

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 122969

Int. Cl. B 01 d 53/04 kl. 12e-3/02

Patentsøknad nr. 170.706 Inngitt 27.XI 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 13.IX 1971

Prioritet begjært fra: 28.XI 1966 og 16.V 1967
Storbritannia, nr. 53141/66
og nr. 22589/67

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

Oppfinnere: Henricus Johannes Antonius van Helden,
Jaap Erik Naber,
Frederik Johannes Zuiderweg,
Matheus Geudeke
og
Heinz Voetter, alle Badhuisweg 3, Amsterdam,
Nederland.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte og apparat for fjernelse av svoveloxyder
fra gassblandinger.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte og
apparat for å fjerne svoveloxyder fra en gassblanding inneholdende
svoveloxyder og oxygen ved hjelp av en fast akseptor egnet for å
motta svoveloxyder.

Uttrykket "svoveloxyder" er anvendt for å betegne både
svoveldioxyd og svoveltrioxyd. Under de betingelser ved hvilke
svoveldioxyd fjernes ved hjelp av en fast akseptor, vil eventuelt
svoveldioxyd som er tilstede i gassblandingen også bli fjernet.

Som følge av økende industrialisering tiltrekker for-
hindringen av luftforurensning seg mere og mere oppmerksomhet. I
løpet av de siste få år er derfor fjernelsen av svoveloxyder fra
gassblandinger, særlig fra varme avgasser med et relativt lavt
innhold av svoveloxyder, som røkgasser og gasser som stammer fra
Kfr. kl. 24g-6/80, 26d-8/04

rösteprosesser, blitt et teknisk problem.

Skjønt forskjellige fremgangsmåter for rensing av gassblanding har vært foreslått, er det av varmeøkonomiske grunner at bare noen få av disse er valgbare for foreliggende formål. Fremgangsmåter som tar sikte på å fjerne svoveloxyster ved relativt lave temperaturer, er neppe tiltrekkende for behandling av varme avgasser. Disse gasser som dannes i enorme mengder, ville nemlig da måtte kjøles ned først, og etter fjernelse av svoveloxydene, igjen oppvarmes for at de kan fjernes på passende måte via en skorsten. Et eksempel på en slik lavtemperaturfremgangsmåte er en hvori gassen for å renses, vaskes med en væske.

En mer tiltrekkende gassrenseprosess går ut på å fjerne svoveloxyster ved å bringe de svoveloksid- og oksygenholdige avgasser i kontakt med en fast akseptor innbefattende et metall eller en metallforbindelse. Prosesser av denne type kan utføres ved rökgasstemperaturer, dvs. ved ca. 200 - 500° C. Under kontakten opptaes svoveldioxydet og/eller -trioxydet av metallet eller metallforbindelsen på eller i akseptoren. De rensede gasser kan så sendes bort via en skorsten uten oppvarmning. Forbindelsen som dannes under opptagelsen blir senere spaltet i et regenererings-trinn ved hjelp av en reduserende gass, hvorved der dannes en gass som er betraktelig rikere på svoveldioxyd enn rökgasen. Denne svoveldioxydrike gass kan f.eks. anvendes som utgangsmateriale ved fremstilling av elementært svovel eller svovelsyre.

Den faste akseptor, som kan være formet til granuler, pellets eller lignende, kan anvendes i form av et fast eller bevegelig lag. En ulempe ved anvendelse av et fast lag er at når industrielle gasser behandles, som rökgas, som inneholder faste partikler som aske og sot, inntreer tilstopning allerede etter relativt kort tid. En lignende ulempe oppstår i et bevegelig lag hvor aske og sotpartikler er tilbøyelig til å avsette seg på overflaten av den granulerte akseptor, med den følge at akseptoren blir inaktivt. Anvendelsen av slike lag medfører dessuten et trykkfall som ofte ikke er godtagbart ved rökgas.

De sistnevnte ulemper kan overvinnes ved først å fjerne de faste partikler fra rökgasen, f.eks. ved hjelp av en elektrostatisk utfeller. Slike forholdsregler krever imidlertid stor kapitalinvestering.

Foreliggende oppfinnelse har som et mål å skaffe en

fremgangsmåte hvori nærværet av faste partikler i gassen ikke fører til tilstopning og inaktivering av den faste akseptor. Et annet mål er å skaffe et apparat for utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for å fjerne svovel-
oxyder fra en gassblanding inneholdende svoveloxider og oxygen, ved
hjelp av en fast akseptor som er egnet for å oppta svoveloxider,
hvilken fremgangsmåte omfatter å føre gassblandingen gjennom en
eller flere åpne gasskanaler som løper parallelt eller praktisk talt
parallelt, og har vegger konstruert og bygget slik at akseptormate-
rialet som er tilstede på, i og/eller bak kanalveggene er fritt
tilgjengelig for gassblandingen.

