



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 261 311 A5

4(51) B 01 D 15/04
B 01 J 41/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP B 01 D / 305 162 2	(22)	20.07.87	(44)	26.10.88
(31)	P3624768.5	(32)	22.07.86	(33)	DE

(71)	siehe (73)
(72)	Krebs, Ernst; Schliebener, Claus, Dr. Dipl.-Chem.; Baur, Karl, Dr. Dipl.-Chem., DE
(73)	Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Verhinderung der Korrosion durch saure Anionen von Apparateilen(55) Korrosion, Anion, Apparateil, Abgas, Wäsche, Lösungsmittel, Ionentauscher, SO₂

(57) Es wird ein Verfahren zur Verhinderung der Korrosion durch saure Anionen von Apparateilen beschrieben. Die Apparateile werden verwendet im Zuge der Entfernung von SO₂ aus Abgasen durch Wäsche mit einem physikalisch wirkenden Lösungsmittel, das Aufnahme von SO₂ regeneriert und zur Wäsche zurückgeführt wird. Für den Fall, daß saure Anionen beispielsweise bei Betriebsstörungen in das Lösungsmittel gelangt sind, wird vorgeschlagen, daß die sauren Anionen mittels eines Ionenaustauschers 16 aus dem Lösungsmittel entfernt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verhinderung der Korrosion durch saure Anionen von Apparate­teilen, die verwendet werden im Zuge der Entfernung von SO₂ aus Abgasen durch Wäsche mit einem physikalisch wirkenden Lösungsmittel, das nach Aufnahme von SO₂ regeneriert und zur Wäsche zurückgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die sauren Anionen mittels eines Ionenaustauschers aus dem Lösungsmittel entfernt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein schwachbasischer Ionenaustauscher verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Entfernung der sauren Anionen in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Anionenentfernung in Gegenwart von 10 bis 25 Gew.-% Wasser bezogen auf das Lösungsmittel durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die sauren Anionen aus dem regenerierten Lösungsmittel entfernt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ionentauscher diskontinuierlich zugeschaltet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verhinderung der Korrosion durch saure Anionen von Apparate­teilen, die verwendet werden im Zuge der Entfernung von SO₂ aus Abgasen durch Wäsche mit einem physikalisch wirkenden Lösungsmittel, das nach Aufnahme von SO₂ regeneriert und wiederverwendet wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das Problem der Entfernung von SO₂ aus Verbrennungsgasen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Diese Verbrennungs- oder Rauchgase entstehen in der Regel durch Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen, wie Öl, Kohle oder Erdgas. Die Entfernung von Schwefeloxiden, insbesondere SO₂, kann dabei in günstiger Weise durch Wäsche mit einem Absorptionsmittel durchgeführt werden. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in Linde-Berichte aus Technik und Wissenschaft, 57, 1985, Seite 3 bis 13 beschrieben.

Das Rauchgas wird bei dem bekannten Verfahren abgekühlt und vorgereinigt. Diese Vorreinigung wird zweckmäßig durch eine Wasservorwäsche erreicht, in der das Rauchgas gleichzeitig soweit abgekühlt wird, wie es die Kühlwasserbedingungen erlauben. In der Wasservorwäsche werden Halogenide, wie HCl und HF, vollständig, SO₃ zum größten Teil ausgewaschen. Darüber hinaus findet auch eine Feinentstaubung statt. Das vorgewaschene Gas enthält damit keine Bestandteile mehr, die Störungen in der nachfolgenden eigentlichen SO₂-Wäsche bewirken könnten. In der SO₂-Wäsche wird bei dem bekannten Verfahren ein Lösungsmittel eingesetzt, das als Hauptkomponente Tetraäthylenglykoldimethyläther enthält. Sollte die Wasservorwäsche aus irgendwelchen Gründen nicht zuverlässig genug arbeiten oder im Falle von Betriebsstörungen, so kann z. B. Chlorid in das Lösungsmittel eingetragen werden. An Werkstoffen, die gegen beispielsweise Chlorid nicht resistent sind, kann dann Lochfraß oder Spaltkorrosion auftreten und zur schnellen Zerstörung des Werkstoffes führen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die genannten Nachteile zu vermeiden.

