

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 115387

Int. Cl. C 01 b 31/08

Kl. 12 i-31/08

Patentsøknad nr. 153 871 Inngitt 1. juli 1964

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 30. sept. 1968

Prioritet begjært fra: 3/7-63 Nederland, nr. 294 858

Shell Internationale Research Maatschappij N.V., 30, Carel van Bylandtlaan, Haag, Nederland.

Oppfinner: Franciscus Wilhelmus Pijpers, og Nicolaas van Lookeren Campagne,
3 Badhuisweg, Amsterdam, Nederland.

Fullmektig: Ingeniør Sigurd Andersen.

Fremgangsmåte til regenerering av svoveldioxydakseptorer som helt eller i det vesentlige består av carbon.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til regenerering av svoveldioxydakseptorer som helt eller i det vesentlige består av carbon.

Fjernelse av svoveldioxyd fra gassblandinger kan i prinsipp oppnås ved en «våtmetode» i hvilken gassblandingen først må avkjøles, eller ved å bringe gassblandingen i kontakt med et fast stoff til hvilket svoveldioxydet kan adsorberes eller bindes.

Til fjernelse av svoveldioxyd fra røkgasser er det fordelaktig å anvende adsorpsjon på eller binding av svoveldioxydet til et fast stoff, fordi denne operasjon kan utføres ved relativt høye temperaturer. Herved er det ikke nødvendig å avkjøle røkgassene, hvorved der unngås at trekken i skorstener og lignende minsker, samt at de unngikende gasser befinner seg i nærheten av jordoverflaten.

Fjernelse av svoveldioxyd fra røkgasser er

viktig av offentlige helsehensyn, da røkgasser fra forbrenning av fast eller flytende brensel, som inneholder svovel, i høy grad er årsaken til forurensning av atmosfæren med svoveldioxyd, og denne forurensning er skadelig både for menneskers og dyrs helse og for vegetasjonen. Røkgasser fra forbrenning med overskudd av luft av tunge residuumoljer med et svovelinnhold på 3 vekt% inneholder således ca. 0,2 vekt% svoveldioxyd.

Det er meget viktig for en økonomisk utførelse av fremgangsmåter hvor faste stoffer anvendes som akseptorer at det er mulig å regenerere de forbrukte, svovelholdige akseptorer.

Ifølge engelsk patentskrift nr. 872 984 hvor der anvendes carbon som akseptor for svoveldioxyd, utføres regenereringen ved oppvarming til 300—600° C, hvorved det svoveltrioxyd som er dannet fra svoveldioxydet under opptagelsen, reduseres til svoveldioxyd som derpå fjernes.

Følgen av denne regenereringsmetode er at den del av akseptoren som kreves til reduksjonen av svoveltrioxydet går tapt i form av carbondioxyd.

Det er funnet at det carbon som anvendes til opptagelse av svoveldioxyd, på fordelaktig måte kan regenereres ved å redusere det svoveltrioxyd som er dannet under opptagelsen ved hjelp av reduserende gasser.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen for regenerering av svoveldioxyd-akseptorer som helt eller i det vesentlige består av carbon, utføres regenereringen ved hjelp av en reduserende gass, og det karakteristiske hovedtrekk ved oppfinnelsen er at regenereringen utføres ved 250—700° C ved hjelp av et hydrocarbon eller en gassblanding av hydrocarboner, eventuelt i nærvær av damp.

Med uttrykket «carbon» menes her materialer som inneholder fritt carbon som trekull, animalsk kull, aktivert kull som det går i handelen under forskjellige navn, produkter fra forkulling av torv, lignit, koks og andre lignende materialer.

Regenereringsprosessen ifølge oppfinnelsen kan selvfølgelig anvendes også på carbon som er anvendt til å fjerne svoveltrioxyd fra gassblandingen.

