ、そこからの二酸化硫黄の除去の促進に役立つように吸収液を加熱する。除去器内の望ましい温度の実現のために追加の熱が必要な場合、二酸化硫黄に富んだ液 17 が、(例えば、工程を出る回収された二酸化硫黄生成物流からの熱の間接移動によって) 予熱される、および/または蒸気または高温の凝結液流 70 との間接熱交換によって追加の加熱がされる、溶剤加熱器 41 を通過してもよい。特定の有利な実施形態において、二酸化硫黄に富んだ吸収液は、工程原料ガス流、および/または再生二酸化硫黄吸収媒体からの熱を移動することによって、外部から熱を追加することなく加熱される。そのような実施形態において、工程原料ガス流の温度は、好適には約 50 以下に低下せず、さらに除去器に導入される二酸化硫黄に富んだ吸収液と、再生吸収媒体との間の温度差は約 40 未満である。

10

【0036】

約 60 から約 140 までの温度で除去器 30 の底部を出る再生水吸収媒体 15 は、二酸化硫黄吸収器 11 を出る二酸化硫黄に富んだ吸収液 17 へと熱を移動することによって、交換器 40 内で冷却される。同様に、吸収器内の望ましい温度の維持のために追加の冷却が必要な場合、交換器 40 を出る再生吸収媒体が溶剤冷却器 42 を通過してもよく、さらに冷却塔水との間接熱交換によって追加の冷却がされてもよい。熱交換器 40 の使用は、溶剤加熱器および/または溶剤冷却器の使用が必須でなくてもよいように、システムのエネルギー需要を減少させる。

20

【0037】

本発明の好適な実施形態において、多価カルボン酸の塩を含む水吸収溶液における硫酸塩汚染物質レベルは、硫酸塩を除去する処理のために除去器 30 を出る再生吸収媒体 15 の浄化部分 90 の、少なくとも 1 つを任意に転換することによって、許容レベルに維持される。浄化部分の相対体積は、再生吸収媒体内の吸着剤濃度、および吸収および除去の過程における二酸化硫黄の酸化に対する感受性によって変化する。典型的に、吸収剤としてリンゴ酸塩を使用する運転において、浄化部分は再生吸収媒体流の約 5% 未満に相当してもよい。

【0038】

浄化部分の処理は、硫酸塩内で過飽和された濃縮溶液を生成するために、蒸発晶析装置 92 内の浄化部分 90 から水を蒸発させることを含む。硫酸塩結晶は、その後、析出された硫酸塩結晶および母液を含む結晶化スラリー 94 を生成するために、晶析装置内で濃縮水吸収溶液から析出される。硫酸ナトリウム結晶は、真空フィルターまたは遠心分離機などの従来の固体/液体分離装置 96 内でスラリーから、およびそれが吸収器 11 へと回帰する再生吸収媒体の主流と混合される溶剤槽 24 に再循環される、母液部分 98 から分離される。水吸収溶液の濃度は、加熱および/または圧力の削減、または再沸器への蒸気量の増加によって、水をフラッシュ蒸発するために適切に実現されてもよい。典型的に、水吸収溶液は、少なくとも約 40、より好適には少なくとも約 60 の温度に加熱され、さらに好適には硫酸ナトリウム 10 水塩またはボウ硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) の生成および析出を抑制するための濃縮中には、除去器運転圧力下での吸収溶液の沸点まで加熱される。ボウ硝は、遠心分離または濾過によって母液から容易には分離されない、膠様または粘着性の析出を生成する傾向にある。

30

40

【0039】

晶析装置は、大気圧または真空下で運転されてもよい。遠心分離または濾過による硫酸塩ナトリウム結晶の分離の代替手段として、晶析装置は結晶化スラリーから母液を連続的に移動するように設計されてもよい。さらに、硫酸塩結晶は、水、および吸収器へと回帰するために、同様に溶剤槽に向けられる多価カルボン酸塩吸収剤を含む、結果として生じる洗浄水によって洗浄されてもよい。晶析装置からの頂部蒸気流は、凝結され、吸収器に回帰されてもよい。代替方法としては、晶析装置からの頂部蒸気流は、除去流源として除去器に送られてもよい。

50

【 0 0 4 0 】

上述の処理は、循環する吸収溶液内の硫酸塩許容レベルの維持に効果的であるものの、本発明のいくつかの実施形態にしたがって、亜硫酸水素塩および硫黄の、それぞれ亜硫酸水素塩および硫黄汚染物質への酸化を減少させるために、酸化抑制剤が吸収溶液内に含まれてもよい。p - フェニレンジアミンおよびヒドロキノンなどの脱酸素剤および遊離基捕捉装置、アスコルビン酸などのNO_x触媒酸化の抑制剤、および金属触媒酸化を隔離および抑制するエチレンジアミン四酢酸(EDTA)などのキレート剤を含む、本発明の実施において有益となり得る、酸化抑制剤のいくつかの異なる型が存在する。これらの酸化抑制剤は、個別または多様な組み合わせによって用いられてもよく、吸収器に導入される再生水吸収溶液に必要なに応じて追加されてもよい。用いられる抑制剤の型によって、吸収溶液内の濃度は、典型的に数ppmから、約1から約10重量パーセントまでの間で変化する。抑制剤は酸化によって徐々に消費されるため、余剰分が典型的に追加される(例えば、少なくとも約1000ppm)。アスコルビン酸およびヒドロキロンは、リンゴ酸ナトリウム吸収溶液内の酸化の抑制に特に効果的である。EDTAは、吸収溶液内に金属が存在する際に酸化抑制剤として効果的であると期待される。

10

【 0 0 4 1 】

吸収溶液内の酸性度の増加は、二酸化硫黄除去効率を増加させる効果を有する。したがって、溶解二酸化硫黄を少濃度残すこと、または吸収溶液内にいくらかの硫黄を維持することは、除去器のより高い効率性につながる。例えば、除去器内における少濃度の硫酸ナトリウムおよび/または硫酸は、吸収溶液の再生をより低エネルギー集約型にする。本発明の一実施形態にしたがって、硫酸塩の濃度は、吸収溶液中において約0.5から約11重量パーセントまで、好適には約3から約11重量パーセントまでに維持され、二酸化硫黄のごく一部が再生水吸収溶液内に残されることで、溶液をわずかに酸性にし、その結果として二酸化硫黄の脱着をより低エネルギー集約型にする。

