

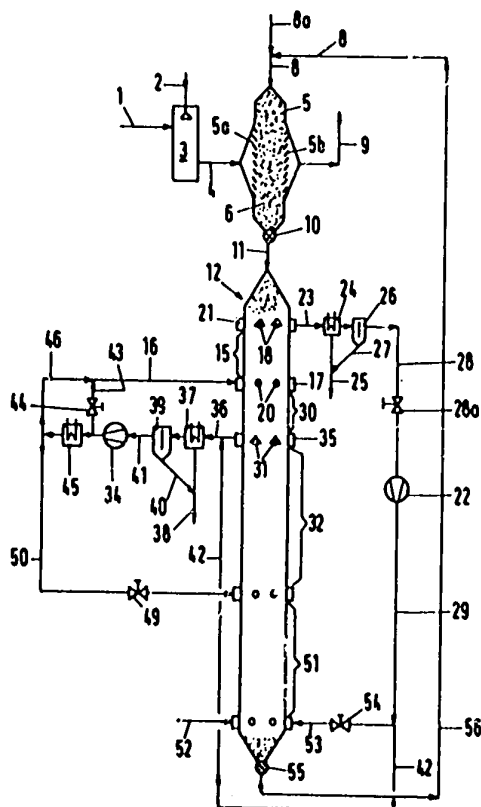
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP B 01 J / 322 022 1	(22)	21.11.88	(44)	07.02.90
(31)	P3739909.8	(32)	25.11.87	(33)	DE
(71)	siehe (73)				
(72)	Menig, Harald, Prof.; Cornel, Peter, Dr.-Chem.; Storp, Klaus, Dr.-Chem.; Hohmann, Volker; Rittinger, Günter, DE				
(73)	Laboratorium für Adsorptionstechnik GmbH, Frankfurt (M.), DE				
(74)	Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD				
(54)	Verfahren zum Regenerieren eines mit Schwefelsäure und Wasser beladenen kohlenstoffhaltigen Adsorbens				

(55) Adsorbens aus Entschwefelung von Rauchgasen, Regenerator, Trocknungszone, Reduktionszone, Desorptionszone, schwefelhaltiges Reduktionsgas, Gewinnung von elementarem Schwefel

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zum Regenerieren eines mit Schwefelsäure und Wasser beladenen kohlenstoffhaltigen Adsorbens. Erfindungsgemäß wird ein kohlenstoffhaltiges Adsorbens, das mit Schwefelsäure und Wasser beladen ist, mit schwefelhaltigem Reduktionsgas regeneriert. Das zu regenerierende Adsorbens durchwandert als Schüttung eine Trocknungszone, eine Reduktionszone, eine Desorptionszone und schließlich eine Kühlzone. Dem unteren Bereich der Trocknungszone wird Reduktionsgas mit Eintrittstemperaturen von etwa 250 bis 400 °C zugeführt, wobei das Adsorbens auf 80 bis 150 °C erwärmt wird. Das in der Trocknungszone aufwärts strömende Reduktionsgas wird am oberen Ende abgezogen, gekühlt und mindestens zum Teil in die Kühlzone geleitet. Ein Teil des Reduktionsgases strömt von oben nach unten durch die Reduktionszone. Dabei wird die H₂SO₄-Beladung des Adsorbens vollständig zu Elementarschwefel umgewandelt. Mit Temperaturen von 400 bis 650 °C strömt Reduktionsgas von unten in die Desorptionszone, es mischt sich mit dem aus der Kühlzone kommenden Gas und entfernt die Schwefelbeladung vom Adsorbens durch Desorption und Umsetzung. Am Übergang zwischen der Reduktions- und der Desorptionszone wird das Reduktionsgas abgezogen und zum Abscheiden von Elementarschwefel gekühlt. Nach erneuter Erhitzung wird ein erster Teil des Reduktionsgases zwischen Trocknungs- und Reduktionszone eingeleitet und der Rest des erhitzten Reduktionsgases wird in den unteren Bereich der Desorptionszone geführt. Figur



Patentansprüche:

