

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680044336.1

[51] Int. Cl.

C05G 1/00 (2006.01)

C05G 1/06 (2006.01)

C05C 13/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 3 月 25 日

[11] 公开号 CN 101395103A

[22] 申请日 2006.11.28

[21] 申请号 200680044336.1

[30] 优先权

[32] 2005.12.1 [33] IL [31] 172305

[86] 国际申请 PCT/IL2006/001366 2006.11.28

[87] 国际公布 WO2007/063535 英 2007.6.7

[85] 进入国家阶段日期 2008.5.27

[71] 申请人 克鲁有限公司

地址 挪威卑尔根

[72] 发明人 R·加纳里

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 健

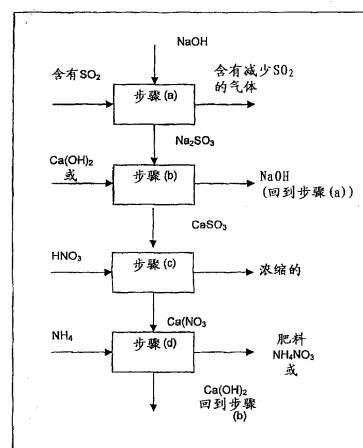
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 5 页

[54] 发明名称

含有硫氧化物的产物和肥料的组合生产方法

[57] 摘要

本发明提供通过用选自硝酸、磷酸及其组合的酸间接中和氨来组合生产(I)含有硫氧化物的产物和(II)选自硝酸铵、磷酸铵及其组合的肥料的方法,所述方法包括:a.使含有亚硫酸钙的沉淀与硝酸溶液和氨溶液在两分离的步骤中接触以形成肥料、含有硫氧化物的产物和含有氢氧化钙的沉淀;以及b.将至少部分的肥料、硫氧化物和氢氧化钙分离成三个分离的物流。



1. 一种通过用选自硝酸、磷酸及其组合的酸间接中和氨来组合生产(I)含有硫氧化物的产物和(II)选自硝酸铵、磷酸铵及其组合的肥料的方法,所述方法包括:

a. 使含有亚硫酸钙的沉淀与硝酸溶液和氨溶液在两分离的步骤中接触以形成所述肥料、所述含有硫氧化物的产物和含有氢氧化钙的沉淀;以及

b. 将至少部分的所述肥料、所述硫氧化物和所述氢氧化钙分离成三个分离的物流。

2. 权利要求1的方法,其中通过使由含硫的烃类燃烧而产生的含有硫氧化物和二氧化碳的烟道气与含有选自 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、水泥及其组合的化合物的碱性物流接触、由此形成亚硫酸钙以及所得气体具有减少的 SO_2 含量,从而形成所述含有亚硫酸钙的沉淀。

3. 权利要求2的方法,其中所述碱性物流含有选自 NaOH 、 KOH 、 NaHCO_3 或其组合的化合物。

4. 权利要求1的方法,其中通过如下形成所述含有亚硫酸钙的沉淀:

a. 使由含硫的烃类燃烧而产生的含有硫氧化物和二氧化碳的烟道气与含有选自 NaOH 、 KOH 、 NaHCO_3 或其组合的化合物的第一碱性物流接触、由此形成亚硫酸盐以及所得气体具有减少的 SO_2 含量;

b. 使来自步骤(a)的所述亚硫酸盐与选自 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、水泥或其组合的第二碱性物流接触以形成亚硫酸钙和选自 NaOH 、 KOH 、 NaHCO_3 或其组合的所述第一碱;

c. 使步骤(b)中形成的所述第一碱再循环回到步骤(a)。

5. 权利要求2和4的方法,其中在权利要求1的步骤(a)中形成含有氢氧化钙的所述碱性物流。

6. 权利要求2和4的方法,其中所述碱性物流含有选自水和海水的化合物。

7. 权利要求1的方法,其中所述肥料含有硫酸铵。

8. 权利要求1的方法,其中使所述含有亚硫酸钙的沉淀首先与硝酸溶液接触以形成所述硫氧化物和硝酸钙溶液,由此使所述硝酸钙溶液接着与氨溶液接触,以形成所述含肥料硝酸铵的产物和含氢氧化钙的沉淀。

9. 权利要求1的方法,其中使所述含有亚硫酸钙的沉淀首先与氨溶液接触以形成含有氢氧化钙的所述沉淀和亚硫酸铵溶液,由此使所述亚硫酸铵接着与硝酸接触,以形成所述硫氧化物和含硝酸铵的肥料产物。

10. 权利要求1的方法,其中使所述含有亚硫酸钙的沉淀首先与氨溶液接触以形成含有氢氧化钙的所述沉淀和亚硫酸铵溶液,由此使所述亚硫酸铵接着与选自磷酸、磷酸铵及其组合的化合物接触以形成所述硫氧化物和含有磷酸铵的肥料产物。