20

除去された凝結液からの除去流の発生

【 0 0 4 2 】

除去流を発生させるエネルギー源を供給するために、吸収液除去器30からの第1の除去器ガス廃水33が、第1の除去器ガス廃水の圧力を増加させるのに適した装置内で圧縮される。適切な装置は、機械圧縮器および熱圧縮器(すなわち、蒸気式抽出器)を含む。図1に示されるように、第1の除去器ガス廃水は、好適には蒸気式抽出器36の通過によって圧縮される。二酸化硫黄が接触式硫酸プラントの排ガスから回収される場合、三酸化硫黄の吸収熱回収において発生した蒸気が、抽出器の駆動蒸気を提供してもよい。

30

【 0 0 4 3 】

二酸化硫黄の回収のための吸収/脱着システムは、湿式二酸化硫黄除去器ガスが圧縮され、水蒸気の凝結の潜熱が圧縮されたガスから二酸化硫黄に富んだ吸収液へと移動される点で知られるものの、そのようなシステムでは、凝結液は二酸化硫黄で飽和したシステムを出る。凝結液から発せられる二酸化硫黄が別のシステムに捕捉されない限り、この計画は二酸化硫黄値の喪失と等しい、許容できない排出を引き起こす。

【 0 0 4 4 】

前述の米国特許第2012/0107209 A1号に記載される工程において、二酸化硫黄は凝結液除去柱内の凝結液から回収されるが、これは追加のエネルギー消費を必要とする。

40

【 0 0 4 5 】

本発明の工程にしたがって、凝結液の除去に必要なエネルギーは、除去された凝結液を吸収液除去器の除去流源として使用することによって、実質的に回収される。凝結液を蒸発させるために、それが除去器の溶剤に流れ込むのに十分な圧力で、追加のエネルギー投入が必要とされる。本発明の工程において、除去器ガスの水蒸気成分中の潜熱は、そのエネルギー源を提供する。吸収液除去器を出る除去器ガスの適度な圧縮は、圧縮された除去器ガスから除去された凝結液への熱移動に十分な適度な温度差を生み出し、これによって結果として生じる蒸気を除去器に駆動するのに十分な圧力下で、除去された凝結液を蒸発

50

させる。

【0046】

除去器からの湿式の二酸化硫黄を含有するガス廃水の圧縮は、好適には約30kPaから約65kPaまでの増分によって、流圧を増加させる。二酸化硫黄の分離は、水に対する二酸化硫黄の相対揮発度を増加させ、脱着を強化し、既定の還流に必要な理論段階の数を減少させるために、除去器30がより低い圧力（例えば、真空下）で運転されると、二酸化硫黄の分離が強化される。その上、より低い圧力はシステム内のより低い温度につながり、二酸化硫黄に富んだ吸収液の加熱により低い圧力を使用することを許す。しかしながら、エネルギーの回収はより適度に高い運転圧力下で最適化され、これはまた塔31の必要直径および関連する資本費用を減少させる。例として、わずかな真空下（例えば、約-35kPaゲージ）で除去器を運転すること、さらに、除去器を出る二酸化硫黄に富んだ除去器ガスの圧力を適度に増加させること（例えば、約20kPaゲージまで）は、経済的な方法を意味する。それにもかかわらず、大気圧、またはそれ以上の圧力下で除去器を運転することも魅力的な方法であり得る。経済的最適化は、特定の運転条件を決定し得る。これらの事項を比較すると、吸収液除去器を出る第1の除去器ガス廃水の圧力は、最も好適には約40から約170kPa絶対圧までに維持される。

10

【0047】

二酸化硫黄を含有する除去器ガスの圧縮された流れは、第1の除去器ガス冷却器/凝結器50に向けられる。水蒸気のかなりの部分が、冷却媒体への熱の間接移動によって冷却器/凝結器50内の第1の除去器ガス廃水から凝結される。本発明にしたがって、凝結液除去器または水柱60から冷却器/凝結器50へと流れる流51内の除去された凝結液（本明細書に下述される操作）は、冷却媒体としての役割を果たし、凝結の潜熱は除去された凝結液に移動され、これによって吸収液除去器30内で除去媒体として使用される蒸気を発生させる。図1に示されるように、柱60を出る除去された凝結液流51は、蒸気-液分離器52（例えば、蒸気ドラム）に向けられ、分離器と、第1の除去器ガスからの熱移動が除去器の蒸気53を生成する冷却器/凝結器50との間の線54を經由して循環する。除去された凝結液および蒸気は、分離器52内で分離され、蒸気は線57を經由して除去器30へと向けられ、凝結液の少なくとも一部は線54を經由して第1の除去器ガス冷却器/凝結器50に循環し、他の部分は任意に、再循環され、線55を經由して再生二酸化硫黄吸収溶液15と結合され、吸収器11に回帰されてもよく、および/または部分56はシステムから浄化されてもよい。代替手段として、除去器ガス冷却器/凝結器50の凝結液側は、熱交換器自身の内部の水からの蒸気の解放を許すように設計されてもよく、これは、同伴水を含まない蒸気の流れが、別の蒸気/液分離器の必要なしに冷却器/凝結器から吸収器へと直接流れることを許す。

20

30

【0048】

第1の除去器ガス冷却器/凝結器50内で発生する蒸気は、蒸気/液接触域32内でそれが吸収液と接触する線57を經由して除去器30に導入され、両方が吸収液に熱を供給し、液相から二酸化硫黄を除去するための除去ガスとして機能する。吸収液除去器内の液相の加熱は、その中の二酸化硫黄の平衡濃度を減少させ、二酸化硫黄を気相へと移動する駆動力を強化する。液相に熱を移動する際、冷却器/凝結器50内の除去された凝結液から発生する蒸気は、部分的に除去器内で凝結し、したがって本質的に凝結可能な除去ガスとして機能する。任意で、第1の除去器ガス冷却器/凝結器内で除去された凝結液から発生する蒸気によって供給された除去熱は、吸収液除去器からの液相が循環する再沸器37内の外部源から供給された熱によって補完されてもよい。補助再沸器は、本工程の水収支の制御における最大限の柔軟性を提供する。典型的に、再沸器を通過する吸収液は、除去器の汚水槽から引出され、汚水槽の上部にある蒸気/液接触域32の下部から回帰される。