1. Verfahren zum Regenerieren eines mit Schwefelsäure und Wasser beladenen, aus der Entschwefelung von Rauchgas kommenden kohlenstoffhaltigen Adsorbens in einem säulenförmigen Regenerator, den das beladene Adsorbens von oben nach unten als Schüttung durchwandert, wobei die Schwefelsäure mit schwefelhaltigem Reduktionsgas (H_2S und/oder CS_2 und/oder COS) bei Temperaturen von $150^\circ C$ bis $300^\circ C$ in einer Reduktionszone zu Elementarschwefel umgesetzt und der Elementarschwefel in einer Desorptionszone bei Temperaturen von $300^\circ C$ bis $600^\circ C$ teilweise mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff umgesetzt und der Rest mit Reduktionsgas vom Adsorbens entfernt wird, wobei man Elementarschwefel enthaltendes Reduktionsgas aus dem Bereich zwischen dem oberen Ende der Desorptionszone und dem unteren Ende der Reduktionszone abzieht, kühlt, Elementarschwefel auskondensiert und ableitet, und wobei man das von der Beladung weitgehend befreite Adsorbens vor der Wiederverwendung durch eine Kühlzone leitet, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene Adsorbens zunächst durch eine Trocknungszone (15) wandert, deren Höhe 5 bis 30 % der Höhe der Schüttung im Regenerator (12) beträgt, daß man das gekühlte, von auskondensiertem Elementarschwefel befreite Reduktionsgas erhitzt, einen Teilstrom des erhitzten Reduktionsgases mit Eintrittstemperaturen von etwa $250^\circ C$ bis $400^\circ C$ in den Bereich zwischen Trocknungs- und Reduktionszone (15; 30) einleitet und daß man den Rest des erhitzten Reduktionsgases mit Eintrittstemperaturen von $400^\circ C$ bis $650^\circ C$ der Desorptionszone (32) zuführt, daß man das Adsorbens in der Trocknungszone (15) durch aufwärts strömendes Reduktionsgas auf Temperaturen von $80^\circ C$ bis $150^\circ C$ erwärmt, teilweise oder vollständig trocknet und anschließend das Adsorbens in die Reduktionszone (30) leitet, daß man aus dem oberen Ende der Trocknungszone (15) einen Teil des Reduktionsgases mit Temperaturen von $90^\circ C$ bis $160^\circ C$ und praktisch frei von Elementarschwefel abzieht, in einem Kondensator (24) kühlt, Wasserdampf auskondensiert und entfernt und gekühltes, vom Kondensator (24) kommendes Reduktionsgas in die Kühlzone (51) leitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen variablen Teilstrom des vom Kondensator (24) kommenden, gekühlten Reduktionsgases dem zwischen Desorptions- und Reduktionszone (32; 30) abgezogenen Reduktionsgas zumischt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe der Trocknungszone 10 bis 20 % der Höhe der Schüttung im Regenerator (12) beträgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Regenerieren eines mit Schwefelsäure und Wasser beladenen, aus der Entschwefelung von Rauchgas kommenden kohlenstoffhaltigen Adsorbens in einem säulenförmigen Regenerator, den das beladene Adsorbens von oben nach unten als Schüttung durchwandert, wobei die Schwefelsäure mit schwefelhaltigem Reduktionsgas (H_2S und/oder CS_2 und/oder COS) bei Temperaturen von $150^\circ C$ bis $300^\circ C$ in einer Reduktionszone zu Elementarschwefel umgesetzt und der Elementarschwefel in einer Desorptionszone bei Temperaturen von $300^\circ C$ bis $600^\circ C$ teilweise mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff umgesetzt und der Rest mit Reduktionsgas vom Adsorbens entfernt wird, wobei man Elementarschwefel enthaltendes Reduktionsgas aus dem Bereich zwischen dem oberen Ende der Desorptionszone und dem unteren Ende der Reduktionszone abzieht, kühlt, Elementarschwefel auskondensiert und ableitet, und wobei man das von der Beladung weitgehend befreite Adsorbens vor der Wiederverwendung durch eine Kühlzone leitet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Ein ähnliches Verfahren ist in der DE-OS 3407884 und der dazu korrespondierenden, unter der Nummer 0158749 veröffentlichten EP-Anmeldung beschrieben. Beim bekannten Verfahren arbeitet man mit zwei miteinander verbundenen Reduktionszonen und einem separaten Kühlgaskreislauf. Ein ähnliches Verfahren ist auch in der EP-Anmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 0230058 beschrieben, bei welchem es um die Entfernung von Stickstoffoxiden und Schwefeloxiden aus einem Rauchgas geht. Die Stickstoffoxide und ein Teil der Schwefeloxide werden an einen regenerierbaren Al_2O_3 -Katalysator gebunden, während die restlichen Schwefeloxide durch Aktivkohle entfernt werden. Das beim Regenerieren der Aktivkohle entstehende H_2S -reiche Gas wird abgezogen und zum Regenerieren des beladenen Aluminiumoxids verwendet.

