



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 135772

(51) Int. Cl.² B 01 D 53/34, C 01 B 17/04

(21) Patentsøknad nr. 2006/72
(22) Inngitt 06.06.72
(23) Løpedag 06.06.72
(61) Tillegg til patent nr. 134407

(41) Alment tilgjengelig fra 08.12.72
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 21.02.77

(30) Prioritet begjært 07.06.71, 23.06.71, Frankrike, nr. 7120628, 7122966

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fjerning av svoveldioksyd og
svoveltrioksyd fra gasser.

(71)(73) Søker/Patenthaver INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS
ET LUBRIFIANTS,
1 & 4, Avenue de Bois-Préau,
92 Rueil-Malmaison (Hauts-de-Seine),
Frankrike.

(72) Oppfinner PHILIPPE RENAULT, Noisy-Le-Roy, (Yvelines),
ANDRÉ DESCHAMPS, Chatou, (Yvelines),
CLAUDE DEZAEL, Maisons-Laffitte, (Yvelines),
Frankrike.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 1870/72

Det er kjent at mange industrigasser, f.eks. røken fra varmesentraler, inneholder svoveldioksyd og svoveltrioksyd, og at utstrømningen av dem i atmosfæren gir forurensningsproblemer som er vanskelige å løse på økonomisk tilfredsstillende måte.

Vanligvis er svoveldioksyd den gass som er dominerende, og svoveltrioksyd er bare til stede i en relativt liten mengde. Det er ikke desto mindre essensielt å kunne fjerne begge gasser hvis man vil senke svovelinnholdet i industriutslippene til tolerable verdier.

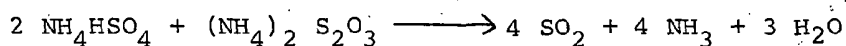
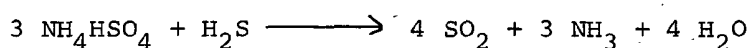
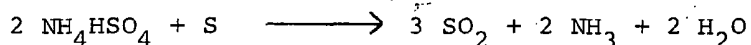
Ved fremgangsmåten i følge hovedpatentet og den foreliggende oppfinnelse senkes innholdet av SO_2 og SO_3 i industrigasser, spesielt røk fra varmesentraler og visse gassutslipp fra kjemiske fabrikker, ved at forbindelsene omdannes til svovel, et produkt som er lett å lagre, som ikke forurenser og som er anvendelig i industrien.

Hovedpatentet angår en fremgangsmåte til fjerning av svoveldioksyd og svoveltrioksyd fra gasser som inneholder disse, hvor gassen bringes i kontakt med en vandig løsning av ammoniakk ved en temperatur på $30 - 80^\circ\text{C}$ i en kontaktsone, hvorved man får en løsning av ammoniumsulfitt i hvilken molforholdet $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ er mellom 11 og 100, og ammoniumsulfat, karakterisert ved at man konsentrerer den nevnte løsning ved fordampning av vann ved en temperatur lavere enn 100°C for å oppnå et molforhold $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ på 4-10, oppvarmer den resulterende konsentrerte løsning til mellom 105 og 200°C for å omdanne i det minste størstedelen av ammoniumsulfitt-innholdet til en gassformig blanding av svoveldioksyd, ammoniakk og vanndamp, og for å danne en oppkonsentrert restløsning inneholdende ammoniumsulfat, hvilken restløsning fjernes fra prosessen, fører den gassformige blanding sammen med hydrogen-sulfid i et organisk løsningsmiddel ved en temperatur på $120-170^\circ\text{C}$

for å danne svovel på i og for seg kjent måte, separerer fra den flytende fase svovel og en gassformig fase som hovedsakelig inneholder vanddamp og ammoniakk, og resirkulerer ammoniakken til kontaktsonen.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte i følge patent nr. 124 407 til fjerning av svoveldioksyd og svoveltrioksyd fra gasser som inneholder disse, og fremgangsmåten er karakterisert ved at den sulfatholdige restløsning som erholdes etter oppvarmingen ved 105-200°C, oppvarmes ytterligere ved 180-350°C i nærvær av svovel, hydrogensulfid, karbonoksyd eller ammoniumtiosulfat, hvorved ammoniumsulfat omdannes til svoveldioksyd og ammoniakk, som forenes med hovedstrømmen av svoveldioksyd og ammoniakk.