Gasskanalene sies å være åpne fordi de er åpne i begge
ender, nemlig med et gassinnløp i den ene ende og med et gassutløp
ved den motstående ende.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er akseptoren til-
stede på, i og/eller bak kanalveggene. Gassblandingen strømmes gjen-
nom gasskanalene som er stort sett tomme og kommer således lett i
kontakt med den faste akseptor ved diffusjon til kanalveggene. Under
denne kontakt blir svoveloxydene i gassblandingen opptatt av aksep-
toren. På den annen side kan eventuelle sot- eller askepartikler i
gassen passere gjennom gasskanalene fra innløpet til utløpet og
således unngå å tilstoppe systemet.

Ved foreliggende fremgangsmåte passerer gassblandingen
langs akseptoren. Dette er i motsetning til hva som foregår i det
ovenfor beskrevne faste lag av granuler, pellets eller lignende,
hvor gassblandingen passerer gjennom laget. Passasjen av gass-
blandingen langs akseptoren fører ikke til tilstopning av aksep-
toren. En annen fordel ved å anvende åpne gasskanaler som er paral-
lelle eller i det vesentlige parallelle, er at de bevirker et meget
mindre trykkfall enn et fast lag ville gjøre, særlig hvis gass-
kanalene er rette.

Oppfinnelsen angår dessuten et apparat for å fjerne
svoveloxider fra gassblandinger ved hjelp av en fast akseptor egnet
for å oppta disse forurensninger hvilket apparat innbefatter en
eller flere åpne gasskanaler som løper parallelt eller i det vesent-
lige parallelt og har vegger konstruert og bygget slik at akseptor-
materialet for å oppta skadelige forurensninger som er tilstede på,

i og/eller bak kanalveggene er fritt tilgjengelig for en gassblanding som føres gjennom de åpne gasskanaler.

I en fordelaktig utførelsesform av oppfinnelsen er veggene av gasskanalene gjennomtrengelige for gass, og akseptoren er tilstede mellom naboveggene av to nabo-gasskanaler som løper parallelt eller i det vesentlige parallelt. Det forhold at veggene er gjennomtrengelige for gass, innebærer at kanalveggene har åpninger og/eller porer som er tilstrekkelig store til å muliggjøre at molekylerne i gassblandingen passerer gjennom veggene ved molekylær diffusjon, og således komme i kontakt med akseptoren bak veggene.

Ved en spesiell utførelsesform av oppfinnelsen innbefatter apparatet et ytre hus, en eller flere åpne gasskanaler dannet av en eller flere plater av gassgjennomtrengelig materiale, som løper parallelt eller i det vesentlige parallelt med det ytre hus, og minst ett akseptorrom dannet enten av platene av to ved siden av hverandre liggende parallelle eller i det vesentlige parallelle gasskanaler eller ved det ytre hus og platen som vender mot huset.

Apparat ifølge oppfinnelsen kan anvendes som sådant eller det kan bygges inn i en røkgassledning eller en skorsten, idet innerveggene av røkgassledningen eller skorstenen således danner huset.

Den faste akseptor kan være tilstede i akseptorrommene i en hvilken som helst egnet form, f.eks. i granulert form eller i form av store faste blokker eller elementer. En konstruksjon innbefattende et antall akseptorrom som er skilt fra gasskanaler, anvendes fortrinnsvis.

Gassgjennomtrengelige kanalvegger kan passende bestå av netting. Denne netting kan være av et hvilket som helst egnet materiale, f.eks. av metall eller plaststreng. Netting med masker avpasset til kornstørrelsen av de faste akseptorpartikler, kan anvendes. En del av den faste akseptor kan desintegre i mindre partikler etter lengere tids bruk. Disse mindre partikler holdes imidlertid lett tilbake av de større partikler selv om maskene i nettingen er noe større enn partiklene som dannes ved desintegrasjonen. Tapet av akseptorpartikler er følgelig neglisjérbart. Dette fører til den økonomiske fordel at av denne grunn kan der anvendes en netting med masker som ligger et eller annet sted innen området for størrelsene av akseptorpartiklene, idet netting med større

masker er mindre kostbar enn netting med fine masker. Dessuten kan akseptorpartikler av en størrelse som er mindre enn maskene av en bestemt netting fremdeles anvendes idet de kan blandes med inerte partikler og/eller akseptormateriale av en størrelse som er større enn nettingens masker.

Nettingen kan f.eks. ha åpninger med en bredde på 0,07 - 0,84 mm idet netting med åpninger med en bredde på 0,07 - 0,25 mm er særlig foretrukket. Netting med åpninger utenfor disse områder kan imidlertid også anvendes.