Ziel der Erfindung

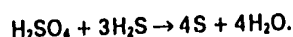
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zum Regenerieren eines mit Schwefelsäure und Wasser beladenen kohlenstoffhaltigen Adsorbens, das hoch wirksam, flexibel und wirtschaftlich ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

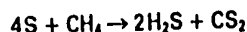
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neue Technologie für ein verbessertes, wirksames, flexibles und wirtschaftliches Regenerierverfahren aufzufinden.

Erfindungsgemäß wird in der Weise verfahren, daß das beladene Adsorbens zunächst durch eine Trocknungszone wandert, deren Höhe 5 bis 30% der Höhe der Schüttung im Regenerator beträgt, daß man das gekühlte, von auskondensiertem Elementarschwefel befreite Reduktionsgas erhitzt, einen Teilstrom des erhitzten Reduktionsgases mit Eintrittstemperaturen von etwa 250°C bis 400°C in den Bereich zwischen Trocknungs- und Reduktionszone einleitet und daß man den Rest des erhitzten Reduktionsgases mit Eintrittstemperaturen von 400°C bis 650°C der Desorptionszone zuführt, daß man das Adsorbens in der Trocknungszone durch aufwärts strömendes Reduktionsgas auf Temperaturen von 80°C bis 150°C erwärmt, teilweise oder vollständig trocknet und anschließend das Adsorbens in die Reduktionszone leitet, daß man aus dem oberen Ende der Trocknungszone einen Teil des Reduktionsgases mit Temperaturen von 90°C bis 160°C und praktisch frei von Elementarschwefel abzieht, in einem Kondensator kühlt, Wasserdampf auskondensiert und entfernt und gekühltes, vom Kondensator kommendes Reduktionsgas in die Kühlzone leitet. Als kohlenstoffhaltige Adsorbentien kommen z.B. Aktivkohlen, Aktivkokse oder Schweißkokse in Frage.

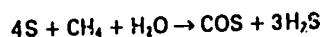
Bereits in der Trocknungszone beginnt die Reduktion der Schwefelsäure durch das H₂S-haltige Reduktionsgas nach der Reaktionsgleichung



Das H₂S-haltige Reduktionsgas erzeugt man in der Desorptionszone durch Zufuhr von Wasserstoff, der mit einem Teil der Schwefelbeladung des Adsorbens bei Temperaturen von etwa 300°C bis 600°C umgesetzt wird. Für diese Erzeugung von H₂S werden etwa 75% des insgesamt gebildeten Elementarschwefels mit Wasserstoff umgesetzt. Leitet man anstelle von Wasserstoff Kohlenwasserstoffe (z.B. CH₄) in die Desorptionszone, so setzen sie sich mit dem Schwefel und ggf. Wasserdampf etwa nach den Gleichungen



oder



um. CS₂ und COS sind ebenfalls in der Lage, mit H₂SO₄ in der Reduktionszone Elementarschwefel zu bilden, wie das bereits in der DE-OS 34 07 884 beschrieben ist. In den nachfolgenden Erläuterungen wird davon ausgegangen, daß man das Reduktionsgas durch Einleiten von Wasserstoff in die Desorptionszone erzeugt.

Zur Optimierung der Gaszusammensetzung mischt man einen Teilstrom des vom Kondensator kommenden, gekühlten Reduktionsgases dem zwischen Reduktion- und Desorptionszone abgezogenen Reduktionsgas zu. Dadurch wird vor allem die Flexibilität des Verfahrens verbessert.