I sammenligning med de kjente regenerasjonsprosesser gir fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen foruten det lavere forbruk av carbon den ytterligere fordel at den kan anvendes innen et stort område. Ved relativt lave regenereringstemperaturer dannes der hovedsakelig svoveldioxyd foruten hydrogensulfid, men ved relativt høye temperaturer dannes der hovedsakelig hydrogensulfid og mindre mengder svoveldioxyd. Mellom disse ekstreme tilfelle, kan forholdet svoveldioxyd til hydrogensulfid finnes å være slik at blandingen kan tjene som utgangsmateriale i et «Claus»-anlegg for fremstilling av elementært svovel.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utføres regenereringen som foran nevnt ved en temperatur fra 250 til 700° C, men det er funnet at det er særlig fordelaktig å arbeide ved temperaturer fra 300 til 500° C. Når den temperatur som skal anvendes er valgt, kan forholdet hydrogensulfid: svoveldioxyd fremdeles reguleres ved å variere romhastigheten for den hydrocarbonholdige gassblanding.

Denne romhastighet kan varieres etter behov for eksempel fra 0,1 til 2 gram methan pr. gram carbon pr. time når methan anvendes som den reduserende gass og ekvivalente mengder når der anvendes andre hydrocarbonholdige gasser.

Regenereringshastigheten kan økes betydelig ved å tilføre damp til hydrocarbonet eller gassblandingen av hydrocarboner. Tilførselen av så lite som 1—2 vekt% damp øker regenererings-

hastigheten. Når ca. 10 vekt% damp er tilstede i den reduserende gass, blir regenereringshastigheten tre ganger større. Følgelig foretrekkes anvendelse av hydrocarbongasser som også inneholder damp, særlig blandinger som inneholder fra 3 til 10 vekt% damp.

Blant de regenereringsmidler som anvendes ifølge oppfinnelsen foretrekkes særlig methan eller gassformige blandinger av methan og andre hydrocarboner. Naturgasser av denne art er meget godt egnet til formålet.

Når det er nødvendig, oppvarmes den akseptor som skal regenereres til den passende regenereringstemperatuaurl mellom 250 og 700° C. Denne oppvarmning utføres fortrinnsvis med en gassblanding som er erholdt ved å oxydere regenereringsmidlet med en mengde luft som er mindre enn den som kreves til fullstendig forbrenning av dette. Regenereringen inntreffer da samtidig med oppvarmingen, mens der på den samme tid under denne oxydasjon utvikles damp i en tilstrekkelig mengde til å øke regenereringshastigheten.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er meget godt egnet til kontinuerlig regenerering av akseptorer som er anvendt til kontinuerlig fjernelse av svoveldioxyd og/eller svoveltrioxyd fra gassblandinger. I slike tilfelle tar man den akseptor som skal regenereres, kontinuerlig ut fra den sone i hvilken svoveldioxydet og/eller svoveltrioxydet er opptatt av akseptoren, tilfører akseptoren kontinuerlig til regeneratoren hvor regenereringen foregår kontinuerlig, og fører kontinuerlig den regenererte akseptor tilbake til den sone hvor opptagelsen foregår. Den reduserende gass eller gassblandinger som inneholder de reduserende gasser forvarmes fortrinnsvis i denne sone.

I det følgende beskrives som eksempler noen utførelsesformer for oppfinnelsen.

Eksempel 1:

I dette eksempel beskrives suksessiv opptagelse og regenerering med en akseptor som består av i handelen tilgjengelig carbon med en partikkelstørrelse på 1,6—0,8 mm, en litervekt på 390 gram, et porevolum på 0,79 cm³ pr. gram, et spesifikt overflateareal på 1270 m² pr. gram og et svovelinnhold på 0,31 vekt%.

Man anvendte herved forskjellige temperaturer og syntetisk fremstillede røkgasser med forskjellig sammensetning. I hvert forsøk var mengden av akseptor 16 gram, lagets tykkelse 18 cm og forholdet lengde: diameter for akseptorkolonnen 7,2.

Regenereringen ble utført under anvendelse av methan som reduserende gass i temperaturer fra 270 til 450° C og fra 270 til 650° C.

