



Nederland

⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8302574**

⑲ NL

- ⑤4 **Productie van zwavel uit een H₂S bevattende gasstroom.**
- ⑤1 Int.Cl³: B01D 53/14, C01B 17/05, B01D 53/34.
- ⑦1 Aanvrager: Mineral & Chemical Resource Co. te Houston, Texas, Ver.St.v.Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G. Jacobson c.s.
Octrooibureau Los en Stigter B.V.
Weteringschans 96
1017 XS Amsterdam.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8302574.
- ②2 Ingediend 19 juli 1983.
- ③2 Voorrang vanaf 9 december 1982,
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: , 448200 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 2 juli 1984.

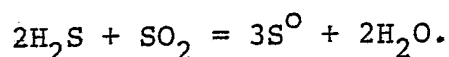
De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Productie van zwavel uit een H_2S bevattende gasstroom.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op de productie van elementaire zwavel uit een H_2S bevattende gasstroom.

De problemen die gepaard gaan met de verwijdering van H_2S en SO_2 en andere zwavelachtige gassen uit uiteenlopende gasstromen zijn reeds lang bekend en onderzocht. Veel van dergelijke werkwijzen worden diepgaand besproken in een aantal publikaties, waaronder "Gas and Liquid Sweetening", Maddox, tweede uitgave, april 1977. Er zijn verschillende werkwijze voor de verwijdering van H_2S welke leiden tot relatief rijke H_2S -gasstromen, zelfs wanneer andere omstandigheden de productie van een rijke H_2S -gasstroom moeilijk maken (bijv. grote hoeveelheden CO_2 ten opzichte van het H_2S in de oorspronkelijke gasstroom). Een voorbeeld van een dergelijke werkwijze is die welke wordt beschreven in het op 2 november 1976 verleende Amerikaanse octrooi 3.989.811. Bij de meeste van dergelijke werkwijzen wordt echter een grote hoeveelheid CO_2 te zamen met het H_2S verwijderd en wordt daardoor geen sterk geconcentreerde H_2S -stroom verkregen.

Stromen die relatief rijk zijn aan H_2S werden tot op heden doorgaans omgezet in zwavel, onder toepassing van het z.g. Claus-proces. In het Claus-proces wordt nagestreefd exact eenderde van het H_2S tot SO_2 te verbranden en vervolgens de twee gassen in de dampfase in aanwezigheid van een geschikt katalysator tot reactie te brengen volgens de volgende vergelijking:



De regeling van de voor de verbranding van exact eenderde van het H_2S benodigde hoeveelheid lucht is uiterst moeilijk, in het bijzonder wanneer zekere hoeveelheden koolwaterstoffen aanwezig zijn. Aangezien bovendien zwavel en waterdamp niet uit de reactiestroom worden verwijderd, loopt de reactie niet af tot voltooiing. De uitrusting voor een Claus-installatie is omvangrijk en kostbaar en de omzetting in zwavel bedraagt doorgaans slechts 93-97 %. De uiteindelijke omzetting bereikt bijna nooit 99 %, zelfs wanneer 4 of meer katalytische reac-

8302574

toren in serie worden gebruikt. Zelfs bij een omzettingsgraad van 99 % zou meer dan 3000 ppm SO_2 in de atmosfeer worden uitgestoten indien geen nabehandelingseenheid voor de uitlaatgas-
sen aanwezig zou zijn, van welke nabehandelingsinrichtingen op
5 zich wel talloze bekend zijn maar welke eveneens kostbaar in uitvoering zijn.

Zeer verdunde (10 % of minder) H_2S bevattende gasstromen kunnen niet eenvoudig worden behandeld met een zwavelomzettingsproces, in het bijzonder het Claus-proces,
10 omdat stabiliteit van de vlam bij de verbranding van H_2S tot SO_2 moeilijk of onmogelijk te verzekeren is bij dergelijke lage gehalten aan H_2S .

Er zijn reeds verschillende werkwijzen voorgesteld, waarbij de H_2S - SO_2 -reactie niet wordt uitgevoerd in de
15 dampfase, zoals in het Claus-proces, maar in een oplosmiddel, van hetzij organische hetzij waterige aard. Een voorbeeld van een dergelijke werkwijze waarbij een organisch oplosmiddel wordt gebruikt, wordt beschreven in het Amerikaanse octrooi-
schrift 3.598.529. Bij veel van deze werkwijzen die organische
20 oplosmiddelen toepassen, is de dampdruk van het oplosmiddel zo hoog dat de verontreinigende gassen, in hoofdzaak N_2 en CO_2 , een dergelijk grote hoeveelheid oplosmiddel meevoeren, dat de werkwijze niet op economische wijze kan worden uitgevoerd. Bovendien hebben verschillende studies aangetoond, dat de
25 directe absorptie door organische oplosmiddelen leidt tot reactie met H_2S of SO_2 , onder vorming van complexen die later slechts weer kunnen worden afgebroken door eerst het oplosmiddel te verwijderen.

Absorptie van SO_2 in een waterig medium en
30 reactie met H_2S in dat waterige medium leidt tot de vorming van sulfaten, thiosulfaten en thionaten. De vorming van deze "in de warmte stabiele zouten" leidt tot vervuiling van het absorptiemiddel en derhalve dienen kostbare werkwijzen te worden uitgevoerd ter bevrijding van het absorptiemiddel ervan.
35 De uitstoot van de in de warmte stabiele zouten op een ten opzichte van het milieu verantwoorde wijze betekent nog een probleem bij de waterige systemen.

De uitvinding beoogt de genoemde nadelen op te heffen.

8302574

Daartoe omvat de uitvinding de verbranding van ongeveer eenderde van het H_2S uit een H_2S bevattende invoerstroom tot SO_2 . Het zo gevormde SO_2 wordt geabsorbeerd door de SO_2 bevattende stroom in contact te brengen met een fosfonaat-
5 oplosmiddel als absorptiemiddel. Het restant van de H_2S bevattende invoerstroom wordt daarop tot reactie gebracht met het geabsorbeerde SO_2 in aanwezigheid van het als absorptiemiddel gebruikte fosfonaatoplosmiddel. Hierbij worden elementaire zwavel en water gevormd. Indien de reactie wordt uitge-
10 voerd bij verhoogde temperaturen, wordt de zwavel opgelost in het als absorptiemiddel gebruikte fosfonaatoplosmiddel en wordt waterdamp uit het reactiemedium verwijderd door de componenten van de gasstroom uit de reactor. Indien de reactie wordt uitgevoerd bij omgevingstemperatuur kristalliseert de
15 gevormde zwavel en worden de vaste zwavel, het water en het als absorptiemiddel gebruikte fosfonaat gescheiden. In beide uitvoeringsvormen worden de resterende niet gereageerde gassen teruggevoerd naar de verbrandingstrap.

Ter toelichting van de uitvinding wordt verwe-
20 zen naar de bijgaande tekening.

Figuur 1 is een gedeeltelijk schema van de uitvoeringsvorm bij hogere temperatuur van de werkwijze, waarbij de verbranding van een gedeelte van de invoerstroom van H_2S tot SO_2 , de absorptietrap van het zo omgezette SO_2 en de aan
25 het met SO_2 verrijkte absorptiemiddel toegevoegde warmte worden getoond.

Figuur 2 is een gedeeltelijk schema van de werkwijze, waarbij de H_2S - SO_2 -reactietrap bij verhoogde temperatuur alsmede de verwijdering van de zwavel als produkt wor-
30 den getoond.

Figuur 3 is een schematische weergave van de behandeling van waterstromen A en B uit de figuren 1 en 2 ter verwijdering van een gedeelte van de opgeloste gassen uit dat water voorafgaande aan de uiteindelijke uitstoot van het water.

35 Figuur 4 is een grafische weergave van de dampdruk van bis(2-ethylhexyl)-2-ethylhexylfosfonaat (BEP) in mmHg tegen de temperatuur in graden Celcius.

Figuur 5 is een grafische weergave van de op-

losbaarheid van zwavel in BEP uitgedrukt in g zwavel per l BEP tegen de temperatuur in graden Celcius.

Figuur 6 is een grafische weergave van de absorptie in g SO_2 geabsorbeerd per l BEP bij een partiële druk van SO_2 van 9,68 mm Hg en bij een partiële druk van SO_2 van 645 mm Hg bij verschillende temperaturen in graden Celcius.

Figuur 7 is een grafische weergave van de absorptie van SO_2 door BEP bij 7°C en 24°C , waarbij het aantal grammen SO_2 geabsorbeerd per l BEP bij verschillende partiële drukken van SO_2 wordt getoond.