Ausgestaltungen des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Dabei wird anstelle von „kohlenstoffhaltigem Adsorbens“ der Einfachheit halber „Aktivkohle“ gesagt.

Die beiliegende Zeichnung zeigt:

In schematischer Darstellung eine Vorrichtung zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In der Leitung 1 wird heißes Rauchgas herangeführt, es kommt z.B. aus einem Kraftwerk und weist üblicherweise Temperaturen im Bereich von etwa 130°C bis 160°C auf, es enthält u. a. Wasserdampf und mehr Sauerstoff, als stöchiometrisch zum Umwandeln von SO₂ mit H₂O zu H₂SO₄ nötig ist. Unter Eindüsen von Wasser aus der Leitung 2 erfolgt in einem Einspritzdüsen 3 die Kühlung des Rauchgases auf Temperaturen im Bereich von etwa 50°C bis 80°C, dabei wird die relative Wasserdampfsättigung des Rauchgases auf 35 bis 90% und vorzugsweise 45 bis 60% eingestellt. Dieses relativ kalte Rauchgas wird in der Leitung 4 dem Adsorber 5 zugeführt. Der Adsorber 5 erhält zwischen zwei gasdurchlässigen, jalousieartigen Wänden 5a und 5b eine sich langsam nach unten bewegende Schüttung 6 aus körniger Aktivkohle. Die Korngröße der Aktivkohle liegt im Bereich von etwa 3 bis 15 mm. Regenerierte Aktivkohle kommt aus dem Zulauf 8, frische Aktivkohle, soweit erforderlich, wird durch die Leitung 8a herangeführt.

Das von SO₂ weitgehend befreite Rauchgas strömt durch den Kamin 9 ab. Falls nötig, kann im zu entschwefelnden oder im entschwefelten Rauchgas eine an sich bekannte Einrichtung zum Entfernen von Stickstoffoxiden eingeschaltet sein.

Die gebrauchte, mit Schwefelsäure und Wasser beladene Aktivkohle wird über eine Abzugsvorrichtung 10 und eine Fördereinrichtung 11 einem säulenförmigen Regenerator 12 zugeführt. Im Regenerator 12 bildet die Aktivkohle ebenfalls eine Schüttung, die sich langsam nach unten bewegt und von Regeneriergas durchströmt wird. Der Regenerator 12 ist in der Zeichnung schematisch im Längsschnitt dargestellt, ebenso wie der Adsorber 5.

Zunächst gelangt die Aktivkohle in eine Trocknungszone 15, der man in den unteren Bereich erhitztes Reduktionsgas aus der Leitung 16 zuführt. Das Reduktionsgas tritt durch die Ringleitung 17 und mehrere Öffnungen 20 mit Temperaturen von etwa 250°C bis 400°C in den Regenerator 12 ein. Ein Teil des Reduktionsgases strömt in der Trocknungszone 15 im Gegenstrom zur

beladenen Aktivkohle aufwärts, wobei zunächst das Wasser teilweise oder vollständig aus der Aktivkohle entfernt wird. Gleichzeitig wird der im Gas als Aerosol enthaltene Elementarschwefel an der Aktivkohle abgeschieden. Da das Reduktionsgas H_2S enthält, wird hier bereits auch ein gewisser Teil der H_2SO_4 -Beladung der Aktivkohle reduziert.

In der Trocknungszone 15 herrschen maximale Temperaturen von $80^\circ C$ bis $150^\circ C$ und vorzugsweise 100 bis $120^\circ C$. Da das Gas aus der Leitung 16 beim Eintritt in den Regenerator 12 auf bereits vorgewärmte Aktivkohle trifft, wird eine schockartige Erwärmung derselben vermieden.

Vorteilhafterweise entstehen durch Vermeidung des Kontaktes Aerosolschwefel enthaltenden Reduktionsgases mit kalter Aktivkohle oder kalten Apparate teilen keine Schwefelanbackungen, die sonst zur Blockierung des Wanderbettes oder zu sonstigen Verstopfungen führen könnten. Das Reduktionsgas kann also nur im Gegenstrom und nicht im Gleichstrom mit der Aktivkohle durch die Trocknungszone 15 geführt werden.