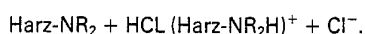
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, saure Anionen aus dem Lösungsmittel zu entfernen, wenn diese beispielsweise bei Betriebsstörungen in das Lösungsmittel gelangt sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die sauren Anionen mittels eines Ionenaustauschers aus dem Lösungsmittel entfernt werden.

Untersuchungen haben ergeben, daß starke saure Anionen, wie Chlorid-, Fluorid-, Sulfat-Ionen auf einfache Weise aus organischen Lösungen mittels Ionenaustauscher entfernt werden können. Nach vollständiger Beladung mit den Anionen kann der Ionenaustauscher regeneriert werden.

Als besonders günstig hat sich die Verwendung eines schwachbasischen Ionenaustauschers erwiesen. Die schwachbasische Aminogruppe des Harzes reagiert beispielsweise gemäß



Die Regenerierung eines derartigen handelsüblichen Ionentauschers kann z. B. mit wäßriger Natronlauge durchgeführt werden.

Im Falle des physikalisch wirkenden SO₂-Lösungsmittels ergab sich bei Untersuchungen, daß die nutzbare Volumenkapazität des handelsüblichen Ionentauscherharzes für die sauren Anionen nur ein Viertel der vom Hersteller angegebenen Kapazität entsprach. Durch Zugabe von Wasser wurde überraschenderweise die Kapazität des Ionentauscherharzes erheblich erhöht. Gibt man etwa einem Lösungsmittel, das bereits 5 Gew.-% Wasser — entsprechend einer molaren Konzentration von 38% — enthält, weitere 10 Gew.-% Wasser — entsprechend 67 Mol-% — zu, so erhöht sich in unerwarteter Weise die Kapazität des Ionentauscherharzes gegenüber dieser Mischung auf $\frac{2}{3}$ des für wäßrige Lösungen geltenden Wertes. Daraus ergibt sich, daß in zweckmäßiger Weiterbildung des Erfindungsgedankens die Anionenentfernung in Gegenwart von 10 bis 25 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Lösungsmittel durchgeführt wird.

Der geschilderte Effekt läßt sich in einer großtechnischen Anlage ausnützen, wenn man gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die sauren Anionen aus dem regenerierten, d. h. nach der Desorption des mit SO₂ beladenen Lösungsmittels entfernt.

Da die störenden, korrosiv wirkenden sauren Anionen üblicherweise nicht in das Lösungsmittel gelangen, sondern nur in Ausnahmefällen, genügt es nach einer bevorzugten Ausführungsform des Erfindungsgedankens, den Anionentauscher diskontinuierlicher zuzuschalten. Dies bedeutet insbesondere, daß der Ionentauscher nur in Störfällen in Betrieb genommen wird.

Die Erfindung ist auf physikalisch wirkende Lösungsmittel anwendbar, die sich zur Absorption von SO₂ aus Rauchgasen oder anderen Abgasen eignen, wie beispielsweise Äthylenglykole und deren länger kettige Homologe, wie Polyäthylenglykole auf Äthylenglykoldialkyläther und deren länger kettige Homologe, wie Polyäthylenglykolalkyläther.

Ausführungsbeispiele

Im folgenden sei das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Über Leitung 1 treten 80000 Nm³/h SO₂-haltiges Rauchgas in eine Waschsäule 2 ein. Die Waschsäule 2 enthält zwei Waschabschnitte. Der erste, unterste besteht aus einer Wasservorwäsche mit einem geschlossenen Wasserkreislauf 3. Die Wasservorwäsche dient zum einen zum Abkühlen des Rauchgases, wobei die aus dem Rauchgas aufgenommene Wärme über einen Wärmeaustauscher 4 an Kühlwasser abgegeben wird. Die Wasservorwäsche bewirkt andererseits auch eine wirkungsvolle Vorreinigung. Im Rauchgas sind beispielsweise 4 Nm³/h HCl mit eingetragen. An einem Prallblech 5 scheiden sich 80% des HCl, d. h. 3,2 Nm³/h ab und werden über Leitung 6 abgeschlämmt. In die Wasserwäsche gelangen somit noch 0,8 Nm³/h HCl (= 35,7 mol/h = 1268 g Cl⁻/h). Dies bedeutet eine Konzentration im Kreislaufwasser von 1268 g Cl⁻/h/3200 l/h
Abschlämmung = 0,4 g Cl⁻/l.