11. 权利要求1的方法,其中所述含有亚硫酸钙的沉淀含有碳酸钙。

12. 权利要求11的方法,其中将所述硝酸溶液分两批加入到所述含有亚硫酸钙和碳酸钙的沉淀中,第一批置换碳酸根离子而第二批置换亚硫酸根离子,由此形成所述硫氧化物和CO₂两个分离的物流。

含有硫氧化物的产物和肥料的组合生产方法

本发明涉及通过用选自硝酸、磷酸及其组合的酸间接中和氨来组合生产 (I) 含有硫氧化物的产物和 (II) 选自硝酸铵、磷酸铵及其组合的肥料的方法；所述方法包括：使含有亚硫酸钙的沉淀与硝酸溶液和氨溶液在两分离的步骤中接触以形成所述肥料、所述含有硫氧化物的产物和含有氢氧化钙的沉淀；以及将至少部分的所述肥料、所述硫氧化物和所述氢氧化钙分离成三个分离的物流。

背景技术

化石燃料燃烧在工业过程中用于许多不同目的。不幸的是，化石燃料燃烧产生几种污染物，已经发现其对环境有害。特别是，硫和氮的氧化物化合物是“酸雨”的主要组分。

认识到 SO_x 和 NO_x 化合物所造成的危害，已经开发出不同的燃烧气体清洁工艺以在将烟道气释放到大气以前脱除燃烧烟道气的这些组分，特别是由于燃烧化石燃料每年释放许多百万吨的 SO_2 。

根据奥斯陆协议，石灰/石灰石湿法洗涤 (LWS) 占有所有烟道气脱硫 (FGD) 装置的 85%。1995 年，在美国 FGD 部分占有所有石灰销售的 15%，大多用于 LWS。在 LWS 工艺中，使烟道气中的酸性气态 SO_2 吸附入具有石膏的预处理过的石灰石的再循环水基淤浆中，随后通过与 CaCO_3 反应而中和。使反应产物与空气进一步反应而主要产生二水硫酸钙。该 SO_2 脱除能力取决于气体的入口 SO_2 含量、淤浆的相对流速和淤浆的 pH。

另一重要的脱硫工艺是通过用 NaOH 溶液中和来脱除 SO_2 。苛性钠是强碱而且可高度溶于水溶液，因而可以实现高 pH 和高吸收能力。然而， NaOH 的成本约是石灰/石灰石的 10 倍高。

美国专利 6,447,437 描述了一种用于减少由 SO_2 造成的空气污染的方法，该方法用氨吸收 SO_2 而形成亚硫酸铵/硫酸铵，接着进行阴离

子交换反应的步骤，在该步骤中通过硝酸根或磷酸根阴离子交换该亚硫酸根/硫酸根而形成硫化化合物和高价值的肥料：硝酸铵或磷酸铵。

肥料用量每年达数百万吨。在全球范围内以及在一年中的大部分时间内使用它们。所述肥料中的一些是由酸和碱的直接中和产生的盐。主要例子为硝酸铵，它通常由氨和硝酸的直接反应形成，以及磷酸铵，它通常在磷酸与氨之间的反应中形成。该直接反应产生中和能（neutralization energy）。所述中和能的应用数量有限。因此，选择肥料作为 SO_2 脱除的高价值副产物具有巨大优势。

如上所述，美国专利 6,447,437 建议利用组合间接中和与吸收来自烟道气中 SO_2 通过氨与所述硝酸或磷酸的间接中和来生产肥料。然而，在那些体系中用氨作为中和碱实际上是困难的。烟道气在约 $200\text{--}400^\circ\text{C}$ 的高温下排放，而氨的沸点是 -33°C ，同时氨盐在高温下倾向于分解。另外，氨具有令人不愉快的气味，气体刺激呼吸系统的部分而且对眼睛极其刺激。

该工艺的主要缺点在于完全不同的两种主要产物的组合生产通常是不希望的，特别是在涉及用于发电站的油和煤燃烧的工业中。这些发电站不具备用于精细化学品的高技术。肥料生产要求与发电站不相关的某些规范（specification）。

因此，对于特征为有效从烟道气中吸收 SO_2 而且即使在高温下也容易使用的脱硫工艺仍然存在巨大的需要。另外，该工艺应当使得能够再循环或销售所有的副产物以及因而避免将污染物排入环境中。

因而将会认识到本发明用来组合两种工艺：（I）通过使用普通脱硫工艺、即例如简单的石灰/石灰石湿法洗涤或用 NaOH 湿法洗涤减少由 SO_2 造成的空气污染；以及（II）用由所述第一工艺而产生的副产物组合生产（a）含有硝酸铵或磷酸铵的肥料；和（b）含有硫氧化物的产物的工艺。