Das in der Trocknungszone 15 aufwärts strömende Reduktionsgas wird am oberen Ende der Trocknungszone durch die Auslässe 18 und die Ringleitung 21 mit Hilfe eines Gebläses 22 abgezogen und in der Leitung 23 zunächst zu einem Kondensator 24 geführt, in welchem man den Wasserdampf kondensiert. Elementarschwefel ist im Gas der Leitung 23 nicht enthalten. Die Höhe der Trocknungszone 15 beträgt 5 bis 30% und vorzugsweise 10 bis 20% der Höhe der Schüttung im Regenerator 12. Die Höhe der Trocknungszone 15 wird so bemessen, daß das adsorbierte Wasser im gewünschten Umfang desorbiert wird.

Wäßriges Kondensat verläßt den Kondensator 24 in der Leitung 25, ein nachgeschalteter Tröpfchenabscheider 26, der das abgeschiedene Wasser über die Leitung 27 abführt, sorgt für weitere Entwässerung des abgezogenen Gases, das in der Leitung 28 abströmt.

Das restliche, H_2S -haltige Reduktionsgas, das in den Regenerator 12 durch die Öffnungen 20 eintritt, wird nach unten durch eine Reduktionszone 30 gesaugt. In der Zone 30 wird bei Temperaturen von $150^\circ C$ bis $300^\circ C$ die H_2SO_4 -Beladung der Aktivkohle vollständig zu Elementarschwefel reduziert. Dieser Zustand ist spätestens dann erreicht, wenn die Aktivkohle die Auslässe 31 am oberen Ende der Desorptionszone 32 erreicht hat. Von oben nach unten durch ein Gebläse 34 angesaugtes Reduktionsgas gelangt über die Auslässe 31, die Ringleitung 35 und die Leitung 36 zu einem Kühler 37, in welchem Schwefeldämpfe kondensiert werden. Flüssiger Elementarschwefel fließt in der Leitung 38 ab, ein Teil des Aerosolschwefels wird im Tröpfchenabscheider 39 abgeschieden und in der Leitung 40 abgeleitet. Gekühltes Reduktionsgas mit Temperaturen von unter $100^\circ C$ wird in der Leitung 42 herangeführt und dem Gas der Leitung 36 zugemischt.

Das vom Gebläse 34 in der Leitung 41 angesaugte Reduktionsgas enthält in feiner Verteilung noch geringe Schwefelreste. Ein Teilstrom des Gases, das etwa Temperaturen von $120^\circ C$ bis $150^\circ C$ aufweist, wird in der Leitung 43 mit dem Regelventil 44 abgezweigt. Der Hauptteil des Gases gelangt zu einem Erhitzer 45 und wird dort auf Temperaturen von etwa $400^\circ C$ bis $650^\circ C$ erhitzt. Einen ersten Teilstrom des heißen Reduktionsgases aus dem Erhitzer 45 mischt man über die Leitung 46 dem relativ kalten Gas der Leitung 43 zu und erzeugt so das Reduktionsgas, das in der Leitung 16 zur Trocknungszone 15 geführt wird. Der Rest des heißen Reduktionsgases wird in der Leitung 50 durch das Regelventil 49 dem unteren Bereich der Desorptionszone 32 zugeführt.

Der Kühlzone 51 führt man durch die Leitung 52 Wasserstoff sowie durch die Leitung 53 mit Regelventil 54 gekühltes Reduktionsgas zu. Dieses gekühlte Reduktionsgas wird über die Leitung 28 und das Regelventil 28a vom Gebläse 22 angesaugt und über die Leitung 29 in die Leitungen 42 und 53 gedrückt. In den unteren Bereich der Desorptionszone 32 tritt somit ein aus der Kühlzone 51 kommendes, Wasserstoff enthaltendes Regeneriergas ein, wobei sich der Wasserstoff mit einem Teil der Schwefelbeladung der Aktivkohle zu H_2S umsetzt. Im oberen Bereich der Desorptionszone 32, wo Temperaturen von etwa $300^\circ C$ bis $500^\circ C$ herrschen, ist diese Umsetzung durch Verbrauch des Wasserstoffs abgeschlossen, so daß dort ein Teil der Schwefelbeladung mit dem Reduktionsgas dampfförmig ausgetragen und über die Leitung 36 zum Schwefelkondensator 37 geführt wird.