Ved en annen egnet utførelsesform av oppfinnelsen er de permeable kanålvegger dekket med gass-permeabelt filtermateriale. Dette filtermateriale kan anbringes inne i akseptorrommet og/eller i gasskanalrommet. Molekyler av gassblandingen passerer gjennom filtermaterialet og kommer i kontakt med den faste akseptor. Eventuelle faste partikler som er tilstede i gassblandingen, passerer ikke gjennom filtermaterialet, men føres langs kanalen til utløpet slik at tilstopning og desaktivering ikke inntreffer. Filtermaterialet forhindrer også eventuelle akseptorpartikler fra å føres inn i gasskanalene slik at desintegrering av akseptorpartikler til meget små partikler ikke fører til et tap av akseptor. Filtermaterialet kan holdes på plass ved en hvilken som helst passende anordning, som perforerte plater, streng eller grov netting. I dette tilfelle er det således ikke nødvendig å anvende fin netting, som nettingen med åpninger med en bredde mellom 0,07 og 0,84 mm som nevnt ovenfor. Som et eksempel kan nevnes metallnetting. En hvilken som helst egnet type av filtermateriale kan anvendes, f.eks. vevde tøyfiltere eller filtplatefiltere. Eksempelvis kan perforerte gasskanaler med granulær akseptor beskyttet med filt anvendes.

En meget effektiv anvendelse av det tilgjengelige materiale oppnåes hvis selve det gasspermeable filtermateriale inneholder fast akseptor, idet filtermaterialet er impregnert med akseptor. Likeledes kan de perforerte plater, strenger eller grov netting belegges med fast akseptor, før eller etter montering.

Ved en annen utførelsesform av oppfinnelsen føres den svoveloksyd- og oxygenholdige gassblanding gjennom et apparat inneholdende en eller flere blokker eller elementer forsynt med åpne gasskanaler. Disse blokker eller elementer, som er stive konstruksjoner, kan bestå av et fast materiale fremstilt av inerte grunnmaterialer av den type som anvendes f.eks. som katalysatorbærer, og

av fast akseptor. Grunnmaterialene og elementene fremstilt derav bør ha tilstrekkelig styrke og de bør være bestandige overfor de temperaturer som anvendes ved fjernelse av svoveloxydene. De må ikke bli angrepet, eller eventuelt bare i liten grad, av svoveloxyder eller av andre bestanddeler som forekommer i gassblandingen, f.eks. i en røkgass. Som eksempler kan nevnes aluminiumoxyd, silisiumoxyd, silisiumoxyd-aluminiumoxyd og/eller silisiumoxydmagnesiumoxyd, med eller uten en forutgående syrebehandling, dessuten keramiske materialer så vel som materialer fremstilt på basis av blandinger av sulfatbestandige sementer og fyllstoffer.

Blokkene eller elementene med parallelle kanaler basert på de ovennevnte materialer, kan fremstilles på forskjellige måter. Således kan selvbærende, stive konstruksjoner fåes ved å gå ut fra blokker i hvilke de nødvendige kanaler er fremstilt ved perforering eller boring. Man kan også gå ut fra mindre enheter i hvilke tidligere kanaler, etc., er anordnet og som kan sammen-settes ved å kombinere dem til de ønskede større konstruksjoner med kontinuerlige kanaler. Som regel er det imidlertid enklere å fremstille konstruksjoner med kanaler ved å ekstrudere eller støpe i en form et materiale som er selvherdende eller som herder ved tilsetning av et herdemiddel eller ved at temperaturen heves. De ønskede kanaler i støpestykket kan fremstilles ved hjelp av rør, etc., og etter herding kan rørene fjernes. Ved en viss utførelsesform behøver de ikke å fjernes fra støpet. Dette er i det tilfelle at der anvendes rør som består av det inerte materiale nevnt ovenfor og som derfor selv danner kanalene, og disse rør kan, om nødvendig, forsynes på forhånd som akseptormateriale.

Som eksempel på et selvherdende materiale kan nevnes en pasta av vannplast og f.eks. aluminiumoxydpulver, som herder kort etter å være anbragt i en form.

Som nevnt ovenfor kan det materiale fra hvilket blokkene eller elementene fremstilles, bestå av et materiale som allerede inneholder den faste akseptor. I henhold til denne utførelsesform anvendes en viss mengde fast akseptor i materialet. Akseptoren er således jevnt inkorporert i konstruksjonen og kan som regel virke uten videre behandling for å oppta svoveloxyder. Den inkorporerte akseptor vil selvsagt gi bedre resultater hvis konstruksjonen har en viss porøsitet slik at ikke bare selve vegg-overflaten, men også porene i veggen er tilgjengelig for gassene

som skal behandles, og således öker det aktive veggoverflateareal betraktelig idet fast akseptor også er tilstede inne i porene.