Den nevnte restløsning som erholdes etter oppvarmingen ved 105-200°C, inneholder ammoniumsulfat (i alt vesentlig surt ammoniumsulfat), eventuelt ammoniumtiosulfat og ytterligere eventuelt ammoniumsulfitt. Under den nevnte ytterligere oppvarming, som fortrinnsvis utføres ved 220-300°C, reagerer sulfatene med reduksjonsmidlet. Man kan, om det ønskes, anvende et overskudd av den ene eller den annen av reaksjonspartnerne. Reaksjonene er som følger:



Hvis menden av ammoniumtiosulfat er utilstrekkelig til å tilfredsstille de ovennevnte forhold, kan man tilsette svovel eller hydrogensulfid for å sikre reduksjonen av ammoniumsulfat. Hvis ammoniumsulfatet er i underskudd, kan man etter ønske tilsette svovelsyre eller ammoniumsulfat. Et eventuelt residuum vil hovedsakelig bestå av aske og kan kastes.

Svoveldioksydet og ammoniakken som således erholdes fra den sulfatholdige restløsning, forenes med hovedstrømmen av svoveldioksyd og ammoniakk i prosessen i følge hovedpatentet.

Det er mulig å utføre oppvarmingen til 105-200°C og den videre oppvarming til 180-350°C fortløpende.

Det vises nå til fig. 1.

Gassen som skal renses, som inneholder SO₂ og en liten andel av SO₃, føres gjennom ledningen 1 inn i kolonne 2, og den

vandige absorpsjonsløsning innføres gjennom ledning 3. Den rensede gass strømmes ut gjennom ledning 4. Den kan underkastes en tilleggsvasking for å gjenvinne oppfanget ammoniakk, f.eks. ved vasking med en svovelsyreløsning eller en løsning av surt ammoniumsulfat, en løsning som man kan sende tilbake til en av enhetene i totalprosessen. Ledning 15 tillater resirkulering av absorpsjonsmiddelløsningen. I det minste en del av den vandige løsning av ammoniumsulfitt overføres gjennom ledning 5 til fordampere 6. Den fordampete fase sendes gjennom ledning 7 til kolonne 8 for omsetning med H_2S som innføres gjennom ledning 9. Denne kolonne inneholder en organisk væske, f.eks. en polyetylen glykol. Det svovel som dannes, uttas gjennom ledning 10. Dampene, i alt vesentlig NH_3 og H_2O , resirkuleres gjennom ledning 3, etter passasje gjennom kondensatoren 11 (den varmemengde som holdes tilbake i 11, kan anvendes for fordampning av chargen i 6). Spor av H_2S og SO_2 kan være til stede. Den væske som ikke er fordampet i 6, sendes gjennom ledning 12 til reaktoren 13, hvor omsetningen mellom ammoniumsulfat og ammoniumtiosulfat og/eller H_2S eller S foregår. De erholdte gasser sendes til kolonne 8 gjennom ledning 14.

En annen variant av prosessen skal beskrives i det følgende:

I et første trinn bringes en uren gass som inneholder svoveldioksyd som forurensning, i kontakt først med en vandig absorpsjonsløsning, deretter med vann, ved en temperatur som fortrinnsvis ligger mellom 40 og 60°C. Den vandige absorpsjonsløsning omfatter ammoniakk og/eller nøytralt ammoniumsulfitt. Absorpsjonsmiddelløsningen kan f.eks. ha en normalitet som ligger mellom 0,1 N og 10 N med hensyn på NH_3 eller NH_4 og fortrinnsvis mellom 1 N og 5 N. Den urene gass strømmes renses ut med et redusert innhold av SO_2 , mens absorpsjonsløsningen og vannet er anriket på SO_2 i form av ammoniumsulfitter, i vandig løsning. Sulfittene er i alt vesentlig surt sulfitt og/eller nøytralt ammoniumsulfitt. I visse tilfeller kan en liten andel av ammoniumsulfater likeledes være til stede. Sulfatene stammer fra omsetningen av SO_3 med ammoniakk eller ammoniumsulfittene, SO_3 stammer f.eks. fra den behandlede gass, f.eks. fra oksydasjon av SO_2 ved hjelp av luft eller oksygen som er til stede i absorpsjonssonen.