Die von der Beladung befreite, gekühlte Aktivkohle gelangt über eine Abzugsvorrichtung 55 auf dem Transportweg 56 zur Wiederverwendung zurück in den Zulauf 8.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Beispiel näher erläutert.

Das Beispiel, dessen Daten teilweise berechnet sind, basiert auf der Entschwefelung von stündlich $500000 m^3$ Rauchgas mit Aktivkohle als Adsorptionskatalysator. (Alle in m^3 angegebenen Gasmengen sind bereits auf Nm^3 umgerechnet.) Diese Rauchgasmenge wird von einem mit Steinkohle gefeuerten Kraftwerk mit einer elektrischen Leistung von 150 MW/h erzeugt. Pro m^3 enthält das Rauchgas 3300 mg SO_2 , die bis auf höchstens 200 mg abgeschieden werden. Dabei ergibt sich eine Schwefelrückgewinnung von 775 kg/h.

Die weitere Erläuterung des Beispiels erfolgt mit Hilfe der in der Zeichnung dargestellten Verfahrensführung. Durch den Zulauf 8 werden dem Adsorber 5 stündlich 8 t regenerierte bzw. frische Aktivkohle zugeführt. Die gleiche Menge wird dem Regenerator 12 aufgegeben, wobei die Aktivkohle mit 2400 kg H_2SO_4 und 2400 kg Wasser beladen ist.

Die Trocknung der beladenen Aktivkohle und die Reduktion der Schwefelsäure erfordern pro Stunde $36000 m^3$ Reduktionsgas, das durch die Leitung 16 mit $300^\circ C$ herangeführt wird. Das Gas heizt die Aktivkohle in der Trocknungszone 15 auf mindestens $80^\circ C$ bis $150^\circ C$ auf, dabei wird das Gas von seinem Gehalt an Aerosolschwefel befreit. Am oberen Ende der Trocknungszone 15 zieht man über die Leitung 23 $30000 m^3/h$ Reduktionsgas ab, das nach Kühlung auf $40^\circ C$ und Entwässerung in einer Menge von $7000 m^3/h$ über die Leitung 53 der Kühlzone 51 zugeführt wird, der Rest gelangt durch die Leitung 42 zur Leitung 36. Über den Kühler 24 und den Abscheider 26 verlassen 4000 kg/h wäßriges Kondensat das Regeneriersystem.

Durch die Reduktionszone 30 strömen pro Stunde $6000 m^3$ Reduktionsgas und heizen die Aktivkohle auf mindestens $200^\circ C$ auf. Dabei wird die H_2SO_4 -Beladung unter Verbrauch von $1600 m^3/h$ H_2S vollständig zu etwa 3100 kg/h Elementarschwefel umgesetzt. 75% dieses Elementarschwefels werden in der Desorptionszone 32 zur Erzeugung von H_2S durch Umsetzung mit

1 600 m³/h Wasserstoff verbraucht. Der Wasserstoff wird über die Leitung 52 und die Kühlzone 51 herangeführt. Die restliche Beladung an Elementarschwefel wird desorbiert. Hierzu leitet man pro Stunde 26 000 m³ Reduktionsgas mit etwa 500°C durch die Leitung 50 in die Desorptionszone 32.

Der desorbierte Elementarschwefel ist dampfförmig und als Aerosol in dem über die Leitung 36 aus dem Regenerator 12 abgezogenen Reduktionsgas enthalten. Das Gas wird im Kondensator 37 auf etwa 125°C gekühlt. Der dabei kondensierte Schwefel wird in einer Gesamtmenge von 775 kg/h aus dem Kondensator 37 und dem Abscheider 39 über die Leitungen 38 und 40 flüssig abgezogen. Seine Qualität entspricht der des Claus-Schwefels.