Figuur 8 is een schematische weergave van de uitvoeringsvorm bij omgevingstemperatuur van de werkwijze, waarbij de H_2S - SO_2 -reactietrap in een geroerd vat, de filtratie van het verdikte zwavelprodukt en de afscheiding van het absorptiemiddel, het water als produkt en de zwavel als produkt van elkaar worden getoond.

Het als absorptiemiddel en reactiemedium gebruikte fosfonaat dat volgens de onderhavige uitvinding het meest doelmatig is gebleken, is bis(2-ethylhexyl)-2-ethylhexylfosfonaat (in het vervolg "BEP"). Een ander dialkylalkylfosfonaat dat volgens de uitvinding kan worden gebruikt is dibutylbutylfosfonaat. Deze beide dialkylalkylfosfonaten zijn neutrale esters van fosfonzuur en zijn heldere, kleurloze, dun vloeiende vloeistoffen met een zeer milde geur. Wanneer in de onderhavige beschrijving de uitdrukkingen "fosfonaatabsorptiemiddel", "fosfonaatoplosmiddel" of "reactiemedium" worden gebruikt, hebben deze betrekking op de klasse van dialkylalkylfosfonaten, die volgens de uitvinding bruikbaar is en de twee specifiek boven genoemde voorbeelden omvat, alsmede homologen ervan met lagere dampdruk, groter vermogen SO_2 te absorberen, of beide eigenschappen.

Het de voorkeur verdienende dialkylalkylfosfonaat, BEP, heeft een molecuulgewicht van 418,6, een kookpunt van 160°C bij 0,25 mm Hg abs. Het heeft een ontvlampunt in een open bak volgens Cleveland van 216°C en een dichtheid van 0,908. De viscositeit bedraagt $8,84 \text{ mm}^2/\text{s}$ bij 38°C en $2,37 \text{ mm}^2/\text{s}$ bij 99°C . Het is onmengbaar met en vrijwel volledig onoplosbaar in water en heeft slechts een geringe toxiciteit.

De werkwijze volgens de uitvinding maakt gebruik van de hoge oplosbaarheid van SO_2 in BEP bij of rond omgevingstemperatuur en zijn sterk hydrofobe natuur als hulpmiddel bij de absorptie van SO_2 en de reactie van H_2S en SO_2 in zijn aanwezigheid, onder oplevering van zwavel. In de uitvoeringsvorm, waarin H_2S en SO_2 tot reactie worden gebracht in aanwezigheid van BEP bij verhoogde temperatuur, draagt de hoge oplosbaarheid van zwavel in BEP bij die temperaturen ook bij tot de voltooiing van de H_2S - SO_2 -reactie. Deze eigenschappen, te zamen met de geringe oplosbaarheid van zwavel in BEP bij lagere temperaturen, verschaffen een uitstekend medium voor de vorming van zwavel uit H_2S bevattende gassen, die afkomstig zijn van uiteenlopende bronnen, zoals "zuur" aardgas of uitlaatgassen van raffinaderijen. Hoewel men aanneemt dat bij de werkwijze de beste resultaten worden verkregen met BEP in de onverdunde toestand, is het mogelijk verdunningsmiddelen of inerte bestanddelen toe te voegen en zo een absorptiemiddel te krijgen dat in wezen uit BEP bestaat, voor de contactfase en de reactietrappen, zonder in wezen af te wijken van het voorstel van de uitvinding.

Kort samengevat wordt volgens beide uitvoeringsvormen van de onderhavige werkwijze een invoergasstroom welke ca. 1-100 % waterstofsulfide bevat, behandeld, van welke stroom ongeveer eenderde wordt geoxideerd voor omzetting van het H_2S en andere zwavel bevattende gassen, zoals COS of CS_2 in SO_2 . Koolwaterstoffen kunnen worden verbrand ter handhaving van de vlamstabiliteit in de oxidatie-inrichting of kookinrichting, indien dit wordt gewenst, en een geringe overmaat aan lucht ter verzekering van een volledige oxidatie verdient de voorkeur. De omgezette stroom wordt dan langzaam of snel gekoeld en water wordt eruit verwijderd. Bij deze uitvoeringsvorm wordt een gepakte kolom gebruikt voor absorptie van zwaveldioxide in tegenstroom met een als absorptiemiddel gebruikt oplosmiddel, dat in wezen bestaat uit BEP bij een temperatuur die bij voorkeur tussen 2 en 21°C ligt. De achtergebleven niet geabsorbeerde gassen, welke CO_2 , N_2 e.d. bevatten, te zamen met zeer geringe hoeveelheden niet geabsorbeerd SO_2 die lager zijn dan 250 ppm, worden afgeblazen in de atmosfeer.

Dit resultaat wordt bereikt zonder toepassing van een nabehandelingsinrichting voor de afvalgassen.

Bij de uitvoeringsvorm bij verhoogde temperatuur wordt het BEP dat het geabsorbeerde SO_2 bevat, vervolgens 5 verhit en gebracht op een gepakte kolomreactor en bij een vloeistofinvoertemperatuur van $79-107^\circ\text{C}$ en een uitvoertemperatuur van $107-135^\circ\text{C}$ in meestroom in contact gebracht met de H_2S bevattende gassen, die de overblijvende ongeveer tweederde van de invoerstroom uitmaken. In de reactor reageren H_2S en 10 SO_2 in aanwezigheid van BEP tot elementaire zwavel en water. De reactie verloopt voor 85-95 % volledig, terwijl de niet gereageerde gassen naar de oxidatie-inrichting worden teruggevoerd en daarop wordt het hete BEP dat de gevormde zwavel in oplossing bevat, gekoeld, waardoor de zwavel kristalliseert en 15 van het BEP wordt afgescheiden. De afgescheiden zwavel wordt bij voorkeur daarop gesmolten en enige hoeveelheid BEP die was meegevoerd met de vaste zwavel, wordt dan afgegoten en teruggevoerd in het proces. Na afscheiding van de vaste zwavel wordt het BEP dan verder langzaam of snel gekoeld en teruggevoerd 20 naar de absorptie-inrichting.

Voor een nadere toelichting wordt thans verwezen naar de tekening, waarmee deze uitvoeringsvorm van de werkwijze nader zal worden uiteengezet.

In figuur 1 wordt een invoerstroom 10 welke H_2S 25 bevattende gassen omvat, verdeeld in een voedingsstroom 11 voor de reactor en een voedingsstroom 12 voor de kookketel. De voedingsstroom 12 voor de kookketel maakt ongeveer eenderde en de voedingsstroom 11 voor de reactor maakt ongeveer tweederde van de invoerstroom 10 uit. De voedingsstroom 12 voor de kook- 30 ketel omvat tevens dat gedeelte van de gassen uit de reactor 40 in figuur 2, dat deze reactor 40 ongereageerd verlaat. Betreffende de voedingsstroom 12 voor de kookketel wordt deze stroom gevoed aan een kookketel 13 en daarin geoxideerd met een verbrandingsluchtstroom 14. Het in de voedingsstroom 12 35 voor de kookketel aanwezige H_2S wordt geoxideerd tot SO_2 , evenals andere zwavel bevattende gassen, zoals COS en CS_2 . Koolwaterstoffen die in deze stroom aanwezig kunnen zijn, worden eveneens geoxideerd. Een geringe stoechiometrische overmaat

aan verbrandingslucht 14 wordt gehandhaafd om een volledige oxidatie te verzekeren.

De produkten van de verbranding in de kookketel doorlopen een afvalgasketel 16 en een koelinrichting 17 om het
5 SO_2 bevattende gas in een leiding 18 te koelen en komen aan in een koelinrichting 20 voor het absorptiegas. In de koelinrichting 20 voor het absorptiegas wordt gekoeld BEP uit de BEP-koeler 21 versproeid door een contactsproeier 22 in de koelinrichting 20 voor het absorptiegas, om in contact te komen
10 met de geoxideerde gassen in de invoerstroomuitleiding 18. De de kookketel 13 verlatende gassen werden reeds gekoeld van een temperatuur boven 200°C tot ca. 49°C in de leiding 18 door middel van de afvalgasketel 16 en de luchtkoelinrichting 17. Het BEP uit de BEP-koeler 21 heeft een temperatuur van ca. 1-
15 4°C en wanneer de gassen uit de leiding 18 verder worden gekoeld door contact met het gekoelde BEP, condenseert water daaruit, valt dit in een lager gedeelte 27 van de koelinrichting 20 voor het absorptiegas en wordt dit verwijderd via een waterafvoerleiding 23. Het BEP uit de buurt van de bodem van
20 de contactinrichting 20 wordt teruggevoerd via een koelerleiding 28 en een sproeipomp 24 en wordt opnieuw gekoeld in de BEP-koeler 21. Enige hoeveelheid BEP dat meegesleurd wordt in de gekoelde gasstroom in de koelinrichting 20 voor het absorptiegas, wordt overgebracht naar een absorptie-inrichting 30.
25 Het BEP in het koelercircuit bereikt evenwicht wat betreft de geabsorbeerde hoeveelheid SO_2 en nadat evenwicht is bereikt neemt dit BEP verder geen deel aan de absorptietrap van de werkwijze.