Kontakten mellom gassen som skal renses og absorpsjons-

løsningen kan utføres i en apparatur som er forskjellig fra den som anvendes for den endelige vasking av gassen med vann. Man kan likeledes anvende en kolonne med flere trinn; vaskingen med vann utføres da i øvre seksjon under avtapping av væske ved bunnen av denne øvre seksjon.

Absorpsjonssonen som går foran sonen for vasking med vann, kan være inndelt i flere seksjoner i sitt indre, slik at man utfører en resirkulering av væske. Dette gjør det mulig å øke effektiviteten ved absorpsjonen og å tappe av ved bunnen en vandig løsning med forhøyet konsentrasjon av ammoniumsulfitter.

Den konsentrerte løsning som kommer fra dette første trinn, oppviser en konsentrasjon over 200 g/liter ammoniumsulfitter og oppover til metning og kan med fordel inneholde 600 g/liter.

Annet trinn i denne utførelsesform består i å bringe den konsentrerte ammoniumsulfittløsning til en temperatur som er tilstrekkelig til å spalte sulfittene. Denne temperatur ligger vanligvis i området 110 til 200°C når man opererer med et trykk i nærheten av atmosfæretrykket. Man kan imidlertid arbeide ved hvilket som helst trykk. Man oppsamler således, på den ene side, en gassfase som hovedsakelig inneholder SO_2 , NH_3 og H_2O og, på den annen side, en flytende eller fast fase som inneholder ammoniumsulfat.

I et tredje trinn av denne variant behandles gassfasen som inneholder vann, svoveldioksyd og ammoniakk eller ammoniumsulfitter som resulterer fra deres rekombinering, med hydrogensulfid ved en temperatur på 120 til 170°C; man oppsamler på den ene side svovel og, på den annen side, et gassformig avløp som inneholder ammoniakk, fordampet vann og eventuelt små mengder ureagert svoveldioksyd og/eller hydrogensulfid. Denne gass resirkuleres etter avkjøling og kondensering til første trinn i prosessen og anvendes til å danne den ammoniakkalske absorpsjonsløsning, relativt konsentrert. Tredje trinn utføres i nærvær av en organisk væske, f.eks. en av dem som er beskrevet ovenfor.

Fjerde trinn i denne variant omfatter oppkonsentreringen av den vandige løsning av ammoniumsulfitt som erholdes ved vasking av gassene med vann: denne løsning bringes i kontakt med en svakt anionisk harpiks, f.eks. en harpiks av polyamin-typen. Eksempelvis kan nevnes følgende kommersielle produkter: "Amberlite IR 45", "IR 4 B", "IRA 93", "Duolite A-2", "A-6" og "A-114", "DOWEX-3", "DOWEX-4", "LEWATIT M", "PERMUTIT W" og "DEACIDITE IHP". Harpiksen holder tilbake SO_2 og lar NH_3 passere. Det strømmes altså ut fra harpiks-

sjiktet en svært fortynnet løsning av NH_3 .

Harpiksen kan regenereres periodisk ved hjelp av en del av den konsentrerte ammoniakkalske løsning som kommer fra tredje trinn i prosessvarianten. Man tapper da ut en løsning av ammoniumsulfitt som er relativt konsentrert og som sendes tilbake til absorpsjonskolonnen. Regenereringen følger fordelaktig på vaskingen av harpiksen med vann.

Eksempel 1

100.000 Nm^3/time av en røk som inneholder, i volum-%

SO_2	SO_3	CO_2	H_2O	N_2	O_2
2000 ppm	50 ppm	12 %	12 %	74 %	2 %

behandles i et absorpsjonstårn med 2 trinn (nr. 2 på figuren), ved en temperatur på 50°C , med en vandig absorpsjonsløsning hvor konsentrasjonene er

av $\text{NH}_4 \text{ OH}$	av H_2S	av SO_2
10 N	0,15 N	0,05 N

i form av sulfitter og sulfid av ammonium.

Den således behandlede røk inneholder ikke mer enn 160 ppm SO_2 og inneholder ikke lenger SO_3 .