本发明的另一目的在于将与肥料生产相关的推动力应用于由含有硫氧化物的气体制备硫化化合物，所述肥料在许多地方以及在一年中的大部分时间内可大量获得。

发明的公开

注意到该现有技术水平的情况下,根据本发明现在提供一种组合生产(I)含有硝酸铵或磷酸铵的肥料和(II)含有硫氧化物的产物的方法,所述方法包括:

a. 使含有亚硫酸钙的沉淀与氨溶液以及含有选自硝酸、磷酸和磷酸铵及其组合的化合物的溶液在两分离的步骤中接触以形成所述肥料、所述含有硫氧化物的产物和含有氢氧化钙的沉淀;以及

b. 将至少部分的所述肥料、所述硫氧化物和所述氢氧化钙分离成三个分离的物流。

本说明书中所用的术语亚硫酸钙是指 CaHSO_3 、 CaSO_3 及其组合。

本说明书中所用的术语硫氧化物是指 SO_2 和 H_2SO_3 。

根据优选的实施方案,通过使由含硫的烃类燃烧而产生的而且含有二氧化碳的含有硫氧化物的烟道气与含有选自 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、水泥及其组合的化合物的碱性物流接触,由此形成亚硫酸钙而且所得气体具有减少的 SO_2 含量,从而形成所述含有亚硫酸钙的沉淀。

所述含有硫氧化物的烟道气可以由包括含硫的烃类燃烧的各种工业生产过程而产生,特别关注的是由油和煤的燃烧而产生的烟道气的生产过程。尤其高度关注的是其中使用高硫燃料的那些生产过程。将所述气体与碱性物流接触,该物流在酸-碱反应中与所述硫氧化物反应以形成亚硫酸钙。在一种实施方案中含有选自 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、水泥及其组合的化合物的所述碱性物流另外含有选自 NaOH 、 KOH 、 NaHCO_3 或其组合的其他化合物。

根据本发明另一优选的实施方案,通过如下形成所述含有亚硫酸钙的沉淀:

a. 使由含硫的烃类燃烧而产生的而且含有二氧化碳的含有硫氧化物的烟道气与含有选自 NaOH 、 KOH 、 NaHCO_3 或其组合的化合物的碱性物流接触,由此形成亚硫酸盐而且所得气体具有减少的 SO_2 含量;

b. 使来自步骤(a)的所述亚硫酸盐与选自 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 的另一碱性物流接触以形成亚硫酸钙和选自 NaOH 、 KOH 、 NaHCO_3 或其

组合的碱;

c. 使步骤(b)中形成的所述碱再循环回到步骤(a)。

根据一种实施方案,所述碱性物流含有所述的含有氢氧化钙的沉淀,所述氢氧化钙在上述步骤(a)中形成,其被再循环。

根据一种优选实施方案,所述碱性物流含有选自水和海水的化合物。在该实施方案中,海水具有两种作用:它充当加入的碱(例如 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 NaOH 、 KOH 、 NaHCO_3)的介质;而且海水由于其缓冲能力使得能够降低加入碱的需要量。海水的适用性在船上烟道气中的 SO_2 的吸收方面极其重要。在这些情形下海水容易获得而且将用过的海水排回到海中在大多数情况下是合法的。

根据另一实施方案,在含硫的烃类燃烧期间以及 SO_2 吸收步骤期间,可以将所得的含有硫氧化物的产物氧化,由此生产含有硫酸铵的肥料。

特别优选以下实施方案,即其中使所述含有亚硫酸钙的沉淀首先与硝酸溶液接触以形成所述硫氧化物和硝酸钙溶液,由此使所述硝酸钙溶液接着与氨溶液接触以形成所述含有肥料的产物和含有氢氧化钙的沉淀。

在另一优选实施方案中,使所述含有亚硫酸钙的沉淀首先与氨溶液接触以形成含有氢氧化钙的所述沉淀和亚硫酸铵溶液,由此使所述亚硫酸铵接着与硝酸接触以形成所述硫氧化物和所述肥料。在这种情况下,根据一种实施方案,使所述亚硫酸铵与选自磷酸、磷酸铵及其组合(而不是硝酸)的化合物接触以形成所述硫氧化物和含有磷酸铵的肥料。

如上面提及的,所述含有硫氧化物的烟道气可以由包括含硫的烃类燃烧的各种工业生产过程产生。这些烟道气含有显著量的 CO_2 ,有时超过20%。 CO_2 与加入的碱-所述碱性物流-反应,因而根据优选实施方案,所述含有亚硫酸钙的沉淀另外含有碳酸钙。