Gekoeld gas dat SO_2 bevat en waaruit water is
30 verwijderd, wordt vervolgens via een absorptievoedingsleiding 25 overgebracht naar een lager gedeelte van de absorptie-inrichting 30. De absorptie-inrichting 30 is een gepakte kolom waarin SO_2 bevattende gassen in tegenstroom in contact worden gebracht met gekoeld BEP bij een temperatuur van $2-21^\circ\text{C}$. Hoe-
35 wel de temperatuur uiteen kan lopen, blijkt uit figuur 6 dat de absorptie van SO_2 in aanzienlijke mate toeneemt bij lagere temperaturen. De behandelde gasstroom welke thans ten opzichte van het milieu aanvaardbare gehalten aan SO_2 bevat, wordt in

de atmosfeer afgeblazen via een uitlaatleiding 26 in het bovengedeelte van de absorptie-inrichting 30. De gassen die uit de uitlaatleiding 26 treden zijn in hoofdzaak CO_2 en stikstof, aangezien het BEP in de absorptie-inrichting 30 bij 5 voorkeur uitsluitend SO_2 geabsorbeerd heeft uit de produkten van de verbranding in de kookketel.

Het geabsorbeerde SO_2 bevattende BEP stroomt uit het benedengedeelte van de absorptie-inrichting 30 via de absorptie-inrichtingafvoerleiding 31, absorptie-inrichtingpomp 10 35 en, in deze uitvoeringsvorm bij verhoogde temperatuur, door de absorptie-inrichtingwarmtewisselaars 32, 33 en 34 naar de in figuur 2 getoonde reactor. In de warmtewisselaars 32, 33 en 34 wordt warmte toegevoegd aan het BEP om de temperatuur van het met SO_2 beladen BEP van ca. 7°C tot ca. 79°C te doen 15 stijgen.

Volgens figuur 2 wordt het restant van het invoergas voor het proces in de voedingsstroom 11 voor de reactor gevoed in de reactor 40, om daarin in contact te komen met het met SO_2 beladen BEP uit de absorptie-inrichtingafvoerleiding 31. Naarmate de voedingsstroom die H_2S bevat en het SO_2 bevattende BEP in dezelfde richting in de gepakte kolom van de reactor 40 omhoog stromen, reageren het H_2S en het SO_2 in aanwezigheid van het BEP tot zwavel en water. In het ideale geval ligt de temperatuur bij de afvoer van de reactor 40 tussen 25 107 en 135°C . In figuur 5 wordt de oplosbaarheid van elementaire zwavel in BEP weergegeven. Bij de temperaturen in de reactor 40 is de als produkt gevormde zwavel opgelost in het BEP en wordt deze van de bovenkant van de reactor 40 door een produktleiding 41 weggevoerd door de koelzijde van absorptie- 30 inrichtingwarmtewisselaars 34 en 33. Het met zwavel beladen BEP doorloopt een zwavelkoeler 50 en komt uit in een concentreerinrichting 51. Op dit moment is het grootste deel van de opgeloste zwavel vast geworden. Het BEP wordt vervolgens in de concentreerinrichting 51 gescheiden van de vaste zwavel en in 35 de absorptie-inrichtingwarmtewisselaar 32 gekoeld voor terugvoering naar de absorptie-inrichtingkoeler 36. Verdergaande scheiding van vaste zwavel en BEP zou kunnen worden bereikt door filtratie of centrifugering indien dit in dit stadium zou

worden gewenst. Het BEP in de absorptie-inrichtingleiding 37 wordt daarop geleid door de absorptie-inrichting 30 om nog meer SO_2 te absorberen.

De neergeslagen zwavel uit de concentreerin-
5 richting 51 zal nog steeds een zekere hoeveelheid BEP bevatten. Het mengsel wordt via de smeltinrichtingleiding 52 overgebracht naar de smeltinrichting 53, waarin de temperatuur voldoende wordt verhoogd om de zwavel te doen smelten. Hoewel de oplos-
baarheid van zwavel toeneemt met toenemende temperatuur, zorgt
10 de geringere hoeveelheid BEP die in de smeltinrichting 53 aanwezig is in verhouding tot de hoeveelheid gesmolten zwavel, voor een vloeistof-vloeistofscheidingsvlak, wanneer het geheel wordt overgebracht naar een zwavelscheidingsinrichting 54. De
onderste vloeistoffase, gesmolten zwavel, is vrijwel onmeng-
15 baar met de bovenste vloeistoffase, met zwavel verzadigd BEP, in de zwavelinrichting 54. De vrijwel zuivere gesmolten zwavel wordt uit de zwavelscheidingsinrichting 54 afgetapt via een zwavelafvoerleiding 55 naar een opslagpunt voor het produkt (niet getoond).

20 Het ongereageerde SO_2 , H_2S , waterdamp en andere gas-
sen, die de reactor 40 verlaten via de reactorafvoergas-
leiding worden geleid door een reactorkoeler 43. Water dat in
de reactorkoeler 43 condenseert wordt van de gasstroom afge-
scheiden in een reactorscheidingsinrichting 44. De overblij-
25 vende ongereageerde gas-
sen uit de reactorscheidingsinrichting 44 worden daarop ingevoerd in de voedingsstroom 12 voor de
kookketel, die verbrand moet worden in de kookketel 13 en zo
door de absorptie- en reactietrappen opnieuw gevoerd. Eveneens
wordt iedere hoeveelheid gecondenseerd BEP die verdampt is of
30 meegevoerd is in de reactorafvoergassen in de reactorschei-
dingsinrichting 44 afgescheiden en via een BEP-leiding 45 ge-
stueerd om samen te komen met de produktleiding 41 juist vóór
de zwavelkoeler 50. Het gedecanteerde BEP uit de zwavelschei-
dingsinrichting 54 wordt ook teruggevoerd naar de zwavelkoeler
35 50, concentreerinrichting 51 en smeltinrichting 53.

In figuur 3 worden een tussentrap voor gedeel-
telijke verwijdering van het SO_2 uit het water uit de reactor-
scheidingsinrichting 44 in figuur 2 en absorptiegaskoeler 20

in figuur 1 getoond. Een waterstroom 60, die gevormd is uit de twee voorgaand genoemde waterstromen, wordt gevoed aan het bovengedeelte van de gepakte kolom van een waterstriptoren 61. In tegenstroom met de waterstroom 60 wordt een gedeelte van de
5 verbrandingsluchtstroom 14 uit de luchtleiding 62 daardoor gecirculeerd. De lucht in de luchtleiding 62 stript opgeloste gassen, zoals SO_2 , van het water in de waterstroom 60, wordt geleid naar de verbrandingsluchtstroom 14 en het gedeeltelijk gestripte water wordt voor uiteindelijke afstoot weggevoerd
10 via de afvalwaterleiding 63.

In figuur 7 wordt getoond dat de absorptie van SO_2 in BEP toeneemt met toenemende partiële druk. Het verdient de voorkeur dat de overdruk in de absorptie-inrichting 30 ligt tussen 0 en 172 kPa. Met hogere druk wordt de hoeveelheid
15 SO_2 die in BEP geabsorbeerd kan worden verhoogd, maar de absorptie- of contacttrap kan ook bij relatief lage druk worden uitgevoerd, hetgeen in dat geval minder kosten voor de apparatuur met zich meebrengt.

De druk in de reactor 40 kan in verhouding laag
20 zijn en toch de reactie tussen SO_2 en H_2S mogelijk maken. Het verdient de voorkeur dat de overdruk in de reactor ligt in het gebied van 83-172 kPa. Aangezien de reactie tussen H_2S en SO_2 exotherm is, ligt de temperatuur van het de reactor 40 binnentredende met SO_2 beladen BEP bij voorkeur in het gebied van
25 $79-107^\circ\text{C}$. Door middel van de reactiewarmte leidt deze invoertemperatuur van het BEP doorgaans tot een uitvoertemperatuur in het gebied van $107-135^\circ\text{C}$.

In figuur 8 is een uitvoeringsvorm van de uitvinding weergegeven, waarbij H_2S en met SO_2 beladen BEP bij
30 omgevingstemperatuur in contact worden gebracht en reageren. In de huidige context betekent de uitdrukking "omgeving" het gebied van ca. $2-66^\circ\text{C}$. De warmte van de reactie tussen H_2S en SO_2 doet de temperatuur van de stromende reagensstromen verhogen gedurende de reactie, maar het met zwavel als produkt en
35 water beladen BEP verlaat de reactor bij aanzienlijk lagere temperaturen dan die bij de uitvoeringsvorm bij verhoogde temperatuur. Bij aanname van dezelfde stroomsnelheden en andere parameters als bij de uitvoeringsvorm met verhoogde reactie-

temperatuur, zal de reactiewarmte een enigszins grotere temperatuursstijging teweeg brengen gedurende de reactietrap dan bij de uitvoeringsvorm met verhoogde temperatuur.