40

【0049】

第1の除去器ガス冷却器/凝結器50では、第1の除去器ガス廃水33の水蒸気成分のほとんどが凝結されるため、除去された凝結液への移動によって除去される潜熱のほとん

50

どが凝結液除去器 60 から回帰される。第 1 の除去器ガス廃水からの水蒸気を凝結させることで得られる水凝結液は、溶解二酸化硫黄を含む。この凝結液は冷却器 / 凝結器 50 から除去され、線 58 を経由して凝結液除去器または水柱 60 に供給され、二酸化硫黄を脱着し、水蒸気および水凝結液から脱着された二酸化硫黄を含む凝結液除去器ガスを生成するために（例えば、蒸気や再沸器によって）加熱される。図 1 に示されるように、凝結液除去器ガスは、第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器 50 からの湿式の二酸化硫黄を含有する排出ガス 59 と結合する。凝結液除去器柱 60 の頂部から出る、結合した最終凝結液除去器ガス 61 は、水蒸気を凝結し、回復された二酸化硫黄を含む生成物流 63 を生成するために、低温凝結器 62 内で通常は約 70 以下の温度に（例えば、50 の冷却水によって）冷却される。図 1 に示されるように、余分な追加凝結液は、まず吸収器 11 を出る排気ガス 19 の一部へと熱移動することによって、凝結液除去器ガスが冷却される熱交換器 64 にガスを通過させることで、凝結液除去器ガス、または凝結液除去器柱 60 の頂部を出る結合された最終凝結液除去器ガス 61 から絞り出されてもよい。冷却後、回収された二酸化硫黄の生成物流 63 は、二酸化硫黄回収工程から除去され、それが使用され得る目的地、例えば、三酸化硫黄への変換のための接触式硫酸プラントの乾燥塔または触媒段階、元素状硫黄を発生させるクラウド法の運転、亜硫酸アルカリ金属塩または亜硫酸水素塩の製造工程、製紙工程、または液体二酸化硫黄を液化するための圧縮および冷却ユニットに向けられる。

【 0050 】

二酸化硫黄中で消耗した除去された凝結液流 51 は、凝結液除去器柱 60 の底部を進出し、第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器 50 に向けられ、圧縮された第 1 の除去器ガス廃水 33 からの水蒸気の凝結が、凝結液除去器へと熱を移動させ、これによって、吸収液除去器 30 内に、結合された加熱媒体および除去ガス（例えば、凝結除去媒体）として使用するための蒸気を発生させる。任意に、部分 56 はシステムから浄化されてもよい。

【 0051 】

吸収液除去器 30 からの第 1 の除去器ガス廃水 33 の圧縮の程度は、塔 31 内の蒸気 / 液接触域 32 の下位（除去）部分の圧力よりも高い圧力を有する蒸気が、第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器 50 内で除去された凝結液の加熱によって、圧縮された蒸気を発生するのに十分な高さの温度にするのに、必然的に十分である。しかし、圧縮の程度は、好適には、除去された凝結液から発生した蒸気が除去器に流れ込むのに必要な最低限に制御される。より好適には、その液排水口 35 の、吸収液除去器内の液相の温度よりも多くて約 30 高い温度、または、より好適には、多くて約 20 、または除去器内の蒸気 / 液接触域 32 の底部を出る液相の温度よりも多くて約 5 から約 10 高い温度で、除去された凝結液から蒸気が発生することが望まれる。特に好適な特定の実施形態において、第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器 50 内の除去された凝結液の加熱によって生成される蒸気の温度は、その液排水口または蒸気 / 液接触域の底部における、吸収液除去器内の液相の温度と多くて同等かそれよりもずっと低い。より一般的には、第 1 の除去器ガス冷却器 / 凝結器 50 内で発生した蒸気の温度が、その液排水口の除去器内の再生吸収媒体の温度とも、または吸収液除去器内の蒸気 / 液接触域の下位（除去）部分を出る液相の温度とも、約 ± 10 以内で異なることが望ましい。蒸気が吸収液除去器に流れ込むためには、冷却器 / 凝結器 50 内で発生した蒸気圧が、除去器内の全圧よりも必然的に高く、したがって、二酸化硫黄の分圧が限界としてゼロに近づく除去部分の液相出口でさえも、蒸気 / 液接触域の除去部分内の液相の平衡蒸気圧よりも高い。

【 0052 】

したがって、結果として生じる気相水圧駆動力は、水蒸気の凝結が、除去器内で気相と液相との間の温度差に関係なく発生することを引き起こし、蒸気 / 液接触域の除去部分内の液相の凝結および加熱が、たとえ蒸気はその域に導入されても、高くて液相の温度、またはそれよりもわずかに低い温度であることをもたらす。溶質、すなわち多価カルボン酸塩などの吸着剤の抑制作用のため、液相内では、液相の蒸気圧は同温における蒸気圧、または液相の温度が蒸気の温度よりもわずかに高い温度における蒸気圧ですらよりもわずか

10

20

30

40

50

に低くてもよい。

【 0 0 5 3 】

これらの望ましい条件を満たすため、第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の対数平均温度差(t)は、約1.5、約2、約3、約4、または約5未満であり、さらに多くて約10、約8、約6、または約5である。例えば、第1の除去器ガス冷却器/凝結器内の対数平均温度差(t)は、約1.5から約10まで、または約2から約9まで、または約2.5から約8までである。

【 0 0 5 4 】

全体の工程エネルギーおよび水収支に応じて、凝結液除去器60からの除去された凝結液の量は、吸収液除去器30内の蒸気需要を超過してもよい。したがって、除去された凝結液は、(i) 除去器ガスからの凝結水のための冷却液として、第1の除去器ガス冷却器/凝結器50に向けられ、これによって吸収液除去器への導入のために除去された凝結液を少なくとも部分的に蒸気へ変換する、凝結液流と、(ii) 工程から水を除去する放水流との間に有益に分割されてもよい。