根据一种实施方案,将硝酸溶液分两批加入到所述含有亚硫酸钙和碳酸钙的沉淀中,第一部分置换碳酸根离子而第二部分置换亚硫酸

根离子，由此具有在上述步骤(b)产生的4种物流：所述肥料物流、所述硫氧化物物流、所述氢氧化钙物流和 CO_2 物流。

通常，本发明包括组合两种工艺，其组合从已知的现有技术中是非显而易见的：

(a)．将通常的脱硫工艺、例如简单的石灰/石灰石湿法洗涤或用 NaOH 湿法洗涤用来减少由 SO_2 造成的空气污染，以及

(b)．将所述第一工艺产生的副产物盐用于(I)含有硝酸铵或磷酸铵的肥料和(II)含有硫氧化物的产物的组合生产。

本发明组合这两种工艺。首先，它利用已知而且常规使用的工艺，该工艺的特征在于从烟道气中有效吸收 SO_2 ，还有即使在高温下也具有简单和容易的操作方法。其次，它利用肥料生产工艺，其使得能够通过再循环或销售所有产物和副产物而将这些产物和副产物再利用以及因此避免将污染物排回到环境中。

本发明中这两种工艺的组合可以由于特定的离子交换反应而进行，该反应的特征在于所需的离子交换选择性和选择性分离操作。这些特定的离子交换反应使得能够置换在脱硫反应中形成的盐的阴离子和阳离子，由此形成所需的肥料。该选择性分离操作将形成的产物分离以便：(a)可以将加入的碱再循环回到脱硫工艺中，和(b)可以制成肥料以及所形成的硫氧化物两个分离的纯化了的物流。

该组合并非在所有选择的体系中都可行，因此不是显而易见的。实际上它仅在一些特定体系中操作。相反情况的简单实施例如下。人们可能希望将 NaOH 脱硫反应直接与硝酸铵生产组合。为此应当使 NaOH 脱硫反应中形成的 Na_2SO_3 首先与氨反应，目的是置换阳离子(Na)。然而，通过加入氨，形成亚硫酸铵，以及由于它如 NaOH 一样可高度溶于水溶液中，形成混合溶液。结果所加的碱(NaOH)的分离是不可行的，因而将它再循环回到脱硫反应中是不实际的。另外，无法实现肥料和硫氧化物两个纯化了的物流的分离。

这只是用于强调所选组合必须如同根据本发明第一次教导的那样以离子交换反应的所需选择性和可行的选择性分离操作为特征的一个

实施例。本发明建议涉及这些严格要求的几种工艺。

尽管现在将在以下实施例中的某些优选实施方案方面并且参照附图描述本发明以使得可以更充分地理解和认识本发明的方面，但是并非意图将本发明限制于这些特定的实施方案。相反，意图覆盖可能包含在如所附权利要求书限定的本发明范围内的所有替代方案、变化和等同物。因而，包括优选实施方案的下列实施例将用于举例说明本发明的实施，应当理解的是，所示的这些特例只是为了举例以及为了说明性论述本发明的优选实施方案的目的，而且为了提供相信是最有用和易于理解的制备过程以及本发明的原则和概念方面的说明而提出。

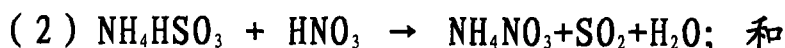
在附图中：

图 1-6 显示了本发明实施方案的流程图。

图 1 显示两步骤工艺。在步骤 (a) 中使含有亚硫酸钙的沉淀与硝酸溶液接触。硝酸是比 H_2SO_3 更强的酸，因而发生选择性阴离子交换反应而形成 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和游离 H_2SO_3 ，其转化成水和释放至气相的 SO_2 。基于 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 在水溶液中的溶解度高的事实，它自发地与反应物、即所述含有亚硫酸钙的沉淀分离。在该步骤中分离 SO_2 气流和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液。

在步骤 (b) 中使 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与氨接触而形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和硝酸铵。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀，因而，由于它在水溶液中的溶解度非常低，因此其可以容易地与肥料溶液分离，石灰的有限溶解度或其结晶能量增益 (crystallization energy gain) 提供该步骤的推动力。

图 2 显示两步骤工艺。在步骤 (a) 中使含有亚硫酸钙的沉淀与氨溶液接触而形成亚硫酸铵和气相中的 SO_2 。钙 (二价) 与氨 (一价) 之间的摩尔比大于 2.4。由于氨是比 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 更弱的碱，仅仅通过具有过量的氨就可以形成充分的阳离子交换。在步骤 (b) 中使亚硫酸铵和氨的混合溶液与选自硝酸、磷酸、磷酸铵及其混合物的反应物的溶液接触。该反应形成所述肥料和 SO_2 气体的浓缩物流。如果为了简单我们提供作为亚硫酸氢铵的步骤 (a) 中形成的亚硫酸盐产物，在该步骤中的一些反应可如下表示：