Man oppsamler nederst i absorpsjonstårnet en løsning av sulfitter og sulfater av ammonium som har følgende sammensetning, i mol/liter:

av SO_2	av NH_3	av sulfat	av $\text{S}_2\text{O}_3(\text{NH}_4)_2$
7,5	10	0,35	0,17

Denne løsning oppvarmes ved $140 - 160^\circ\text{C}$ i en fordamper (6) hvor 80% av de tilstedeværende sulfitter spaltes til et gassformig SO_2 og NH_3 som sendes til reaktoren (8) for omdannelse av SO_2 til svovel ved omsetning med H_2S . En stor del av vannet i løsningen fordampes samtidig.

Det oppsamlete avløp ved bunnen av fordamperen har følgende sammensetning, i mol %:

SO_2	NH_3	Sulfat	$\text{S}_2\text{O}_3(\text{NH}_4)_2$	H_2O
19,7	25,9	5,6	4,1	44,7

og ankommer til reaktoren (13) hvor ved (280°C) reaksjonen for spaltning av sulfater med ammoniumtiosulfat foregår. De evakuerte

135772

damper ved utgangen av denne reaktor inneholder bare SO_2 , NH_3 og H_2O . De innføres i reaktoren (8). I denne reaktor innfører man rent H_2S og oppsamler nederst flytende svovel og øverst damper som når de er kondensert, har sammensetningen til absorpsjonsmiddel-løsningen.

Eksempel 2

100.000 Nm^3 /time av en røk som inneholder, i volum-%:

SO_2	SO_3	CO_2	H_2O	N_2	O_2
2000 ppm	50 ppm	12 %	12 %	74 %	2 %

behandles i en innretning som er vist på fig. 2. Røken innføres gjennom kanalen 101 nederst i en kolonne 102 hvor det i den innvendige del foregår en partiell absorpsjon av SO_2 og konsentrering av løsningen av ammoniumsulfitt som strømmes i kolonnen, og, i midtpartiet, oppfangning av en annen del av SO_2 ved hjelp av den ammoniakkalske løsning som kommer inn, gjennom ledningene 119 og 103, fra den periodiske regenerering av ionebytteharpiksene som befinner seg i kolonne 104, og gjennom ledningene 105 og 103, fra reaktoren 109. I den øverste del av kolonnen vasker man med vann som innføres gjennom ledningen 118, de siste mengder av SO_2 og NH_3 som unnviker i røken som, ved utgangen av 106, ikke inneholder mer enn 100 ppm, i volum, av SO_2 og 80 ppm NH_3 .

Den løsning som er oppsamlet i 107, inneholder 5,5 g/liter av surt ammoniumsulfitt. Den går gjennom kolonnen 104 som inneholder 2 m^3 av harpiksen "Dowex 3-X-8", 20-50 mesh. Denne harpiks holder tilbake svovelsyreanhydridet. Det strømmes ut fra 108 et avløp som inneholder svært lite ammoniakk, f.eks. 0,9 g/liter. Etter 1 times funksjonering sender man den ammoniakkalske løsning fra ledningen 107 ikke mer inn i kolonnen 104, men til en annen, identisk kolonne, som ikke er vist, og man utfører regenereringen av harpiksen i kolonne 104, ved bruk av ammoniakken som strømmes ut fra reaktor 109 og som passerer gjennom kondensatoren 116 og ledningen 117. Denne ammoniakkløsning frigjør svovelsyreanhydrid fra harpiksen og sender det inn i sonen for oppfangning av røken ved ledningene 119 og 103.

Etter hver regenerering skyller man harpiksene med vann som kommer inn i 110 og sendes tilbake gjennom ledningene 119 og 103 til kolonnen. Ved bruk av skyllingen er den midlere konsentrasjon av ammoniumsulfitter i ledning 111 770 g/liter.

Sulfittene som erholdes ved bunnen av kolonnen 102, føres via ledning 111 til en fordampner 112, hvorfra asken og sulfatene uttas ved 113.

Det fordampete avløp, som består av SO_2 , NH_3 og H_2O , sendes til reaktoren 109, hvor det omdannes til svovel ved reaksjon med hydrogensulfid, som tilføres via ledning 114, i nærvær av polyetylenglykol med en midlere molekylvekt på 400. Svovelet uttas ved 115.