Resultatene er oppført i nedenstående tabell.

Tabell.

Forsøk nr.	1	2	3	4
Røkgassens sammensetning				
CO ₂ mol %	13,1	13,1	13,2	13,2
O ₂ »	6,0	6,0	6,1	6,1
N ₂ »	74,4	74,4	74,7	74,7
H ₂ O »	6,0	6,0	5,7	5,7
SO ₂ »	0,5	0,5	0,35	0,35
Opptagelse:				
Romhastighet, g SO ₂ pr. g carbon pr. time	0,0040	0,0040	0,0068	0,0068
Overflatehastighet cm/sek.	0,8	0,8	2,5	2,5
Temperatur, °C	180	180	270	270
Regenereringskretsløp (kumul.)	0	0	1	2
S på carbon ved opptagelsens begynnelse, vekt %	0,31	0,31	0,57	0,55
S på carbon ved forsøkets slutt, vekt %	0,49	0,88	0,94	1,05
Forsøkets varighet, minutter	55	103	70	93
SO ₂ -gjennomløp (breakthrough), minutter*)	Intet	86	49	79
Regenerering:				
Temperatur, °C	270-450	270-450	270-650	270-650
Romhastighet, g methan pr. g carbon pr. time	0,16	0,16	0,83	0,54
S frigjort som SO ₂ **)	0,01	0,31	0,09	0,05
S frigjort som H ₂ S **)	-	-	0,30	0,26
Akseptorens tilstand etter regenereringen:				
Spesifikt overflateareal, m ² /g	-	-	-	1190
Porevolum, cm ³ /g	-	-	-	0,84
Innhold av S, vekt %	0,47	-	-	0,63

*) Gjennomløp (breakthrough), ved definisjon, ved ca. 50 volumdeler SO₂ pr. million volumdeler avløpssgass.

**) S på carbon, vekt %.

Eksempel 2:

I dette eksempel sammenlignes anvendelsen av methan med anvendelse av en blanding av methan og damp ved regenereringen av en forbrukt akseptor ved 650° C. Akseptoren var det aktiverte trekull som ble anvendt i eksempel 1. Akseptorens svovelinnhold var på grunn av opptagelsen av svoveldioxyd 0,94 vekt% (svovel-

dioxydet var bundet som svoveltrioxyd under opptagelsen). Mengden av anvendt akseptor var 16 g, lagets tykkelse var 18 cm og kolonnens forholds lengde: diameter var 7,2. Forsøkets varighet var 60 minutter ved en romhastighet på 0,83 g methan pr. gram carbon pr. time.

Resultatene av disse forsøk, i avhengighet av dampinnholdet i den reduserende gass, er oppført i nedenstående tabell.

Tabell.

Forsøk nr.	Regenereringshastighet gjennomsnitt for 10 min. i mmol H ₂ S pr. g carbon pr. time	Regenereringsmiddel	
		CH ₄ % m	H ₂ O % m
1	0,03	100,0	0,0
2	0,08	90,8	9,2
3	0,03	100,0	0,0
4	0,05	97,3	2,7
5	0,02	100,0	0,0
6	0,06	90,8	9,2

Patentkrav:

1. Fremgangsmåte til regenerering av SO₂-akseptorer som helt eller i det vesentlige består av carbon, hvor regenereringen utføres ved hjelp av en reduserende gass, karakterisert ved at regenereringen utføres ved 250-700° C

ved hjelp av et hydrocarbon eller en gassblanding av hydrocarboner, eventuelt i nærvær av damp.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at der som hydrocarbon anvendes methan.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, ka-

rakterisert ved at hydrocarbonet eller den hydrocarbonholdige gassblanding inneholder fra 3 til 10 vekt% damp.

4. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den akseptor som skal regenereres oppvarmes og samtidig regenereres med en gassblanding er-

holdt ved oxydasjon av et hydrocarbon med en mengde luft som er mindre enn den som kreves for fullstendig forbrenning.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 1 822 293, 2 314 816, 2 747 968.