Aus der Wasserwäsche steigt das auf Umgebungstemperatur abgekühlte Gas durch einen Kaminboden in die eigentliche Wäsche, in dem die Entschwefelung stattfindet. Beim Aufsteigen des Gases kann Wasser aus dem Wasserkreislauf mitgerissen werden, wenn die Wasserwäsche bei einem Störfall schäumt oder staut.

Über Leitung 7 wird regeneriertes Lösungsmittel zugeführt, das im Gegenstrom zu dem aufsteigenden Rauchgas aus diesem das SO₂ absorbiert. Am Kopf der Waschsäule 2 wird über Leitung 8 gereinigtes Gas abgezogen.

Das mit SO₂ beladene Lösungsmittel wird über Leitung 9 abgezogen, in einem Wärmeaustauscher 10 gegen regeneriertes Lösungsmittel angewärmt und eine Waschregeneriersäule 11 im oberen Bereich aufgegeben. Über eine Sumpfheizung 12 wird das im Lösungsmittel vorhandene SO₂ ausgetrieben und verläßt die Regeneriersäule 11 am Kopf über Leitung 13.

In dem von SO₂ befreiten Lösungsmittel, das vom Sumpf der Regeneriersäule 11 über Leitung 14 abgezogen wird, ist nunmehr noch Chlorid sowie gebildete Schwefelsäure enthalten. Um diese Anionen zu entfernen, wird das regenerierte Lösungsmittel nach Abkühlung im Wärmeaustauscher 10 über ein Ventil 15 einem Ionentauscher 16 zugeführt, der ein schwachbasisches Harz aufweist. Das Harz belädt sich bei Überleiten des Lösungsmittels mit den Anionen, so daß über Leitung 17 mit Ventil 18 und Pumpe 19 HCl und sulfatfreies Lösungsmittel abgezogen werden kann, das über Leitung 7 zurück in die Wäsche geführt wird. Über Leitung 20 kann der Ionentauscher mittels Natronlauge regeneriert werden, die über Leitung 21 zusammen mit den Anionen abgezogen wird.

Die beim Störfall oder in Spuren oder kontinuierlich eingetragene Menge Cl-Ionen muß entfernt werden. In dem Lösungsmittel sind überdies 20 mval Schwefelsäure pro Liter Lösungsmittel enthalten, die ebenfalls entfernt werden müssen. Bei 100 Gew.ppm zulässigem Cl-Gehalt im Lösungsmittel sind stündlich 150 l Lösungsmittel durch den Ionentauscher zu schicken. Bei einer Laufzeit von 1 Woche zwischen zwei Regenerationen (168 Std.) sind ca. 1000 l Anionentauscherharz erforderlich.

In nachfolgender Tabelle sind für einige handelsübliche Anionentauscher Versuchswerte zur Entfernung von Chlorid und Sulfat aus einem Tetraäthylenglykoldialkyläther enthaltenden Lösungsmittel zusammengestellt.

Tabelle

Art	Lösungsmittelvolumen bis zum Durchbruch pro 50 ml Harz	Durchbruchskonzentration Cl(g/l)	Durchbruchkonzentration SO ₄ (g/l)	Nutzbare val/l	Kapazität % der Herstellerangaben
schwach basisch	200	n. b.	n. b.	0,18	16
schwach basisch	150	0,2	n. b.	0,13	12
mittel basisch	330	0,24	0,15	0,29	26
stark basisch	250	0,57	n. b.	0,22	20
mittel basisch	850	0,67	n. b.	0,75	68

Die Tabelle zeigt, daß mit einem mittelbasischen, makroporösen Ionenaustauscher ein Viertel der vom Hersteller angegebenen nutzbaren Volumenkapazität (NVK) erreicht werden kann. Bei Verdünnung des Lösungsmittels mit 10 Gew.-% Wasser (die molare Konzentration steigt hierbei von 39 auf 67%), können $\frac{2}{3}$ der NVK erreicht werden. Das Wasser wird in der Regeneriersäule der SO₂-Wäsche wieder entfernt.

Es ist demnach möglich, Chlorid (zusammen mit Sulfat) durch Ionenaustausch aus dem Lösungsmittel zu entfernen.