Aangezien uitgangstemperaturen van de reactor 5 doorgaans in het gebied van 21-66°C liggen, is vrijwel alle als produkt gevormde zwavel kristallijn en is het grootste deel van het als produkt gevormde water vloeibaar. Zoals de deskundige terstond zal begrijpen, wijken de behandeling van de produktstromen en de scheiding van de produkten af van die bij 10 de uitvoeringsvorm met de verhoogde temperatuur. De verbranding van een gedeelte van de H_2S bevattende invoergasstroom en de absorptie van het zo gevormde SO_2 zijn echter hetzelfde. Een verandering van de uitrusting voor de werkwijze die wenselijk wordt door de reactietrap bij omgevingstemperatuur uit te 15 voeren, is de constructie van de reactor. Aangezien de als produkt gevormde zwavel snel uitkristalliseert na de vorming ervan, wanneer deze in direct contact is met zwavelkristallen, moet een geroerde reactor i.p.v. een gepakte kolom worden gebruikt. De aanvankelijk gevormde amorfe zwavel en de daarop 20 gevormde kristallijne zwavel zouden een gepakte kolom snel vervuilen en doen verstoppem.

In figuur 1 is de enige verandering die vereist is voor aanpassing aan de uitvoeringsvorm bij omgevingstemperatuur de weglating van de absorptie-inrichtingwarmtewisselaars 32, 33 en 34, aangezien het met SO_2 beladen BEP zonder 25 verwarming direct via de absorptie-inrichtinguitgangsleding 31 naar een geroerd reactievat 140 volgens figuur 8 kan worden gestuurd. Het geroerde reactievat 140 is afgesloten van de atmosfeer om alle gassen uit de invoerstroom 11, die ongereageerd blijven na de reactietrap tegen te houden. Deze ongereageerde gassen worden geleid via de afvoergasleiding 142 naar 30 de kookketel 13 terug in de figuur 1. De geroerde reactor 140 kan op verschillende wijzen worden uitgevoerd en bij wijze van voorbeeld wordt verwezen naar het Amerikaanse octrooischrift 35 3.791.104.

Het met SO_2 beladen BEP uit de absorptie-inrichtinguitgangleiding 31 wordt gevoerd naar de geroerde reactor 140 om daar tot reactie te worden gebracht met het bij benade-

ring 2/3 gedeelte van de gasinvoerstroom 10 uit de voedings-
stroom 11 voor de reactor. De reagentia komen bij voorkeur in
de geroerde reactor 140 met een temperatuur in het gebied van
2-21°C, maar iedere ingangstemperatuur die met de reactiewarm-
5 te in de reactor leidt tot kristallijne zwavel en vloeibaar
water in de de reactor verlatende stroom 141 is aanvaardbaar.

De reactoruitgangsstroom 141 wordt door een
koeler 150 geleid en vervolgens naar een concentreerinrichting
151. Iedere hoeveelheid geklaard BEP dat wordt onttrokken aan
10 de bovenkant van de concentreerinrichting 151 wordt via een
leiding 137 weggepompt en teruggevoerd naar de absorptiekoel-
inrichting 36 van figuur 1. De kristallijne zwavel met daaraan
klevend BEP wordt meegenomen via filterleiding 161 en geschei-
den in een filter 162, of centrifuge (niet getoond) voor ver-
15 dere scheiding van de zwavel van het BEP en het water. Vervol-
gens wordt de zwavel met daaraan nog klevend BEP, dat in het
filter 162 is afgefiltreerd, overgebracht naar een zwavelsmelt-
inrichting 153, gesmolten, waarop de gesmolten zwavel wordt
gescheiden van het BEP en via een zwavelleiding 155 wordt ge-
20 stuurd naar een opslagpunt voor de zwavel (niet getoond).

Het BEP en het water uit het filter 162 worden
daarop afgevoerd via een filterleiding 164 naar een BEP-
waterscheidingsinrichting 165, om het BEP en het water in twee
fasen te laten scheiden. De waterstroom (B) wordt onttrokken
25 aan de onderkant van de BEP-waterscheidingsinrichting 165 en
daarop geleid naar de waterstriptoren 61 van figuur 3 om daar
als reeds besproken te worden behandeld. Het afgescheiden BEP
wordt via leiding 166 weggepompt om toegevoegd te worden aan
de BEP-stroom in de leiding 137.

30 Zoals besproken voor de in figuur 2 getoonde
uitvoeringsvorm met verhoogde temperatuur bevat het BEP in de
scheidingsinrichting 165, leiding 166, leiding 137, zwavel-
scheidingsinrichting 154 en leiding 156 van figuur 8 nog steeds
een weinig daarin opgeloste zwavel, maar het de BEP-waterschei-
35 dingsinrichting 156 als waterstroom B verlatende water en de
de zwavelscheidingsinrichting 154 verlatende zwavel zijn vrij-
wel volledig vrij van BEP.

VOORBEELD I

Met een snelheid van $119,8 \text{ cm}^3/\text{min}$ werd BEP, waarin voorafgaand $28,4 \text{ g/l SO}_2$ was geabsorbeerd, geleid naar de bodem van een gepakte kolom. De kolom had een hoogte van 1118 mm en een interne diameter van 51 mm. De pakking bestond uit 787 mm berylkrullen van 9 mm, waarbij open ruimten aan de top van 133 mm en aan de bodem van de kolom van 210 mm zich bevonden. Tevens werd naar de bodem van de kolom $2.061 \text{ cm}^3/\text{min H}_2\text{S}$ en $552,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ kooldioxide (gemeten bij 760 mm Hg en 0°C) geleid. Zo was er ongeveer 15,6 % overmaat SO_2 boven de stoechiometrische hoeveelheid te reageren H_2S in dit voorbeeld. De temperatuur bij de bodem van de kolom bedroeg 101°C en de temperatuur bij de top van de kolom bedroeg 126°C . De druk bij de bodem van de kolom bedroeg 162 kPa en de druk bij de top van de kolom was ongeveer 157 kPa. De proef werd gedurende 1 h voortgezet. Op basis van stoechiometrische hoeveelheden H_2S en SO_2 was de omzetting in zwavel 90,3 %. Ongereageerde gasen en het opgeloste zwavel bevattende BEP werden langs de bovenkant van de kolom afgevoerd, gescheiden en vervolgens geanalyseerd.

VOORBEELD II

Voorbeeld II werd op dezelfde wijze en in dezelfde kolom uitgevoerd als voorbeeld I, met dien verstande dat de hoogte van de pakking was verlaagd tot 457 mm en de open plaatsen aan de boven- en onderkant hetzelfde waren als in voorbeeld I. Met een snelheid van $122 \text{ cm}^3/\text{min}$ werd BEP waarin vooraf $30,1 \text{ g/l SO}_2$ was geabsorbeerd, geleid naar de bodem van de kolom. Tevens werden naar de bodem van de kolom $2.142 \text{ cm}^3/\text{min H}_2\text{S}$ en $597 \text{ cm}^3/\text{min CO}_2$ (gemeten bij 760 mm Hg en 0°C) geleid. Zo was ongeveer 19,9 % overmaat SO_2 boven de stoechiometrische hoeveelheid H_2S aanwezig in het BEP. De temperatuur bij de bodem van de kolom bedroeg 105°C en de temperatuur aan de bovenkant van de kolom was 124°C . De druk aan de onderkant van de kolom was 161 kPa, terwijl de druk bij de top van de kolom ongeveer 159 kPa bedroeg. De proef werd uitgevoerd gedurende een periode van 52 min en de afscheiding en de analyse werden op dezelfde wijze als in voorbeeld I uitgevoerd. Omzetting van H_2S en SO_2 in zwavel bedroeg 87,6 %, op basis

van de stoechiometrische hoeveelheden H_2S en SO_2 .