Dampene som unnslipper ved toppen av reaktoren og inneholder i alt vesentlig vann og ammoniakk, kondenseres i 116 og produserer ammoniakk som skal tjene til regenerering av harpiksene (ledning 117) og til oppfangning av SO_2 (ledning 105 og 103). En supplering av ammoniakk kan gjøres gjennom ledning 123.

Når harpiksen fra kolonne 104 er regenerert, kan man igjen ta denne kolonne i bruk og regenerere harpiksen i den andre kolonnen som ikke er vist på tegningen.

For å øke gjennomgangen av vaskevæske i kolonne 102 kan man benytte partiell resirkulering, så som vist ved 120 og 121. Strømningen av væske fra ett trinn eller nivå til et annet i kolonne 102 kan ikke desto mindre foregå i det indre av kolonnen, eller også via ledninger som 122.

PATENTKRAV

Frengangsmåte til fjerning av svoveldioksyd og svoveltrioksyd fra gasser som inneholder disse i følge patent nr. 134 407 k a r a k t e r i s e r t ved at den sulfatholdige restløsning som erholdes etter oppvarmingen ved $105-200^{\circ}\text{C}$, oppvarmes ytterligere ved $180-350^{\circ}\text{C}$ i nærvær av svovel, hydrogensulfid, karbonoksyd eller ammoniumtiosulfat, hvorved ammoniumsulfat omdannes til svoveldioksyd og ammoniakk, som forenes med hovedstrømmen av svoveldioksyd og ammoniakk.

135772

PL.1.2

FIG.1

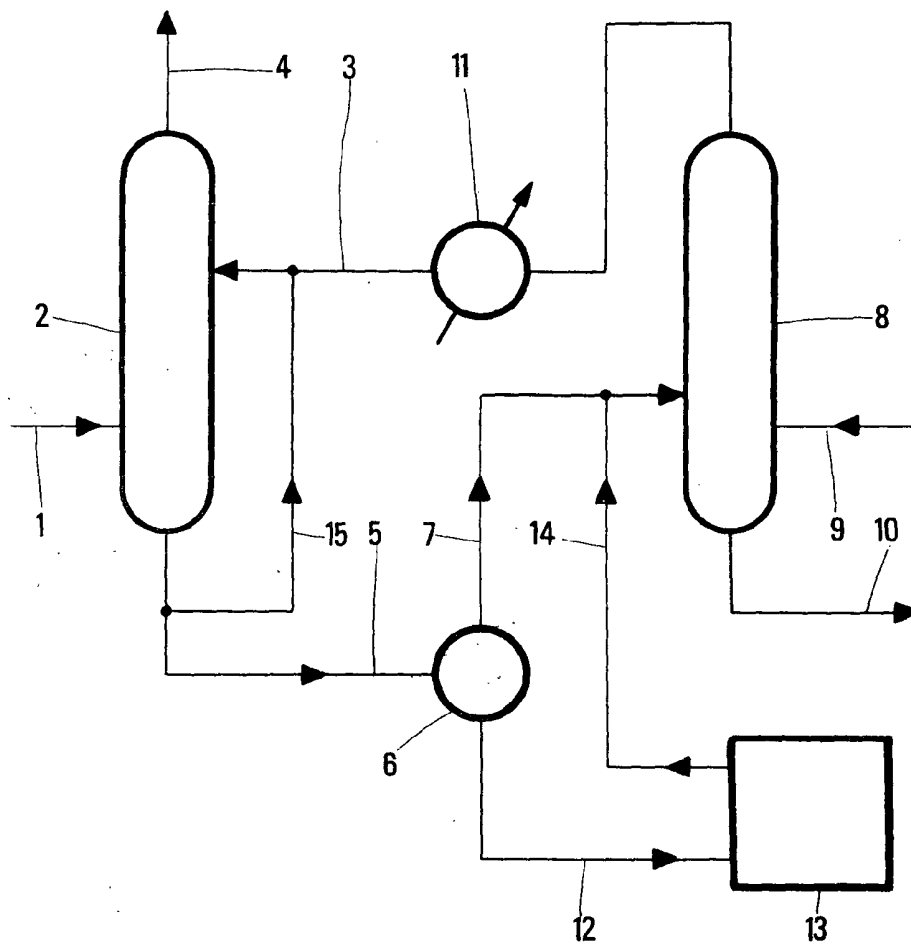


FIG.2