【 0 0 5 5 】

放水としての、凝結液除去器60からの除去された凝結液の一部もまた、二酸化硫黄を含有する源ガスまたは工程原料ガス流10を調整するために、任意に使用されてもよい。図1に示されるように、蒸気-液分離器52からの除去された凝結液は、線70を通過し、原料ガスの流れに対して、二酸化硫黄吸収器11の上流にある飽和器71に導入される。飽和器は、除去された凝結液がガス流に接触し、これによって二酸化硫黄吸収器に進入する原料ガスの湿度を増加させる、1段階接触器(例えば、一般的に充填された柱、または乱雑または構造充填を含有する塔、スプレー柱またはで構成される)を含んでもよい。飽和器を出る水流は、本工程から除去されてもよい。飽和器は、吸収器に進入する前に、二酸化硫黄を含有するガスを蒸発冷却によって冷却し、酸性ガス(例えば、硫酸、塩酸、三酸化硫黄)を除去する。不純物の集積を避けるために、利用される水が脱イオン化または蒸留されなくてはならない吸収器内でガスを加湿するのと比較して、飽和器は、増分費用削減を提供する低品質の水を利用した、原料ガス流の加湿を有利に許容する。飽和器を出る水流は二酸化硫黄で飽和しているものの、この流量は小さい。さらに、例えば二酸化硫黄が硫酸プラントの排ガスから回収される場所では、飽和器を出る二酸化硫黄を含んだ水流が、 SO_2 吸収器内の希釈水として使用されてもよい。パス間プラントにおいて、パス間吸収器内の希釈のために水が有利に使用され、関係する二酸化硫黄の最小の純益流量は、二酸化硫黄回復装置を通して復帰し、工程から失われることはない。

【 0 0 5 6 】

図1の工程は、それによって第1の除去器ガスからの水蒸気の凝結によって再生される潜熱が、吸収液除去器内の吸収液の効果的な除去をもたらすために導入される、蒸気の発生のために除去された凝結液に移動される、温度差を提供するために、第1の除去器ガス廃水を圧縮する。本発明にしたがって、この温度差を発生させ、除去工程を駆動するために、他の代替手段が提供される。

【 0 0 5 7 】

除去された凝結液から発生した蒸気が、冷却器/凝結器50の蒸気排気口と、吸収液除去器30との間の流れの中で、圧縮器39によって圧縮される図2は、図1の工程に対するある代替手段を図示する。図面は、機械圧縮器による蒸気の圧縮を示すが、蒸気は、必要な圧縮を実現するために蒸気式抽出器の首に導入されてもよい。ガス/液相が域を通して上方へと通過する間の過度の圧力低下を回避するために、除去器30の直径の大きさが定められされ、充填材、または除去器30の蒸気/液接触域32内の他の物質移動促進構造が設計される。第1の除去器ガス排気口34および第1の除去器ガス廃水33を冷却器/凝結器50に運搬するのに使用される線もまた、過度の圧力低下を回避するために大きさが定められる。その交換器の除去された凝結液側の圧力よりも高い、冷却器/凝結器50の第1の除去器ガス側の圧力を保存することによって、水蒸気が第1の除去器ガス廃水から凝結し、さらに蒸気が除去器30内での使用のために凝結液側で発生するにつれて、

それによって熱が除去された凝結液に移動される、温度差が確立される。冷却器/凝結器 50 内で発生した蒸気は、線 57 を通して除去器内へと導入するために蒸気を圧縮する、圧縮器 39 の吸引側に導入される。

【0058】

除去ガスから生じる水蒸気の凝結の潜熱を回収するため、圧縮器 39 は第 1 の除去器ガスが冷却器/凝結器 50 に到達するときに、冷却器/凝結器の除去器ガス側の圧力が、冷却器/凝結器の除去された凝結液側上の除去された凝結液から発生した蒸気圧より高くなるようなレベルに、蒸気圧を上昇させる。より具体的には、圧縮の程度は、冷却器/凝結器の第 1 の除去器ガス側上で水蒸気が凝結する水飽和圧力が、冷却器/凝結器の除去された凝結液側上に蒸気が発生する圧力よりも高くなるのに十分である。

10

【0059】

図 2 の工程で実現される温度および圧力差は、好適には、第 1 の除去器ガス廃水が、除去器のガス排気口から冷却器/凝結器のガス吸気口へと流れる間に圧縮される図 1 の実施形態において、冷却器/凝結器 50 に普及するものと本質的に同じである。蒸気/液接触域に普及する絶対圧もまた、好適には、図 1 および図 2 に示されるそれぞれの実施形態と同様の範囲にある。どちらの場合においても、大気圧よりもわずかに高い圧力、例えば約 15 から約 18 psia まで (約 100 から約 125 kPa 絶対圧まで) を除去器内で維持することが望ましい。しかしながら、図 2 の工程では蒸気のみが圧縮されるため、水蒸気の分圧を水の沸点より高い温度で冷却器/凝結器 50 の除去された凝結液側上に水蒸気が凝結するレベルにする間に、第 1 の除去器ガスの二酸化硫黄成分もまた圧縮されなくてはならない図 1 の工程における最適圧力よりも、図 2 の工程における吸収液除去域内の最適圧力はわずかに低くてもよい。

20

【0060】

図 2 の工程の残余は、図 1 に関して上述した方法と実質的に同一の方法で運転される。

【0061】

図 1 および 2 の工程は、同等のエネルギー効率を提供するものの、図 2 の工程の利点は、圧縮を受ける流からの二酸化硫黄の実質的な不在である。これは、圧縮される液が、一般的に図 1 の工程で圧縮される液よりも腐敗性が小さく、したがって、圧縮器または抽出器のための構造物の材料の維持管理および選択の両方における削減を提供することを意味する。