(然而, 化学反应比方程所示的更复杂得多。)

图 3 提供三步骤工艺。在第一步骤中通过使含有选自 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、水泥及其组合的化合物的碱性物流与由含硫的烃类燃烧而产生的含有硫氧化物和二氧化碳的烟道气接触由此形成亚硫酸钙以及所得气体具有减少的 SO_2 含量, 从而形成所述含有亚硫酸钙的沉淀(图 1 步骤(a)中提及的)。该亚硫酸钙物流接着进入步骤(b)(其与上述图 1 中所示工艺的步骤(a)相同), 同时后面的步骤、图 3 中的步骤(c)与图 1 中工艺的所述步骤(b)相同。

图 4 显示三步骤工艺。在第一步骤中如图 3 所示通过使由含硫的烃类燃烧而产生的含有硫氧化物的烟道气与含有选自 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、水泥及其组合的化合物的碱性物流接触由此形成亚硫酸钙以及所得气体具有减少的 SO_2 含量, 从而形成所述含有亚硫酸钙的沉淀。该亚硫酸钙物流进入与上述图 2 中所示工艺的步骤(a)相同的步骤(b), 同时后面的步骤、图 3 中的步骤(c)与图 2 中工艺的所述步骤(b)相同。

图 5 显示四步骤工艺。在第一步骤中使水溶液中的 NaOH 与由含硫的烃类燃烧而产生的含有硫氧化物的烟道气接触, 从而形成由亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或其混合物组成的钠盐。在步骤(b)中使氢氧化钙与所述钠盐反应以形成亚硫酸钙以及由此使第一碱 NaOH 再生, 其接着再循环至步骤(a)。该亚硫酸钙物流进入与上述图 1 中所示工艺的步骤(a)相同的步骤(c), 同时后面的步骤、图 5 中的步骤(d)与图 1 中工艺的所述步骤(b)相同。

图 6 显示四步骤工艺。在第一步骤中如图 5 所示, 使水溶液中的 NaOH 与由含硫的烃类燃烧而产生的含硫氧化物的烟道气接触, 从而形成亚硫酸钠、亚硫酸氢钠或其混合物的钠盐。在步骤(b)中使氢氧化钙与所述钠盐反应以形成亚硫酸钙以及由此使第一碱 NaOH 再生, 其再

循环至步骤(a)。该亚硫酸钙物流进入与上述图2中所示工艺的步骤(a)相同的步骤(c)，同时后面的步骤、图6中的步骤(d)与上述图2中工艺的步骤(b)相同。

优选实施方式的描述

实施例1

使由约73% N_2 、13% CO_2 、10% H_2O 、4% O_2 和0.3% SO_2 组成的气体缓慢鼓泡通过含有NaOH溶液的长柱。进气的 SO_2 的大于90%被吸收。

实施例2

将实施例1中形成的溶液的一部分与30%的硝酸溶液反应。对溶液的相对体积进行选择以使得硝酸与钠的摩尔比为1.1-1.0。形成硝酸钠而且放出实施例1中吸收的 SO_2 的大部分。

对于本领域技术人员显然的是，本发明不限于上述说明性实施例的细节并且本发明可以在不脱离其必要特征的情况下以其他特定形式实施，因此期望本发明的实施方案和实施例在所有方面都认为是说明性的而非限制性的，参照所附的权利要求书而不是参照上述描述，所有属于权利要求书的含义和等同范围内的变化因此都意图包含在其中。