Poröse blokker eller elementer inneholdende den faste akseptor kan også anvendes sammen med gasspermeable kanalvegger bestående av netting.

En alternativ utförelsesform er at kanalveggene, etter fremstilling av den stive konstruksjon, dekkes med et lag av akseptormateriale. Kanalveggene kan, om önskes, være glatte, men også i dette tilfelle foretrekkes det å anvende konstruksjoner med en viss porösitet for å öke det aktive overflateareal og for å bevirke en bedre adhesjon av akseptorsjiktet til konstruksjonen. Som regel er et tynt sjikt av akseptormateriale, f.eks. 0,1 - 2,0 mm tykt, tilstrekkelig.

Gasskanalene kan ha en hvilken som helst passende form. Av hensyn til trykkfallet og gjenstopning i tilfelle av sot- eller askeholdige gassblandinger, foretrekkes det å anvende gasskanaler som er rette eller stort sett rette, skjönt gasskanalene kan også være buktet. Tverrsnittet av gasskanalene (loddrett på strömningsretningen) kan være rektangulært eller stort sett rektangulært. En pakke parallelle plater kan dannes ved å anbringe plater forsynt med akseptormateriale side om side i parallell stilling. Det er endog mulig å forsyne denne pakke med en annen pakke av parallelle plater, loddrett eller praktisk talt loddrett på den förste pakke parallelle plater. Begge pakker av parallelle plater danner således en rekke avdelinger, idet en slags bikakestruktur eller gitter fåes, hvilket sterkt öker det overflateareal som er tilgjengelig for den faste akseptor. Istedenfor flate plater kan også plater i form av tynne nettinger anvendes.

Veggene i gasskanalene kan også være sylindriske med en felles sentral akse idet den faste akseptor er beliggende i det ringformige rom mellom to tilstötende vegger av to konsentriske nabogasskanaler. Også i dette tilfelle er det mulig å forsyne gasskanalene med et annet antall lag av akseptor, også utstrakt i retning av strömningsretningen, og f.eks. loddrett på de ringformige rom.

Kanalveggene kan også ha form av en spiral som kan være en opprullet böyelig matte. En annen mulighet er å påføre et fastsittende lag av faste akseptorpartikler gjennom hvilket lag der går gasskanaler med gasspermeable vegger. I et slikt tilfelle kan et stort iroværende lag og en rekke gasskanaler anvendes. Disse

vegger kan f.eks. bestå av netting som det gasspermeable materiale og kan være rette og alle løpende i samme retning. Det iroværende lag kan ha en hvilken som helst egnet form, f.eks. kan det være en sylinder.

Tilførselen av gassblanding til gasskanalene reguleres fortrinnsvis på en slik måte at der oppstår turbulent strömning, da den intime kontakt mellom gassblandingen og kanalveggene fremmer opptagelsen av svoveloxider og forhindrer avsetning av faste partikler. Laminær strömning kan imidlertid også anvendes.

Den faste akseptor har fortrinnsvis en kornstörrelse på 0,05 - 5 mm, idet en kornstörrelse på 0,1 - 1 mm særlig foretrekkes, skjönt en kornstörrelse utenfor dette område godt kan anvendes.

Den faste akseptor anvendes fortrinnsvis i en lagtykkelse på 1 - 15 mm, og helst på 3 - 10 mm, målt loddrett på kanalveggene. En lagtykkelse utenfor det foretrukne område kan godt anvendes. Tykkelsen måles mellom to nabogasskanalvegger i forskjellige gasskanaler (akseptorrom) og refererer seg således til tykkelsen av bare et enkelt lag.

Gasskanalene har fortrinnsvis en vidde på fra 3 til 50 mm, målt loddrett på kanalveggene. Med dette område overstiges som regel ikke det tillatelige trykkfall hvis rögkasser inneholdende svoveloxider skal föres til en skorsten. Bredder utenfor dette område kan godt anvendes. Bredden er fortrinnsvis 5 - 20 mm. Disse gjennomsnittlige diametre gjelder spesielt sirkulære, ovale, firkantede og slike tverrsnitt som skiller seg lite, om i det hele tatt, i lengde og bredde. Kanaler med f.eks. langstrakte tverrsnitt, som fåes ved anvendelse av vegger anbragt parallelle med hverandre, er en unntagelse. Lengden av veggene kan i dette tilfelle være et multiplum av avstanden mellom veggene. I virkeligheten kan den således erholdte konstruksjon anta dimensjonene av hele reaktoren. Hvis lange vegger eller skjermes anvendes er det tilrådelig å opprettholde avstanden mellom nabovegger eller skjermes ved faste forbindelser.