VOORBEELD III

Met een snelheid van $105 \text{ cm}^3/\text{min}$ werd BEP, waarin vooraf $35,2 \text{ g/l } SO_2$ was geabsorbeerd, gepompt in een
5 geroerd drukvat. De geroerde reactor was een gewijzigde versie van de in het Amerikaanse octrooischrift 3.791.104 beschreven reactor. Het drukvat werd gevormd door een glazen pijpnippel met een diameter van 152 mm en een lengte van 203 mm. De roerder bestond uit 2 schoepraderen, die met de bodem tegen
10 elkaar waren aangebracht op een magnetisch aangedreven as met wisselbare snelheid. De totale hoogte van de twee schoepraderen was 22 mm en de diameter was 64 mm. 18 Radiale schoepen die zich op onderling gelijke afstand rond de roerder bevonden, vormden het keerschot. De keerschotschoepen waren 29 mm
15 hoog, 25 mm lang en de binnendiameter bedroeg 73 mm. Zo was er een ruimte van 10 mm tussen de buitenkant van de roerder en de binnenranden van de keerschotschoepen. De onderrand van de keerschotschoepen bevond zich 35 mm boven de bodem van het drukvat. Het operationele vloeistofniveau was ca. 111 mm, het-
20 geen overeenkomt met een volume van ca. 2000 cm^3 . Tevens werden in de geroerde reactor H_2S en CO_2 geleid. De toevoersnelheid van het H_2S was $2,8578 \text{ g } H_2S \text{ per min}$. De toevoersnelheid van het CO_2 was 18,7 vol.% van het H_2S . Zo was er ongeveer 24,7 % overmaat SO_2 boven de stoechiometrische hoeveelheid H_2S , die
25 in dit voorbeeld tot reactie moest worden gebracht. De invoertemperatuur van de geroerde reactor werd op $38,5^\circ\text{C}$ gehouden en de uitvoertemperaturen van ongereageerd gas en de suspensie bedroegen ongeveer 68°C . De overdruk in de reactor was 31 kPa (118 kPa abs.) en de overdruk bij de uitgang bedroeg 21 kPa
30 (108 kPa abs.). Op basis van stoechiometrische hoeveelheden H_2S en SO_2 bedroeg de omzetting in zwavel 99,2 %.

Deze proef werd zes maal herhaald onder toepassing van hetzelfde BEP om te bepalen of enige ontleding van het BEP optrad. Niets van dien aard werd waargenomen. De snel-
35 heid van de punten van de roerder werd gevariëerd van 290 tot 363 m/min, doch dit had kennelijk geen effect op de reactie. Ieder van de zes proeven werd gedurende een periode van ongeveer 68 min uitgevoerd. De gevormde zwavel was helder, zuiver,

grof kristallijn en bezonk goed en was eenvoudig af te filteren.

Er is ontdekt dat de als absorptiemiddelen gebruikte fosfonaten volgens de onderhavige uitvinding niet reageren met SO_2 of H_2S en dat absorptie en desorptie van SO_2 en de reactie van SO_2 met H_2S geen invloed hebben op de fysische en chemische eigenschappen van de absorptiemiddelen, ondanks sommige berichten in de literatuur die het tegendeel beweerden. Gebleken is dat de als absorptiemiddelen gebruikte fosfonaten een goede chemische en thermische stabiliteit hebben bij de absorptie-, desorptie- en reactiefasen van de onderhavige werkwijze. Voor de uitvoeringsvorm bij verhoogde temperatuur bleek de oplosbaarheid van zwavel in heet BEP bij te dragen tot een voltooiing van de reactie door effectieve verwijdering van de als produkt gevormde zwavel uit de reactieplaats en de daarmee gepaard gaande afloop van de reactie. Voor de uitvoeringsvorm bij omgevingstemperatuur leidde de kristallisatie van elementaire zwavel in de geroerde reactor tot dezelfde hoge mate van voltooiing van de reactie.

Zwavedioxide zal reageren met mono- en diethanolamine en NH_3 (terwijl daarentegen BEP zelf niet reageert) en indien dergelijke verbindingen aanwezig zijn in de gasstroom naar de reactor, is het bij de uitvoeringsvorm bij verhoogde temperatuur gewenst een filter aan te brengen in de BEP-stroom, die de reactor verlaat, zoals produktleiding 41 ter verwijdering van de produkten van deze reacties. Er moet bij beide uitvoeringsvormen op worden gelet en in het bijzonder bij de uitvoeringsvorm bij omgevingstemperatuur, dat de hoeveelheden mono- en diethanolamine en NH_3 in de gasstroom naar de reactor tot een minimum blijven beperkt.

Alhoewel in de literatuur wordt vermeld dat BEP "onmengbaar" is met water, werd vastgesteld dat in feite er een oplosbaarheid is van ongeveer 1 % water in BEP. Anderzijds is de oplosbaarheid van BEP in water nul.

Uit bovenstaande volgt dat een doelmatige werkwijze voor de produktie van zwavel uit uiteenlopende H_2S bevattende gasstromen mogelijk is. Verdere wijzigingen en andere uitvoeringsvormen die berusten op het onderhavige voor-

stel en de deskundige onmiddellijk voor ogen komen, vallen
eveneens binnen de omvang van de onderhavige aanvraag.

5

8302574

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de behandeling van gasen die H_2S bevatten, met het kenmerk, dat het H_2S van ongeveer eenderde van een invoerstroom die H_2S bevat, 5 wordt verbrand tot SO_2 , dat het SO_2 van deze verbrandingstrap in contact wordt gebracht met een absorptiemiddel, dat in wezen bestaat uit een fosfonaat, waardoor dit SO_2 selectief wordt geabsorbeerd, dat het H_2S van het restant van de invoerstroom tot reactie wordt gebracht met het geabsorbeerde SO_2 in 10 aanwezigheid van het fosfonaat, waardoor elementaire zwavel en water worden gevormd en dat de zo gevormde zwavel en het water van het als absorptiemiddel gebruikte fosfonaat worden afgescheiden.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het 15 kenmerk, dat voorts de SO_2 bevattende gasen uit de verbrandingstrap worden gekoeld voordat deze in contact worden gebracht met het restant van de H_2S bevattende invoerstroom.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat voorts de ongereageerde gasen van de 20 reactietrap worden teruggevoerd naar de verbrandingstrap.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het absorptiemiddel wordt gekoeld na de reactietrap en dat het absorptiemiddel wordt teruggevoerd naar de contacttrap.

25 5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de contacttrap wordt uitgevoerd bij een temperatuur in het gebied van $2-49^{\circ}C$ en bij een overdruk van tenminste 0 kPa.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het 30 kenmerk, dat deze reactietrap wordt uitgevoerd in een temperatuursgebied van $2-135^{\circ}C$ en bij een overdruk van ca. 21-172 kPa.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de scheiding tevens omvat de verhoging 35 van de concentratie van vaste zwavel in het absorptiemiddel, de verhoging van de temperatuur van de vaste zwavel en het absorptiemiddel tot aan het smeltpunt van de zwavel onder vorming van twee niet mengbare vloeistoffasen en de scheiding van deze fasen.

8302574

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het
k e n m e r k , dat voorts het geabsorbeerde SO_2 bevat-
tende absorptiemiddel uit de contacttrap wordt verhit, voor-
afgaande aan de reactietrap.

5 9. Werkwijze volgens conclusie 7, met het
k e n m e r k , dat de scheiding tevens omvat de verwijdering
van het in de reactietrap gevormde water uit het fosfonaat,
nadat de concentratie van de vaste zwavel is verhoogd en voor-
dat de temperatuur van de vaste zwavel uit het absorptiemiddel
10 wordt verhoogd.