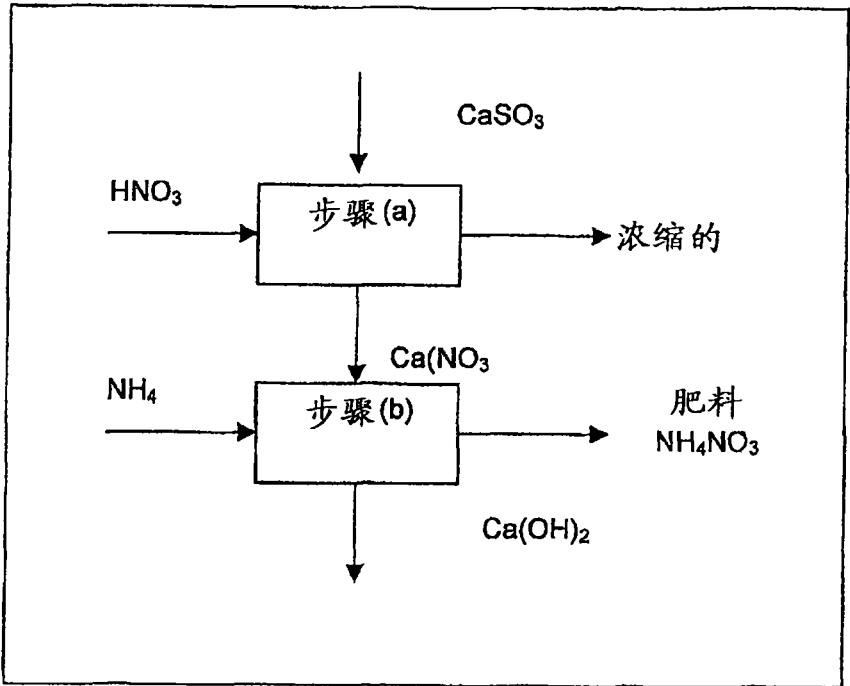


图 1

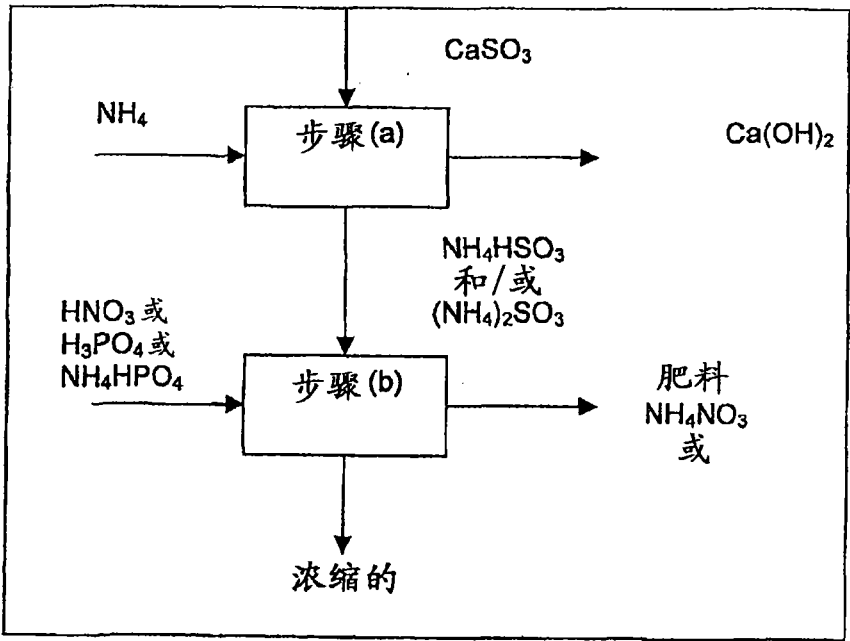


图 2