Når kanaler anvendes som angitt ovenfor, er trykkfallet i höyden 50 cm og som regel meget mindre enn 30 cm, f.eks. fra 2 til 10 cm vannsöyle.

Trykkfallet langs kanalene kan bevirkes, ikke bare av

den gjennomsnittlige diameter, og lengden, men også av formen av kanalenes tverrsnitt og av naturen av veggens overflate, f.eks. glatt eller ru. Kanaler med sirkulært, ovalt eller bølgete tverrsnitt, vil således, over like kanallengder, som regel vise et noe lavere trykkfall enn kanaler med kvadratisk, rektangulært eller lignende tverrsnitt av samme overflateareal.

Antallet gasskanaler og deres dimensjoner velges fortrinnsvis slik at den lineære gasshastighet i kanalene er fra 2 til 20 m/s, men hastigheter utenfor dette område kan også anvendes. Ved disse hastigheter avsettes ingen aske eller sot på kanalveggene likegyldig om kanalene er anbragt vannrett eller loddrett. Den lineære gasshastighet er helst 10 - 20 m/s.

Kanalenes lengde kan være et multiplum av avstanden mellom kanalveggene. Denne lengde bestemmes hovedsakelig av konsentrasjonen av svoveloksydene ved innløpet av gasskanalene, den ønskede konsentrasjon av svoveloksyder ved utløpet av gasskanalene, den lineære hastighet av gassblandingen i gasskanalene, diameteren av gasskanalene og aktiviteten av akseptoren. Generelt kan det sies at lengden av kanalene bør være et multiplum av den lengde som er nødvendig for et teoretisk masseoverføringstrinn. Av praktiske grunner velges lengden av kanalene slik at den svarer til lengden av forskjellige, f.eks. 5 - 10 teoretiske masseoverføringstrinn. Når akseptoren gradvis belastes med svoveloksyder fra gassene som passer gjennom, vil en stor del av akseptormaterialet som regel bli anvendt effektivt. Akseptormaterialet menes å være anvendt effektivt hvis akseptoren er belastet til det maksimum som fremdeles er godtagbart med hensyn til svoveloksydkonsentrasjonen i gassen som forlater kanalene. Så snart som akseptormaterialet således er belastet slik at svoveloksydene ikke lenger fullstendig fjernes fra gassen, bør en konstruksjon med friskt eller regenerert akseptormateriale anvendes.

Som nevnt ovenfor består den faste akseptor som er tilstede på, i og/eller bak kanalveggene, fortrinnsvis av et fast bærermateriale innbefattende en eller flere metallforbindelser da i et slikt tilfelle prosessen kan utføres ved røkgasstemperaturer. Valgbare bærermaterialer er faste stoffer som er bestandige ved høye temperaturer. Som eksempel på egnede bærermaterialer kan nevnes aluminiumoksyd, silisiumoksyd, silisiumoksyd-aluminiumoksyd, silisiumoksyd-magnesiumoksyd, bauxitt og/eller naturlige leirer, forbehandlet med

syre eller ikke. Et meget godt egnet bærer materiale er gamma-aluminiumoxyd. For en høy belastningsgrad av akseptoren er det ønskelig at bærer materialet har et relativt høyt spesifikt overflateareal idet overflatearealet fortrinnsvis bør være minst $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Overflatearealer fra 150 til $300 \text{ m}^2/\text{g}$ foretrekkes særlig. Kommersielle gamma-aluminiumoxydkvaliteter med en gjennomsnittlig porediameter på $65 - 100 \text{ Å}$, med et porevolum på $0,30 - 0,60 \text{ ml/g}$ og et spesifikt overflateareal på $160 - 230 \text{ m}^2/\text{g}$ er særlig egnet.

Som et eksempel på en fast akseptor kan nevnes et alkalimetall oxyd anbragt på en bærer, som aluminiumoxyd. Regenereringen av denne akseptor, med en reduserende gass, som et lett alifatisk hydrocarbon, må imidlertid utføres ved ca. 600°C , hvilken temperatur er betraktelig høyere enn røkgasstemperaturer.

En foretrukken fast akseptor består av en alkalimetallforbindelse tilsatt en promotor bestående av en vanadiumforbindelse. Akseptoren kan anvendes ved røkgasstemperaturer, så vel under opptagelse som under regenerering av den belastede akseptor. Alkalimetallforbindelsen er fortrinnsvis kaliumoxyd eller natriumoxyd, og vanadiumforbindelsen er et vanadiumoxyd, og helst vanadiumpentoxyd.