15

8302574

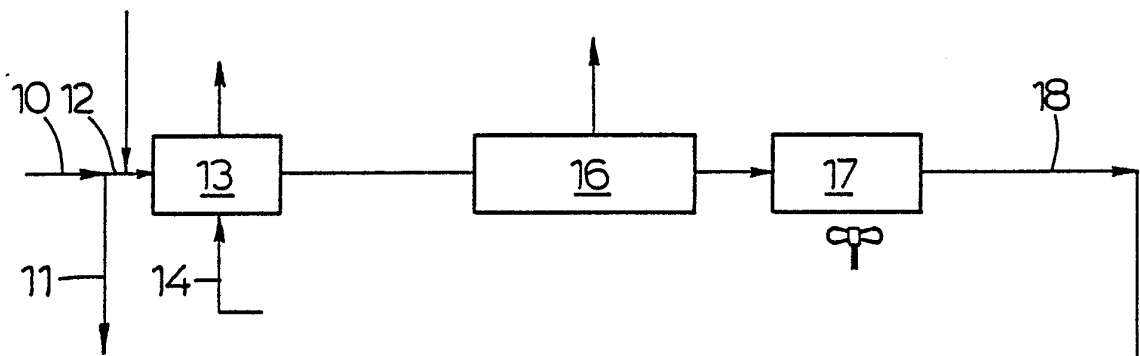


fig.1

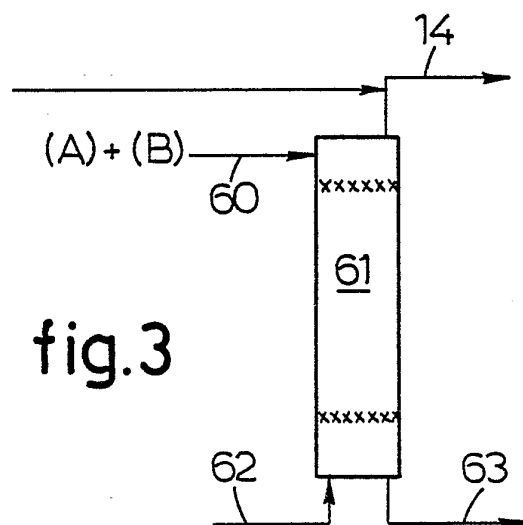
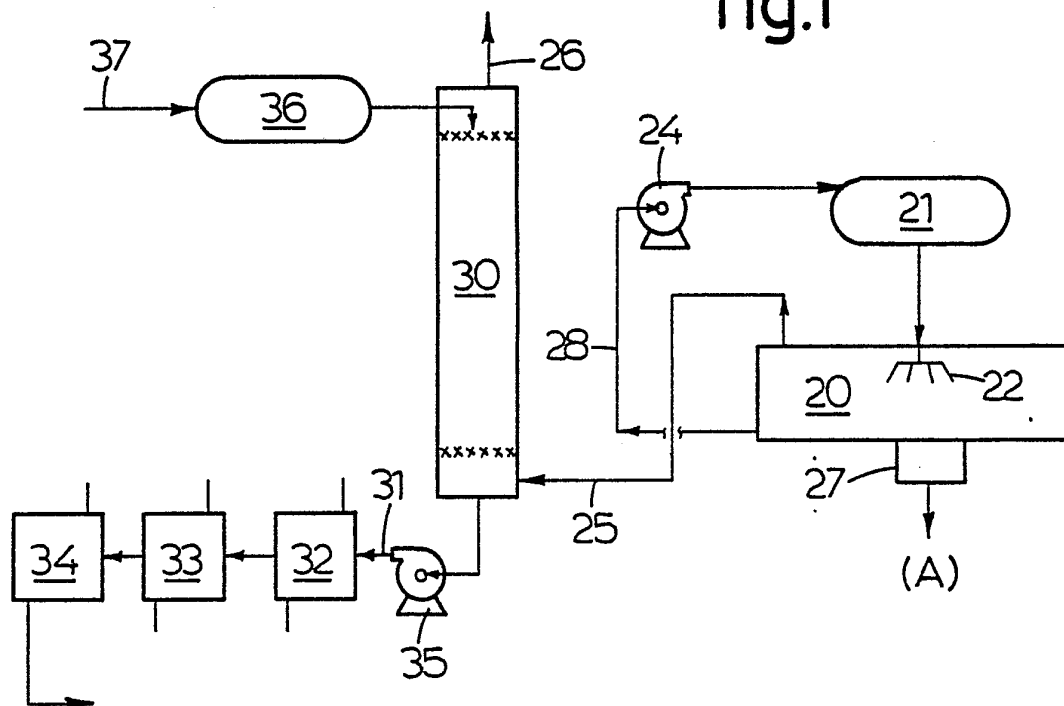
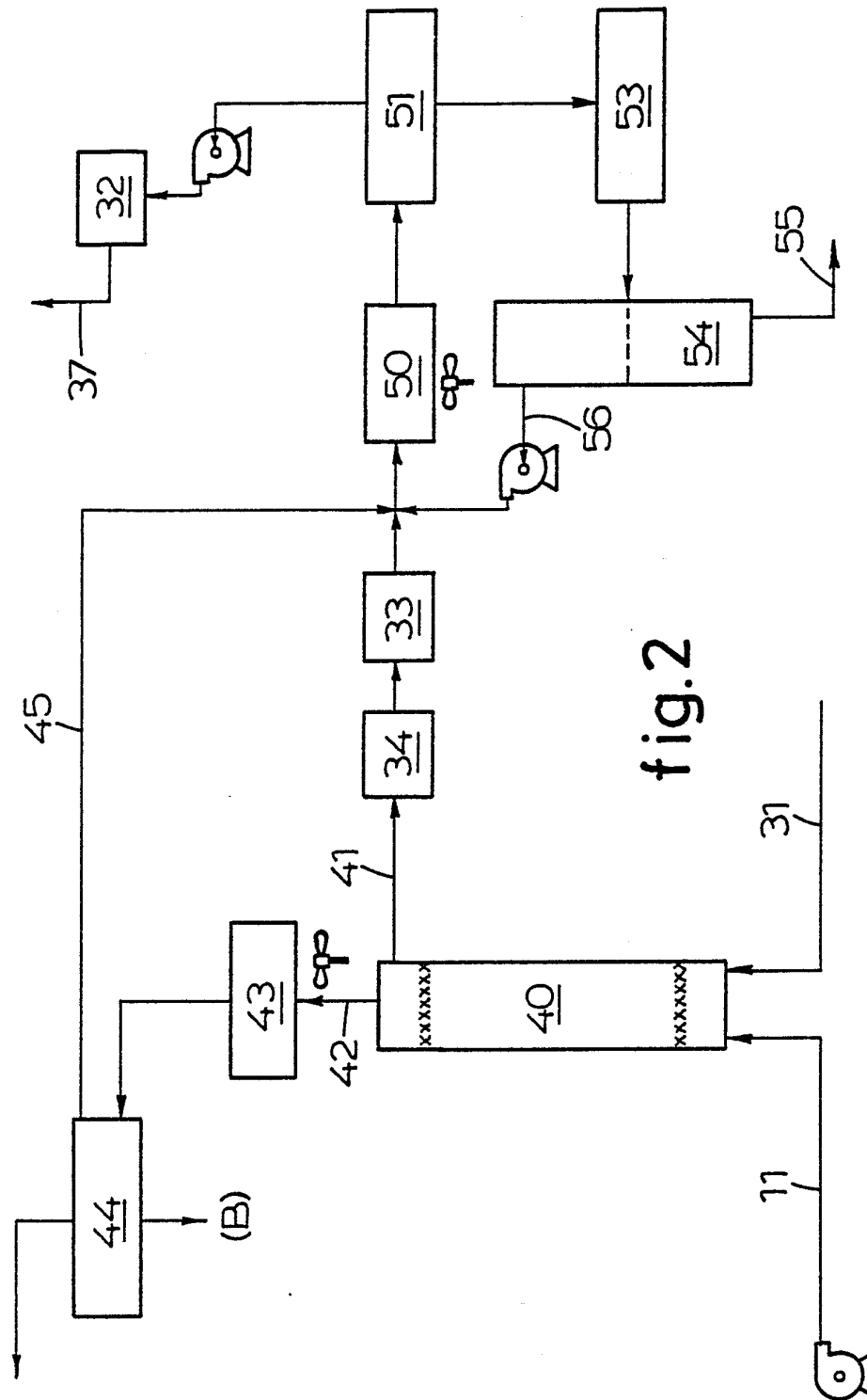
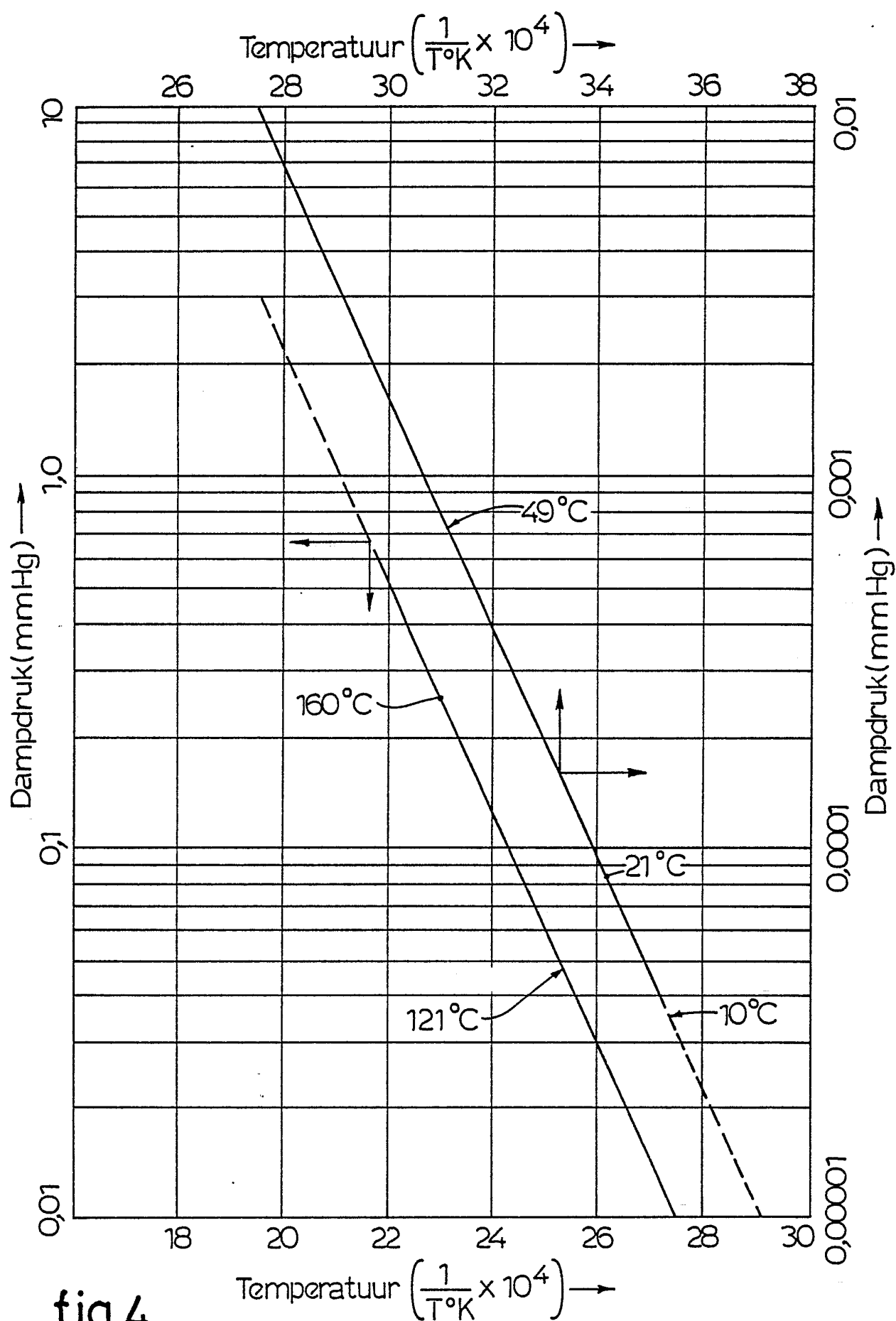