30

【0062】

二酸化硫黄を吸収液から除去する唯一のエネルギー源を、第 1 除去器ガス冷却器/凝結器内の除去された凝結液から発生した飽和蒸気に依存することは、吸収器に循環し回帰された再生吸収媒体における、さらに最終的には吸収器と除去器との間の吸着剤媒体回路における、水の純益増加を引き起こす。実際、生蒸気のみ依存する除去器運転はどれも、二酸化硫黄の気化熱を提供するために添加されなくてはならない蒸気の増分、および周囲への熱の損失から生じる増分が原因で、必然的にこの効果を有する。したがって、本回路内での水収支の制御は、さもなければこの工程の計画内で得られたかもしれない水部分の除去のためのいくつかの手段を必要とする。この目的のために多様な選択肢が利用可能である。例えば、再沸器 37 内の外部源から供給されたエネルギーは、第 1 の除去器ガスがわずかに高い水蒸気負荷を持つように、その温度をわずかに増加させてもよく、第 1 の除去器ガス冷却器/凝結器は、水収支を維持するのに十分な水蒸気の増分を除去するために、わずかに高い t およびわずかに高い排出ガス温度で運転されてもよい。これは、図 1 の実施形態における第 1 の除去器ガスのわずかに大きな圧縮、または図 2 の実施形態における除去流のわずかに大きな圧縮を必要とし得る。代替手段として、再生吸収液のいくらかまたは全ては、交換器 40 および/またはトリム冷却器 42 を回避してもよく、これによって収支を維持するために排気ガスの水蒸気成分を徐々に増加させる吸収器が、わずかに高い温度で運転することを許す。

40

【0063】

図 1 の工程の典型的な運転において、吸収器/除去器回路のどの配置転換中においても

50

、水分量の約2%の増加が経験された。燃焼排ガスが、石炭の硫黄成分を反映するレベルの二酸化硫黄を含有する、または他の硫黄を含有する炭素燃料が27で吸収器に運搬されるある実施形態において、交換40およびトリム冷却器42の周辺の再生吸収媒体を回避すること、および吸収媒体を40で吸収器に供給することによって、収支が実現されてもよい。吸収器を35で出る排気ガスは、吸収液除去器内の吸収液から二酸化硫黄を気化するために必要な蒸気の増分から生じる、増加の収支を保つのに十分な水蒸気を持つ。

濃厚ガス流からの二酸化硫黄の回収

【0064】

本発明の工程は、接触式硫酸プラント、および比較的弱二酸化硫黄を含有する廃水を発生する他の運転の排ガスからの、二酸化硫黄の回収に適する。しかしながら、それは、比較的濃厚な二酸化硫黄ガス流を発生させる運転を含む二酸化硫黄回収を必要とする他の工程運転にも適用可能である。原料ガスから二酸化硫黄を吸収する反応は典型的に発熱的であるため、二酸化硫黄成分が10体積%、15体積%、20体積%、25体積%、30体積%、40体積%、またはそれより高い値と同じくらい高いガス流を含む、例えば約2から約4体積%まで、またはそれより高い二酸化硫黄を含有する濃厚ガスから二酸化硫黄を回収するために工程が使用される吸収器内では、かなりの反応熱が発生する。例えば、二酸化硫黄濃度は、少なくとも約4体積%、または少なくとも約5体積%、または少なくとも約10体積%、または少なくとも約15体積%、または少なくとも約20体積%、または少なくとも約30体積%であってよい。

【0065】

本発明の工程は、そのような濃厚な二酸化硫黄を含有するガス流からの二酸化硫黄の回復に非常に容易に受け入れられる。しかしながら、ガス流の二酸化硫黄成分が高い場所では、発熱吸収反応で発生した顕熱が場合によっては吸収効率および/または循環吸収媒体の吸収能力を著しく損なうレベルまで、吸収液の温度を急激に上昇させ得る。例えば、流入する原料ガスの二酸化硫黄濃度が2.9体積%に達するテトラグライムを吸着剤として使用する吸収システムにおいては、さもなければ適切な吸収器内のL/G比で、典型的に望ましい温度である17から30までの温度まで、吸収液の温度が上昇し得る。流入ガスの二酸化硫黄成分が43モル%である場合、温度は典型的に17°から49°まで上昇し得る。テトラグライム吸収システムにとって、このような温度上昇は吸収媒体が二酸化硫黄を吸収する能力を著しく損ない得る。

【0066】

図3および4は、2つの既知の二酸化硫黄吸収溶剤の平衡吸収能力に対する、温度の悪影響を図示する。図3に図示されるように、100重量%テトラグライム(100S)を吸着剤としてガス中に4モル%SO₂で使用すると、たとえ20°から30°までの狭い範囲であっても、吸収媒体の収着容量は温度が上昇するにつれて大幅に減少する。さらに高い温度では、低下はそれほど極端ではないものの、吸収能力は低下し続ける。図4に図示されるように、原料ガスが30モル%SO₂を含む場合、純テトラグライム(100S)の吸収能力は、温度が上昇するにつれてより均一に減少する。図3および4にも示されるように、他のテトラグライム吸着剤、すなわち95.5-5W(95重量%テトラグライムおよび5重量%水)を使用しても、吸収能力の同等な減少が発生する。したがって、二酸化硫黄に富んだ吸収液内において比較的低い二酸化硫黄濃度を引き起こす、吸収器を通過する液相での温度上昇の程度を減少させるために、2体積%以上の二酸化硫黄を含有する濃厚ガスには、吸収媒体の流れの増加が一般的に必要とされる。

【0067】

吸収媒体および吸収液の流量の増加は、2つの重要な方法で吸収液除去器に重い負担をかける。これは、そこから二酸化硫黄を除去するために、吸収液を適切な温度に加熱するためのエネルギー需要を増加させるため、本工程のエネルギー効率を減少させる。しかし、これは除去柱全体を通して質量流量の増加をも与え、これが蒸気/液接触域を氾濫させることなく、液流量を収容するのに必要な柱全体の直径を大きくする。液相流量のより早