En særlig foretrukken fast akseptor som også kan regenereres ved røkgasstemperaturer, inneholder kobberoxyd som metallforbindelsen. Kobberinnholdet av denne faste akseptor kan variere innen vide grenser avhengig av det spesifikke overflateareal av bærer materialet. Som regel er det minst 1 vekt%, og fortrinnsvis $5 - 15$ vekt%, beregnet på fast akseptor. I alminnelighet vil kobberinnholdet ikke overstige 25 vekt%, beregnet på fast akseptor. Kobberinnholdet av akseptoren er viktig med hensyn til den mengde svoveloxider som kan bindes pr. vektenhet av akseptor.

Opptagelsen av svoveldioxyd fra f.eks. røkgasser, som foregår under oxyderende betingelser i nærvær av oxygen, utføres ved en temperatur over 300°C , da disse gasser vanligvis har slike temperaturer. En høy opptagelsestemperatur fører til en høy belastning av svoveldioxyd på akseptoren. Prosessen utføres imidlertid fortrinnsvis ved en temperatur under 450°C . Spesielt utføres opptagelsen ved temperaturer fra 325 til 425°C .

En egnet reduserende gass for regenereringen av akseptoren er f.eks. hydrogen eller carbonmonoxyd eller en gassblanding inneholdende hydrogen og/eller carbonmonoxyd. Et lavmolekylært

hydrocarbon eller en blanding av slike hydrocarboner, kan imidlertid også meget bekvemt anvendes. Som eksempler kan nevnes lavmolekylære hydrocarboner, som metan, ethan, propan, butan og lignende, eller tekniske blandinger, som naturgass eller toppgass som fåes, f.eks. ved direkte destillering av petroleum.

Strømningsretningen av den reduserende gass eller gassblanding under regenereringen og strømningsretningen av gassblanding under opptagelsen av svoveloxider kan være den samme eller motsatt. Betraktelig pulverisering av de faste akseptorpartikler kan imidlertid inntre etter en rekke opptagelses-regeneringscykler hvis samme retninger anvendes, idet denne pulverisering er mere alvorlig ved utløpsåpningen av gasskanalene enn ved innløpsåpningen betraktet i strømningsretningen. Knusestyrken av de ikke-pulveriserte faste akseptorpartikler er lavere ved utløpsåpningene av gasskanalene enn ved begynnelsen. Disse to fenomener inntre ikke bare når de åpne gasskanaler anvendes ifølge oppfinnelsen, men også når de ovennevnte kjente faste lag anvendes. Strømningsretningen av den reduserende gass eller gassblanding er derfor fortrinnsvis motsatt av strømningsretningen av gassblanding under den forutgående belastning av akseptoren. I sistnevnte tilfelle er der ikke iaktatt noen pulverisering av faste akseptorpartikler og ingen nedsettelse av deres knusningsstyrke i den del av gasskanalene hvor den reduserende gass eller gassblanding innføres.

Ved en kontinuerlig utførelsesform av fremgangsmåten kan to reaktorer anordnet i parallell anvendes, idet én av reaktorene anvendes for opptagelse av svoveloxider mens den annen regenereres.

Ved en egnet utførelsesform av oppfinnelsen forsynes apparatet med gasspermeable kanalvegger bestående av netting, særlig metallnetting, som det gasspermeable materiale. Netting med åpninger med en bredde mellom 0,07 og 0,84 mm kan f.eks. anvendes. Veggene kan være dekket med gasspermeabelt filtermateriale, som filt. Selve det gasspermeable filtermateriale kan også inneholde fast akseptor.

Tverrsnittet av de åpne gasskanaler kan f.eks. være rektangulært eller stort sett rektangulært, eller de kan ha form av en spiral som kan være en opprullet fleksibel matte. Kanalveggene kan også være sylindriske med en felles sentral akse. I dette tilfelle anbringes den faste akseptor i de ringformede rom

mellom to tilstøtende konsentriske gasskanaler.

Oppfinnelsen illustreres av de vedlagte tegninger hvor for enkelhets skyld hjelpeutstyr, som bolter, muttere, ventiler, etc., i alminnelighet ikke er vist.

Fig. 1 er et snitt gjennom en reaktor forsynt med akseptorrom.

Fig. 2 er et vertikallriss av apparatet vist i fig. 1.

Fig. 3 er et snitt gjennom et sylindrisk akseptorlag med gasskanaler gjennom laget.

Fig. 4 er et horisontallriss av apparatet i fig. 3.

Fig. 5 er et horisontallriss av et apparat forsynt med ringformede akseptorrom.

Fig. 6 er et snitt gjennom apparatet vist i fig. 5.