fig.3

8302574





8302574

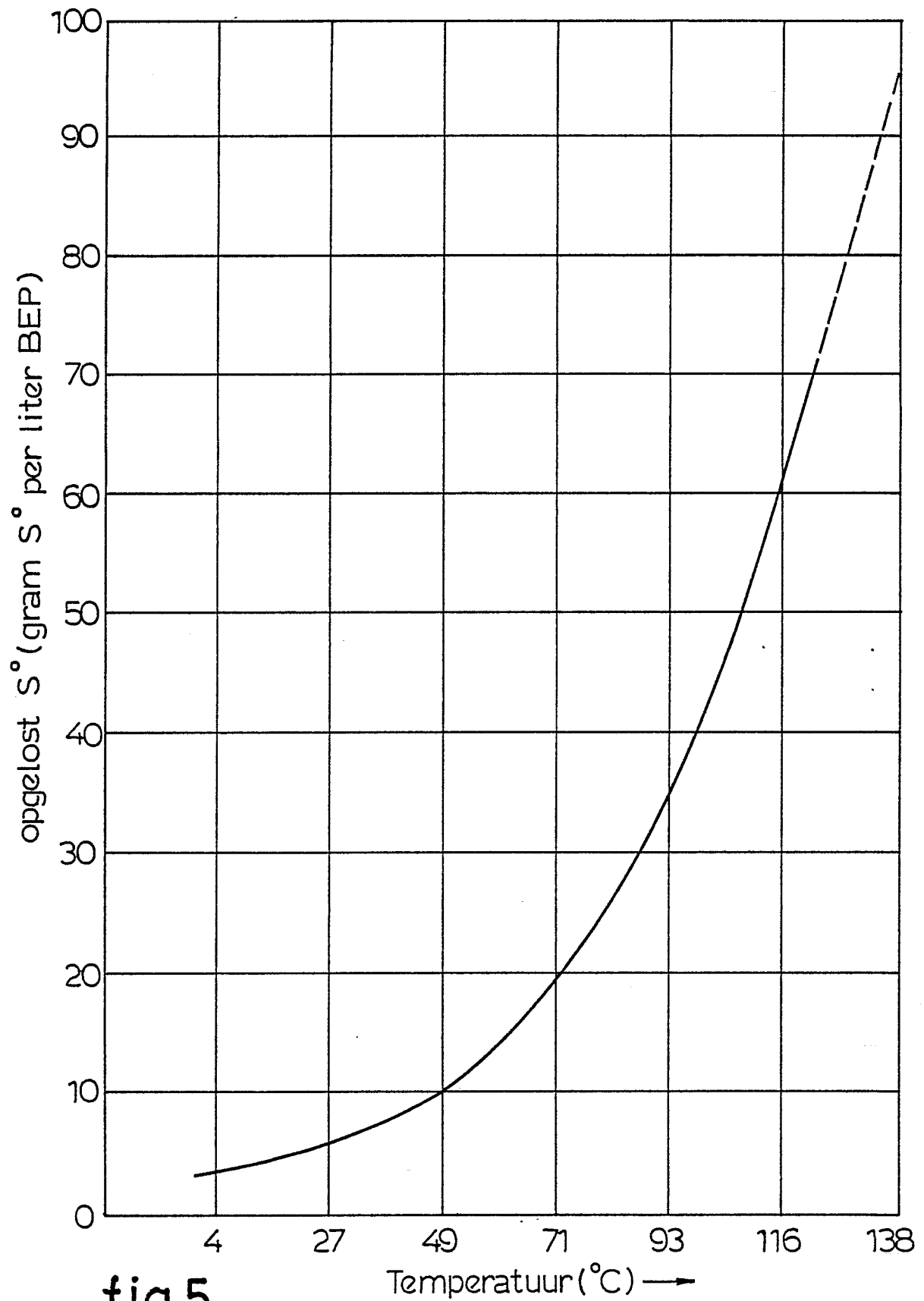


fig.5

9501874

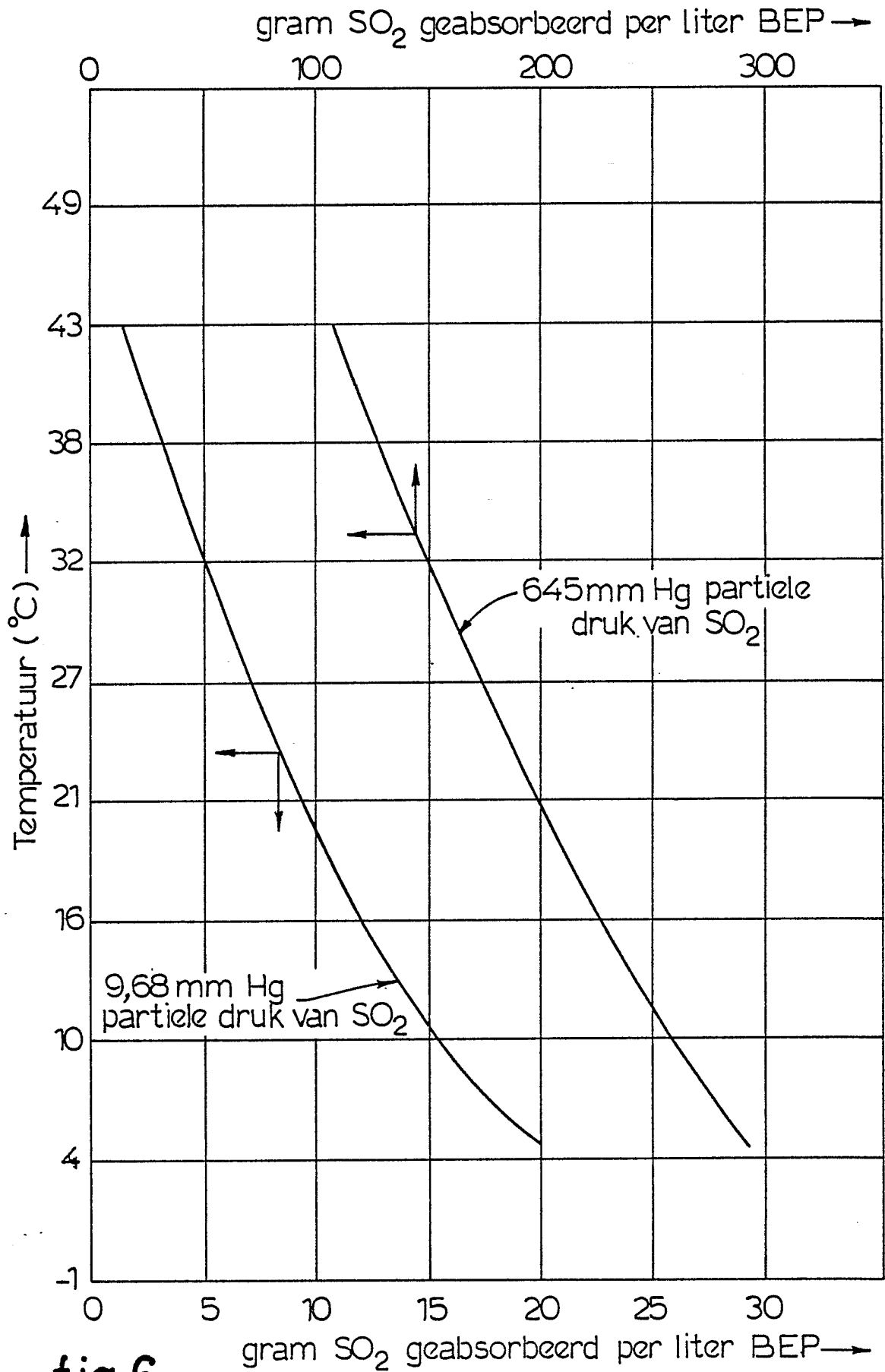