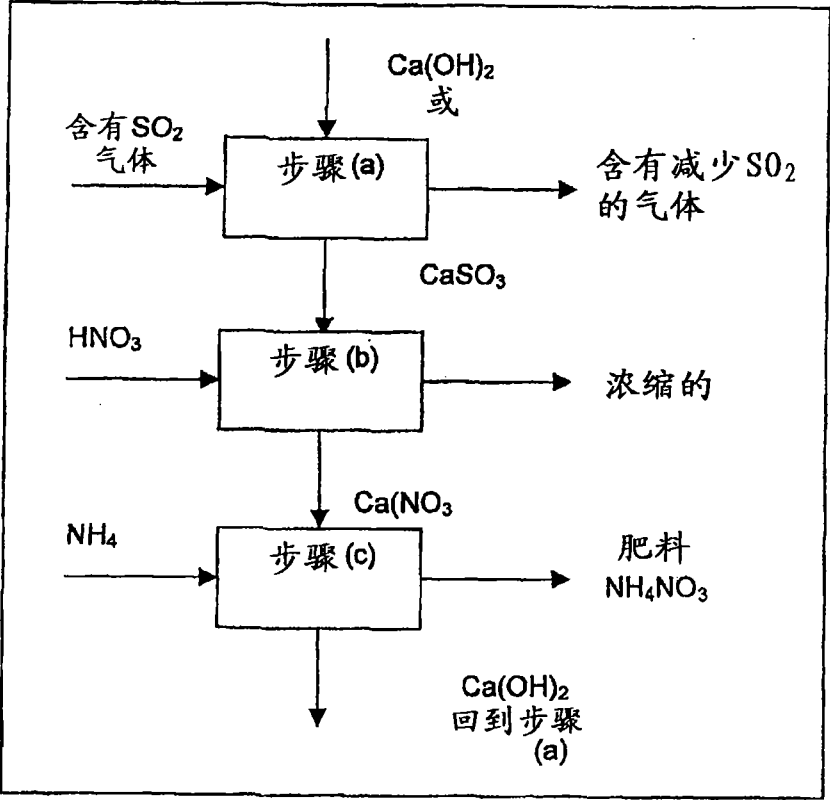


图 3

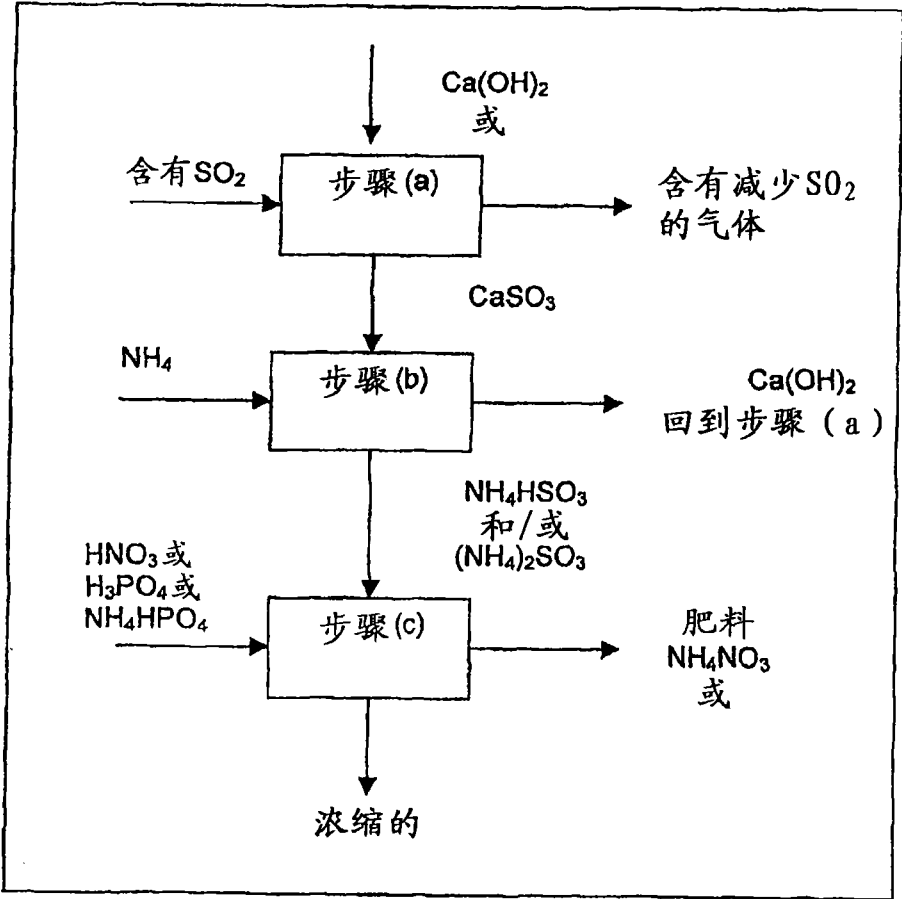


图 4