Fig. 1 viser tre åpne gasskanaler 1 som løper parallelt og hvor gjennom en svoveloxdydholdig gassblanding kan føres. Gasskanalene 1 er skilt fra hverandre ved hjelp av akseptorrom 2 som er fylt med faste akseptorpartikler 3. Gasskanalene 1 har gasspermeable vegger 4, som i dette tilfelle er fremstilt av netting slik at partiklene 3 ligger mellom to lag netting. Gass som strømmer gjennom kanalene 1 kommer lett i kontakt med akseptorpartikler 3 og ingen tilstopning inntreffer. Gasskanaler 1 og akseptorrom 2 løper i samme retning og er anbragt i en ramme eller hus 5. Apparatet kan også være anbragt i en røkgassledning mellom en fyr og en skorsten slik at i et slik tilfelle 5 representerer vegg av en slik røkgassledning. Denne reaktor kan modifiseres ved å forsyne den med et ytterligere antall parallelle akseptorrom som løper loddrett på akseptorrommene 2 for å danne et antall rom hvor igjennom gassblandingen kan strømme.

Fig. 2 er et vertikallriss av utførelsesformen vist i fig. 1, og mere spesielt et vertikallriss av et akseptorrom 2. Den gasspermeable vegg 4 er fremstilt av netting av en slik finhet at den er istand til å holde tilbake akseptorpartiklene 3. Nettingen holdes på plass av bæreanordninger 6 hvortil den kan være festet på passende måte. I foreliggende tilfelle er veggene 4 rektangulære. Akseptorrommene 2 er skilt fra hverandre ved hjelp av avstandsstykker 7a-7d som holdes sammen ved hjelp av bolter 8 med muttere 9.

En annen utførelsesform av et apparat som kan anvendes ved foreliggende fremgangsmåte er vist i fig. 3 og 4. I dette tilfelle er en rekke paralleltløpende gasskanaler 10 omgitt av akseptorpartikler 11 anbragt i en sylindrisk beholder 12. Akseptorpartiklene danner sammen et iroværende lag. Veggene av gasskanalene 10 er fremstilt av gasspermeabelt materiale, f.eks. netting. Gasskanalene 10 er åpne i begge ender.

Nok en utførelsesform av et apparat som kan anvendes ved foreliggende fremgangsmåte er vist i fig. 5 og 6. I dette tilfelle har en rekke ringformede akseptorrom og en rekke ringformede gasskanaler en felles sentral akse. Referansetallene er som i fig. 1 og 2.

Oppfinnelsen skal belyses ytterligere ved følgende eksempler.

Eksempel 1

For å fjerne svoveldioxyd fra en svoveldioxyd- og oxygenholdig røkgass fra en oljefyrt fyr ble der anvendt en vertikalt anbragt sylindrisk beholder forsynt ved bunnen med en gasstilførselsledning og ved toppen med en gassutløpsledning. I beholderen tilpasset mot veggen var anbragt en stiv konstruksjon bestående av en sylindrisk blokk med en diameter på 50 cm og en lengde på 220 cm. Den sylindriske blokk var fremstilt av tungtsmeltelig, syrebestandig materiale og var forsynt med 1000 kanaler, anbragt parallelt med aksen av beholderen. Kanalene hadde et sirkulært tverrsnitt med en diameter på 1 cm hvilket svarer til et samlet fritt gjennomløp for røkgassene på 40 %. Veggene av materialet var forsynt med akseptormateriale for svoveldioxyd bestående av kobberoxyd anbragt på kommersielt silisiumoxyd-aluminiumoxyd, med en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på 0,06 mm, et spesifikt overflateareal på 408 m²/g og et porevolum på 0,50 ml/g.

Røkgassene med en svoveldioxydkonsentrasjon på 0,21 vol% ble ført gjennom den stive sylindriske konstruksjon i en mengde på 2260 Nm³h, hvilket svarer til en virkelig hastighet i kanalene på 21 m/s ved røkgasstemperaturen på 350° C.

Røkgassen ble ført gjennom den stive konstruksjon i 20 minutter og ved utløpet av denne tid var konsentrasjonen av svoveldioxyd i den utkommende gass 0,057 vol%, hvilket var 27 % av SO₂-konsentrasjonen i den tilførte røkgass. Mengden av svoveldioxyd

som var sluppet gjennom anordningen, var 16 % av mengden i den innførte gass, hvilket betyr en fjernelse på 84 %. Mengden av svoveldioxyd opptatt av akseptormaterialet svarer til et aktivt akseptorlag på kanalveggene på 1 - 2 mm tykkelse og kanallengden svarte til ca. 5 overføringstrinn. Ingen tilstopning av de åpne gasskanaler bli iaktatt.