10

20

30

40

50

い速度は、吸収柱の直径の増加にもまた影響する。

【 0 0 6 8 】

二酸化硫黄吸収工程のさらに好適な特徴にしたがって、冷却が、吸収（すなわち、ガス / 液接触）域を通過する際の吸収媒体内の温度上昇を減少させるため、したがって、吸収器および除去器の両方の比較的低い L / G 比での運転を可能にするため、吸収器の溶剤において提供される。特に吸収域の下位部分において、吸収媒体内の温度上昇を制御することは吸収媒体の平衡能力を保存し、したがって吸収域内の二酸化硫黄のガス相から液相への物質移動のための駆動力、および液相内の吸着剤との二酸化硫黄の反応の駆動力を保存する。比較的低い液相温度は、二酸化硫黄と吸着剤との反応が発熱平衡反応である液相内での、二酸化硫黄付加物への変換の程度にもまた有利に働く。好適には、吸収液は吸収器内のガス液 / 接触域から引出され、外部熱交換器を通して循環し、吸収域へと回帰される。より具体的には、循環吸収液は、冷却された循環吸収液が前述の域に回帰される領域の下、空間を置いて配置される領域内のガス / 液接触域から除去され、したがって、冷却された吸収液が回帰され、好適には二酸化硫黄の吸収の大部分が生じ、吸収熱の大部分が発生する領域の下の、吸収域内の部分を定義する。

10

【 0 0 6 9 】

例えば、図 5 に図示されるように、高温の二酸化硫黄に富んだ吸収液 17 の一部は液出口 18 から引出され、または吸収器 11 内の垂直ガス / 液接触域 13 の底部近くの領域 13.1 から引出され、吸収熱が冷却液への移動によって除去される外部熱交換器 80 を通じて循環される。冷却された吸収液は、高温の吸収液が引出される領域の上に空間を置いて配置されるが、ガス / 液接触域の頂部の下に空間を置いて配置される、ガス / 液接触域の領域 13.2 内の吸収器に回帰される。より好適には、冷却された循環吸収液が回帰される領域 13.2 は、ガス / 液接触域の下位部分内にある。

20

【 0 0 7 0 】

二酸化硫黄吸収器 11 と外部熱交換器 80 との間の吸収液の循環は、質量流の増加、および領域 13.1 と 13.2 との間に収まる吸収域の循環部分内における吸収液の不可避な逆混合を引き起こし、これは前述の域のこの部分における二酸化硫黄の除去のための質量移動の増加をわずかに相殺し得る。したがって、好適には、回帰領域 13.2 はガス / 液接触域の頂部の下に、少なくとも移動ユニット 1 つ分の高さの間隔を置いて設置され、したがって、領域の頂部の下に少なくとも 1 つの移動ユニットを含む吸収域の、精留部分を定義する。好適には、精留部分は、少なくとも 2 つの移動ユニットを含む。回帰領域 13.2 が、引出領域 13.1 の上に、少なくとも移動ユニット 1 つ分、より好適には少なくとも移動ユニット 2 つ分の高さの間隔を置いて設置されることもまた望ましい。回帰領域 13.2 と引出領域 13.1 との間の吸収域の循環部分、および回帰領域 13.2 と吸収域の頂部との間の精留部分の両方の中に、適切な質量移動能力を収容するために、好適には、吸収域全体が、少なくとも 3 つ、より好適には少なくとも 4 つの移動ユニットを含む。精留部分において、ガスおよび液流の両方が実質的な栓流の中にあるため、質量移動の最大限の駆動力は、その部分内で提供され、排気ガス内における二酸化硫黄濃度を、排出基準を満たすレベルまで削減することを許す。循環液回帰領域 13.2 の配置の適切な選択は、水吸収媒体の吸収能力、または精留部分における物質移動駆動力に対してかなりの悪影響を有する精留部分内で吸収 / 反応熱を発生させるために、そこから上流へと流れるガス内の二酸化硫黄レベルが十分な高さではない、領域の選択に基づく。

30

40

【 0 0 7 1 】

好適には、吸着剤がテトラグライムの場合、冷却された循環吸収液がガス / 液接触領域に回帰される領域 13.2 は、高くて約 40 °C、より好適には高くて約 30 °C、最も典型的には約 15 °C から約 25 °C までの温度に維持される。テトラグライムシステムでは、高温の循環吸収液がガス / 液接触域から除去される領域 13.1 の温度は、好適には、高くて約 45 °C、より好適には高くて 35 °C、最も典型的には約 15 °C から約 30 °C までの温度に維持される。当業者は、異なる温度、場合によってはかなり異なる温度範囲が、他の吸着剤にとっては最適であると認識するであろう。例えば、吸着剤がリンゴ酸ナトリウム

50

である場合、冷却された循環吸収液がガス/液接触領域に回帰される領域 13.2 は、高くして約 45 °、より好適には高くして約 45 °、最も典型的には約 20 ° から約 40 ° までの温度に維持される。この場合、高温の循環吸収液がガス/液接触域から除去される領域 13.1 の温度は、好適には、高くして約 50 °、より好適には高くして 40 °、最も典型的には約 25 ° から約 35 ° までの温度に維持される。どちらの場合でも、領域 13.1 と 13.2 との間の循環速度は、これらの温度制約、および吸収工程のユニットのエネルギー発生によって決定される。

【0072】

便宜上、高温の二酸化硫黄に富んだ吸収液 17 の前方流部分は、外部熱交換器 80 の上流の循環吸収液流から引出され、吸収液除去器 30 へと向けられる。

10

【0073】

循環吸収液回帰領域 13.2 の配置は、二酸化硫黄吸収域の吸収分析結果に基づいて選択されてもよい。異なる吸収媒体を使用した典型的な分析結果が、図 6 に図示される。

【0074】

原料ガスがガス/液接触域において吸収媒体と接触する際の、吸収が即時で実質的に定量的である場合、吸収効率を保存し、吸収液除去器中の効率的なエネルギー使用と一致するレベルまで吸収液の体積流量を制御するのに、1 単体の吸収液冷却回路で通常は十分である。しかしながら、二酸化硫黄に対する吸着剤の親和性がより制限される場合には、吸収液除去器の効率的な運転のために、吸収域を通した二酸化硫黄の濃度勾配、すなわちガス流（および液流）における二酸化硫黄の濃度が、吸収域までの距離に応じてガス吸気口上で減少する速度が、望ましくもあるように、ごく少なくともよい。そのような状況では、吸収器および除去器の運転におけるより一層の効率性が、吸収（すなわち、ガス/液接触）域内のガス流路に沿って、垂直に間隔を置いて配置された 2 つまたはそれ以上の冷却ループを使用することによって実現されてもよい。例えば、図 5 に図示されるように、2 つのそのようなループが示される。第 2 の冷却ループ内で、吸収器 11 のガス/液接触域 13 を降下する高温の二酸化硫黄に富んだ吸収液の第 2 の部分が、冷却された循環吸収液が第 1 の冷却ループ内でガス/液接触域に回帰され、吸収熱が冷却液への移動によって除去される外部熱交換器 81 を通して循環される領域 13.2 上の、領域 13.3 から引出される。冷却された吸収液は、高温の吸収液が引出される領域 13.3 の上に空間を置いて配置されるが、ガス/液接触域の頂部の下に空間を置いて配置される、ガス/液接触域の領域 13.4 内の吸収器に回帰される。