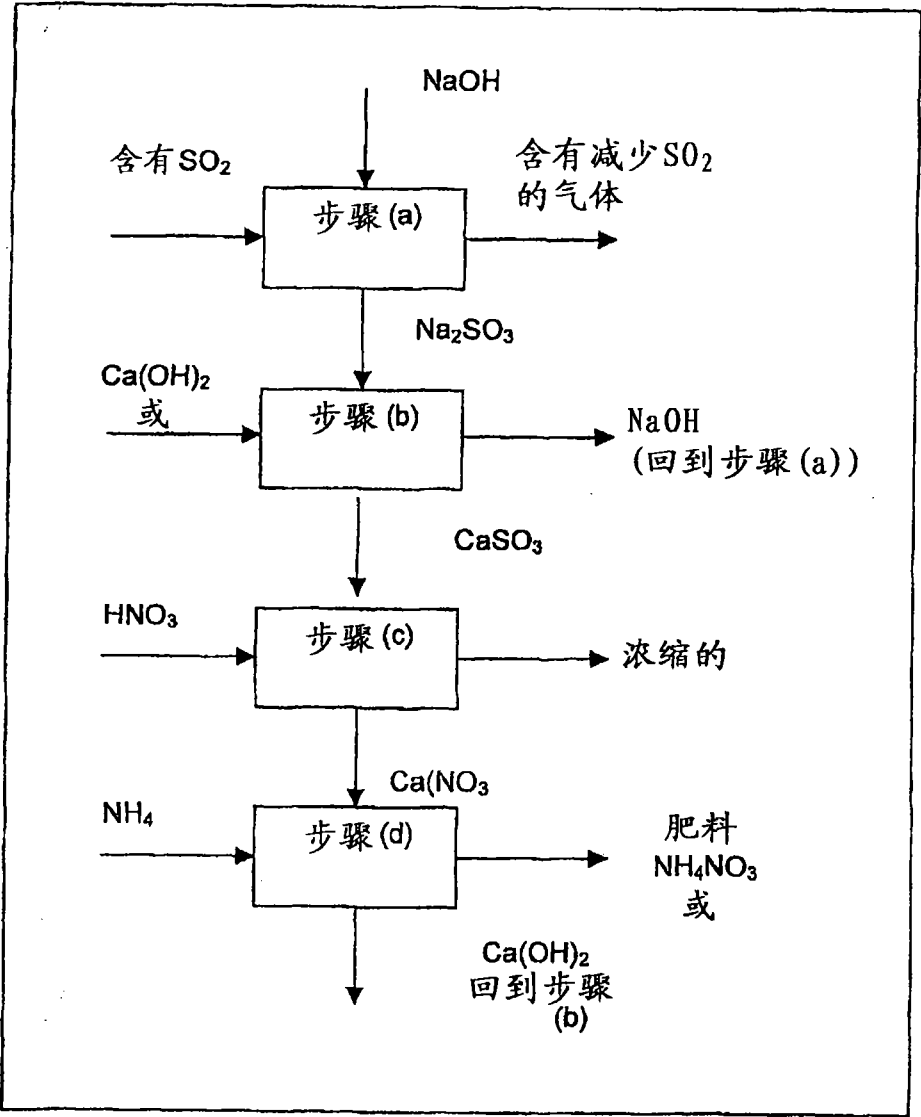


图 5

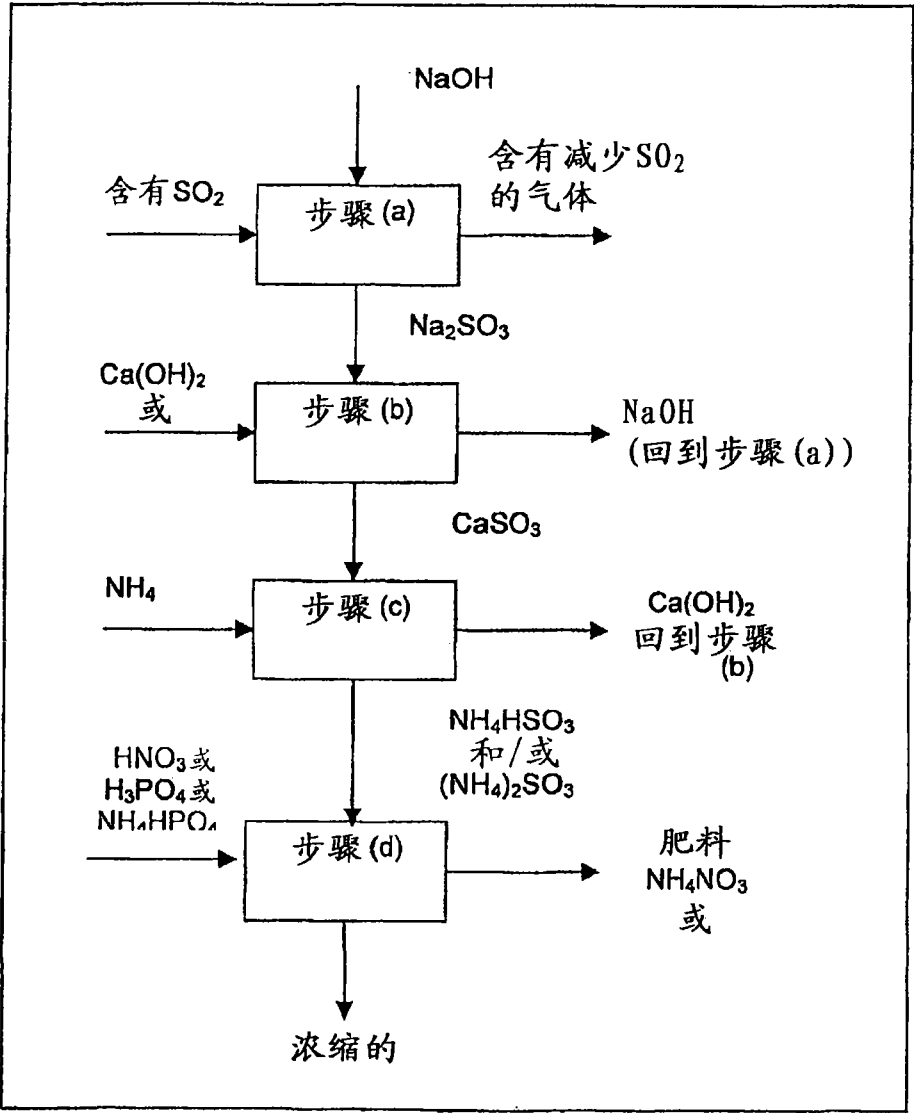


图 6