fig.6

8302574

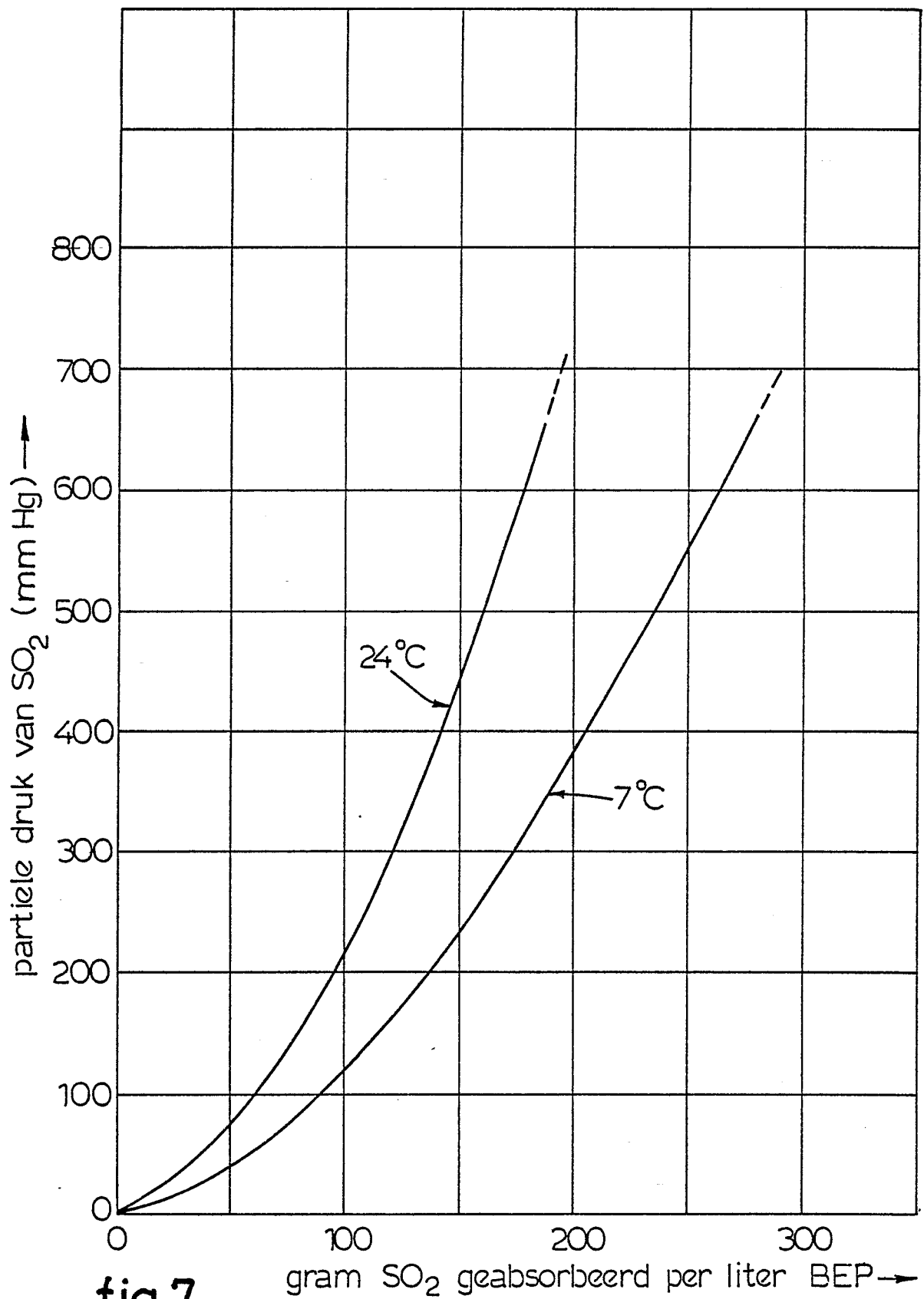


fig.7

1502374

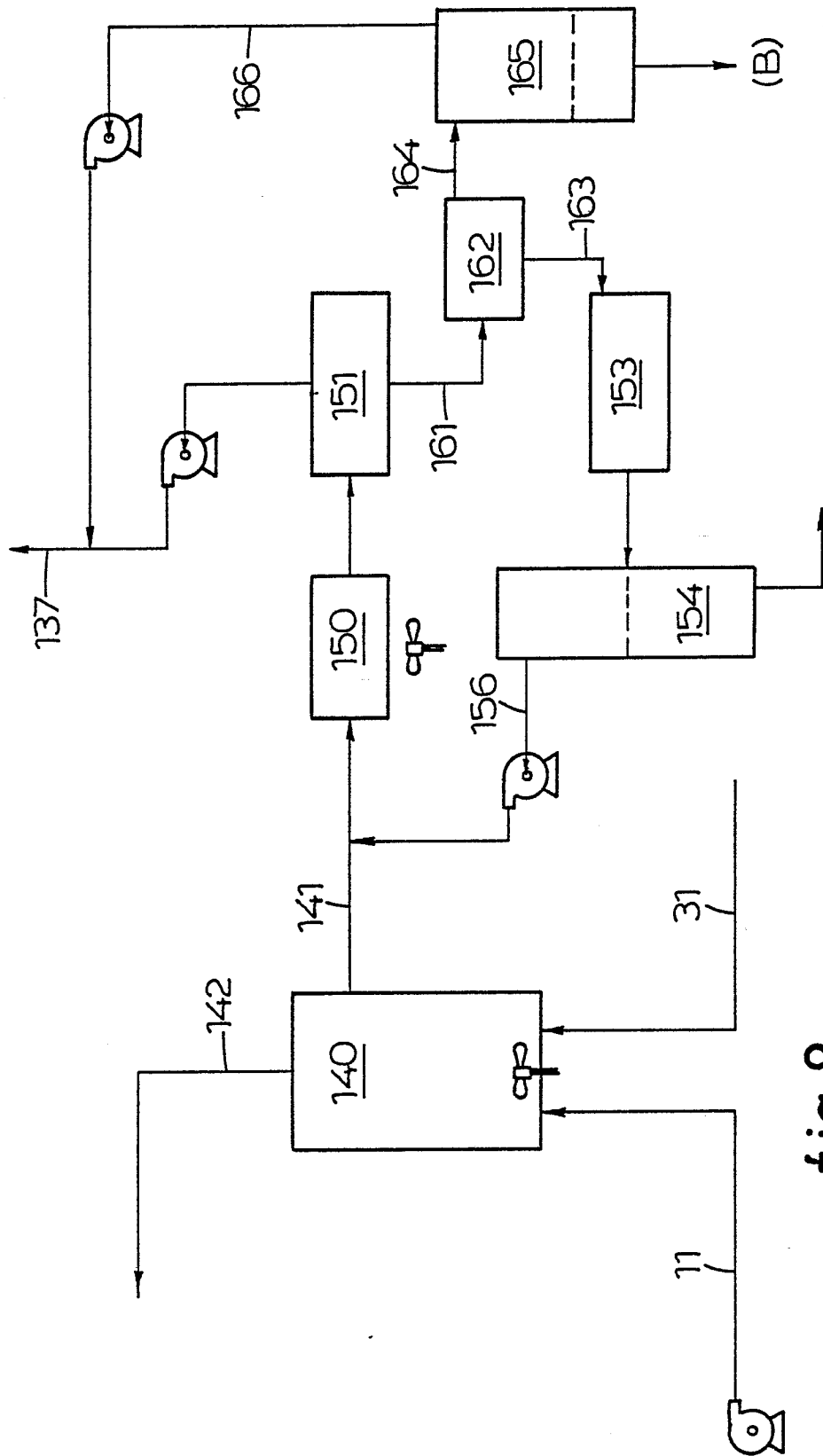


fig. 8