20

30

【0075】

図 7 は、二酸化硫黄勾配が比較的浅くなるように、二酸化硫黄が吸着剤に対するごく少ない親和性を有する、吸収器/除去器システムの運転を図示する。図 7 は、冷却ループなし、1 つの冷却ループ、2 つの冷却ループ、および 3 つの冷却ループをそれぞれ含有するシステムの、異なる曲線に対する移動ユニット間の頂部、つまり域のガス排気口からの距離として表される吸収域内の配置の機能としてのそれぞれの事例において、吸収域内のガス流における、吸収液の温度および二酸化硫黄濃度を描画する。1 つ、2 つ、または 3 つの冷却ループの効果のデータもまた、下述の表 1 に明記される。

【表 1】

冷却ループの蒸気必要量に対する影響

吸収器上の冷却ループ数	0	1	2	3
吸収器の底部温度 (°C)	30	20	20	20
排出物 (SO ₂ ppm)	929	948	970	985
溶剤流量 (MM lb/hr)	2.1	1.6	1.3	1.3
再沸器負荷 (MM Btu/hr)	70.5	59.4	53.3	52.7
蒸気 : SO ₂ 比	1.1	0.93	0.83	0.82
蒸気の削減	0%	15.70%	24.40%	25.20%

10

【0076】

図7に描画される、および表1に示されるデータは、吸収器が（基本的に移動ユニットに対応する）15段階を含む、二酸化硫黄吸収システムからのものである。循環吸収液が冷却されるどの場合でも、引出領域は段階15であり、さらに回帰領域が段階13である、少なくとも1つのループがある、すなわち、回帰領域は、吸収域の底部から基本的に移動ユニット2つ分の高さの間隔を置いて設置され、さらに前述の域の頂部から移動ユニット12個分の高さの間隔を置いて設置される。第2のループが添加される場所では、引出領域は段階10であり、回帰領域は段階8であり、さらに第3のループが使用される場所

20

【0077】

これらの描画および作表は、本工程の全体的なエネルギー効率に貢献する1つまたはそれ以上の冷却ループの価値を図示する。表1に示されるように、1つの冷却ループは、冷却のない運転と比較して、吸収液除去器における蒸気の使用を約15%削減する。2つの冷却ループを有する運転は、冷却のない運転と比較して、蒸気の消費を24%削減し、さらに3つの冷却ループを有する運転は、冷却のない運転と比較して、蒸気の消費を25%削減する。冷却なしでは、温度は最高で31に到達する。最高温度は、1つ、2つ、または3つの冷却回路の導入によって、それぞれ、27、22.5、19に低下する。

30

【0078】

図7および表1にその操作が反映されるシステムと比較すると、吸着剤としてリンゴ酸ナトリウムなどの多塩基酸を使用する二酸化硫黄吸収工程においては、単一冷却ループのみが典型的に正当化される。

【0079】

図5に図示される工程の残余は、図1または図2に関して上述した方法で実質的に運転される。しかしながら、本発明にしたがって、吸収器11内の吸収媒体における温度上昇を制御することは、第1の除去器ガス廃水または除去された凝結液から発生する蒸気を圧縮することによって、除去流を発生させるためのエネルギー源を提供することとは、無関係に実施され得ると理解されるべきである（すなわち、本工程は、吸収液除去柱30のエネルギー源として、再沸器37に全面的に依存してもよい）。

40

【0080】

本発明またはその好適な実施形態の要素を導入する際、冠詞「a」、「an」、および「the」は、1つ以上の要素があることを意味すると意図される。「comprising（含む）」、「including（含む）」、および「having（有する）」という用語は包括的であり、記載された要素の他に追加の要素が存在し得ることを意味すると意図される。

【0081】

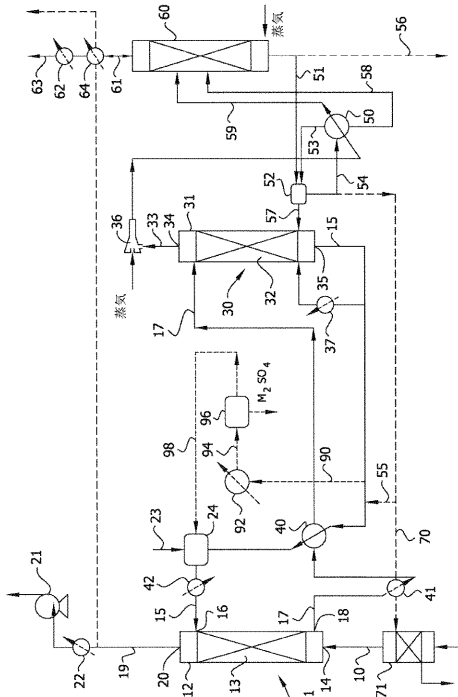
このことから、本発明のいくつかの目的が実現され、他の有利な結果が達成されるということが理解される。

【0082】

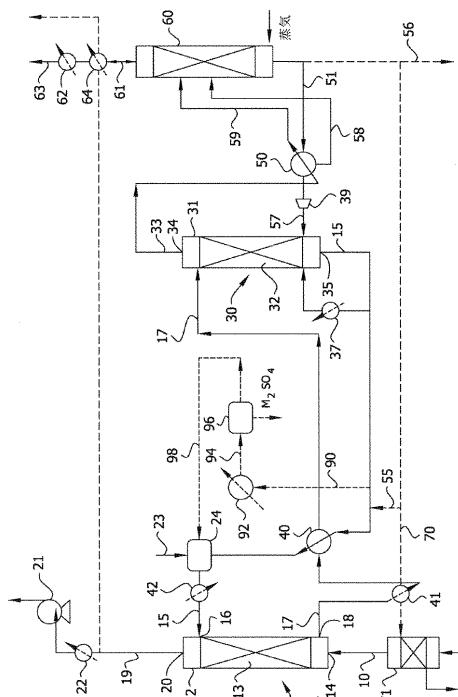
50

上述の構成および工程には、本発明の範囲から逸脱せずに多様な変更がなされ得るため、前述の記載に含まれるあらゆる内容は、制限的ではなく、例示的な意味で解釈されるべきであると意図される。

【図1】

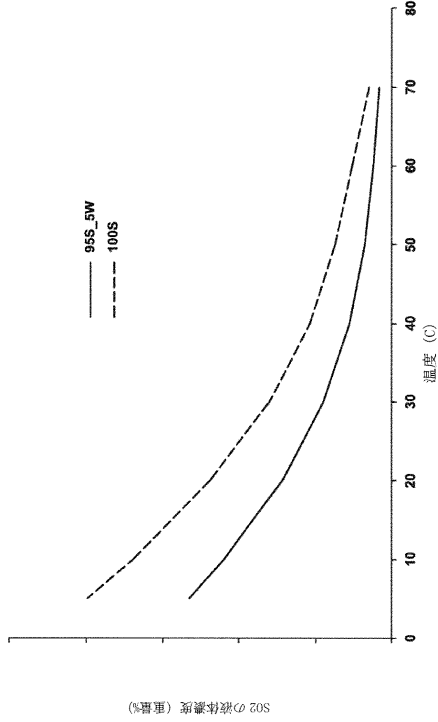


【図2】



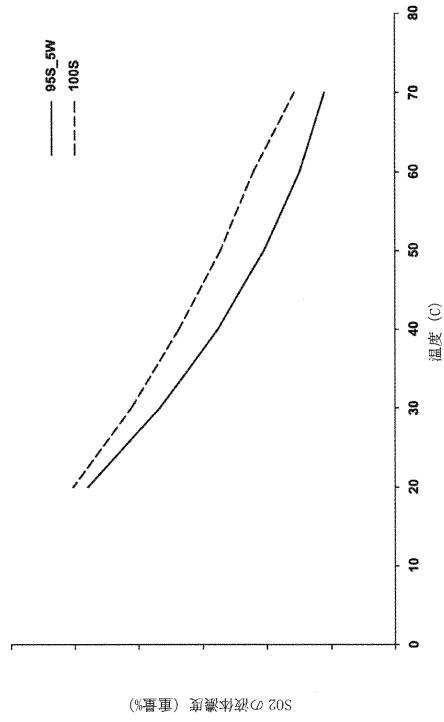
【 図 3 】

テトラグラライム (4 モル%) における SO₂ の溶解性

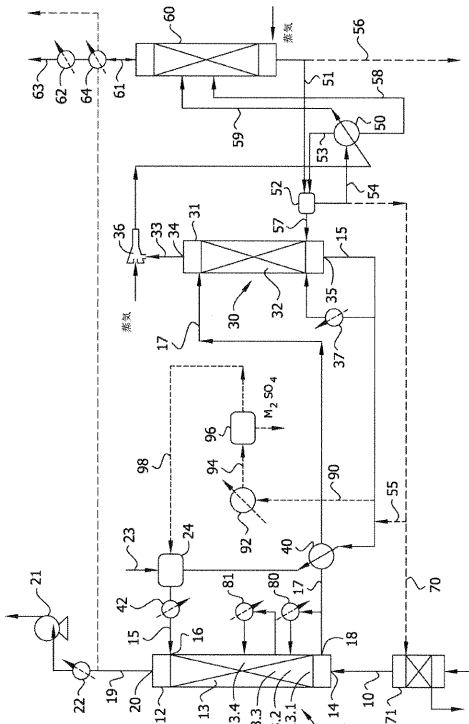


【 図 4 】

テトラグラライム (30 モル%) における SO₂ の溶解性

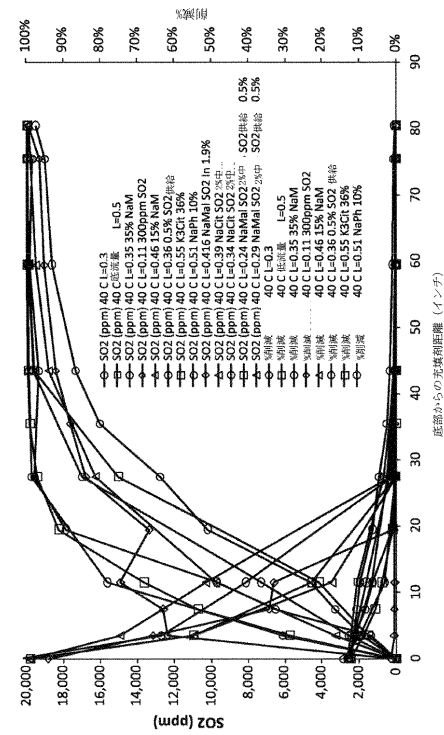


【 図 5 】



【 図 6 】

柱の高さの開数に伴う SO₂ および除去



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 53/14 (2006.01) B 0 1 D 53/62 Z A B
B 0 1 D 53/14 2 0 0

(72)発明者 エルネスト・ベラ - カスタネダ
アメリカ合衆国 6 3 0 1 7 ミズーリ州チェスターフィールド、ホイトビー・ロード 2 2 2 0 番

審査官 佐々木 典子

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 9 6 2 1 6 (J P , A)
特開昭 5 1 - 0 8 9 8 7 6 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 2 1 2 5 1 0 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 0 0 5 3 8 (J P , A)
特開昭 5 5 - 0 8 4 5 1 9 (J P , A)
特開昭 6 0 - 2 5 5 1 0 3 (J P , A)
米国特許第 0 2 8 7 8 0 9 9 (U S , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 0 6 1 5 3 3 (U S , A 1)
特表 2 0 1 1 - 5 0 0 3 2 6 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 0 7 2 0 9 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 0 1 D 5 3 / 3 4 - 5 3 / 8 5
B 0 1 D 5 3 / 9 2 , 5 3 / 9 6
B 0 1 D 5 3 / 1 4 - 5 3 / 1 8