Eksempel 2

For å fjerne svoveldioxyd fra en svoveldioxyd- og oxygenholdig røkgass fra et kjelehus, ble der anvendt en vertikalt anbragt reaktor forsynt ved bunnen med et gassinløp og ved toppen med et gassutløp. Reaktoren besto i det vesentlige av et nettingrør av 1 cm innvendig diameter og 210 cm lengde med på utsiden et 0,2 cm lag av fast akseptor. Åpningene i nettingen hadde en bredde på 74μ (200 mesh). Akseptoren hadde en partikkelstørrelse på 0,05 - 0,1 cm og besto av 8.3 vekt% kobber på gamma-aluminiumoxyd, idet kobberinnholdet var beregnet på fast akseptor. Konsentrasjonen av svoveldioxyd i røkgassen var 0,30 - 0,40 vol%.

To forsøk med to prøver av samme akseptor ble utført i denne reaktor. Ved begge forsøk var totaltiden for en opptagelses- og en regenererings-sykel 35 minutter, idet volumgasshastigheten pr. time under opptagelsen var 12000 - 13000 N liter/(liter)(time). Den virkelige røkgasshastighet i rørene var i området 10 - 20 m/s under opptagelse. I et forsøk ble akseptoren regenerert med metan ved 450°C , i den annen akseptor ble der regenerert med propan ved 400°C . Noen data er angitt i tabell I nedenfor.

Tabell I

	forsøk 1	forsøk 2
Virkelige totale forsökstid, i timer	2029	1332
SO ₂ opptatt under forsöket, vektforhold SO ₂ /akseptor	44	52
Temperatur under opptagelse og regenerering, i °C	450	400
Gassvolumhastighet pr. time (regenerering) i Nl/ h	200-300	210-260
Regenereringsgass	CH ₄	C ₃ H ₈

Ved utløpet av begge forsøk viste det seg at akseptoren ikke var gjentettet av faste partikler som hadde vært tilstede i røkgassen fra kjelehuset. Akseptoren hadde ikke mistet sin aktivitet da SO_2 -opptagelsen pr. cykel i løpet av den samlede forsøks- tid ikke hadde forandret seg og derfor var lik den gjennomsnittlige SO_2 -opptagelse pr. cykel. Den gjennomsnittlige SO_2 -belastning pr. cykel er høyere ved forsøk 2 enn ved forsøk 1, slik at opptagelse og regenerering ved lavere temperaturer med propan har en gunstig virkning på de kjemiske egenskaper av akseptoren.

Ved utløpet av forsøkene viste det seg at 20 - 30 vekt% av akseptorpartiklene hadde desintegrert til en partikkelstørrelse på under 44μ . Reaktoren inneholdt imidlertid fremdeles den mengde akseptor som var tilstede i akseptoren ved begynnelsen av forsøkene. Det fine materiale som ble dannet av de desintegrerte partikler agglomereres tydelig i en slik grad at de ikke unnviker gjennom porene i nettingrøret.

Eksempel 3

Forsøk 2 beskrevet i eksempel 2 ble avbrutt og forsøk 1 ble fortsatt for å undersøke levetiden av den faste akseptor. Betingelsene under dette fortsatte forsøk var de samme som ved forsøk 1 i eksempel 2. Etter en virkelig total forsøks- tid på 4607 timer var en mengde på 72 g SO_2 opptatt pr. gram akseptor. Også i dette tilfelle var stabiliteten av den kjemiske aktivitet med hensyn på opptagelse og regenerering meget god idet der ikke ble iaktatt noen forandring i SO_2 -opptagelsen pr. cykel under hele forsøks- tiden. Ved avslutning av det fortsatte forsøk viste det seg at 40 - 50 vekt% av akseptorpartiklene hadde desintegrert til en partikkelstørrelse under 44μ . Reaktoren inneholdt imidlertid fremdeles den mengde akseptor som var tilstede ved begynnelsen av forsøket.

Eksempel 4

I dette forsøk vises den gunstige virkning i det tilfelle at strømningsretningen av den reduserende gass er den motsatte av strømningsretningen av gassblandingen under den forutgående belastning av akseptoren.

Et sylindrisk reaktorrør ble anvendt med en indre diameter på 4.0 cm. Røret var fyllt med en lengde på 12 cm med et 1.1

av faste akseptorpartikler med en kornstørrelse på 3 mm og med knusningsstyrke på 16 kg/cm^2 . Akseptoren besto av 8,3 vekt% kobber på gamma-aluminiumoxyd. Først ble opptagelses-regenereringscyklene utført alle i nedadgående strømningsretning, idet strømningsretningen av den reduserende gass (CH_4) var den samme som strømningsretningen av gassblandingen under den forutgående belastning av akseptoren. Etter 758 cykler ble prøver av akseptorpartikler tatt i den øvre, midtre og nedre del av laget. Prøvene ble siktet for å bestemme pulverisasjonsgraden og knusningsstyrken av de ikke-pulveriserte partikler ble bestemt. Resultatene er vist i tabell 2 nedenfor.

Tabell II

Prøve	Pulverisering, vekt% av partikler $< 3 \text{ mm}$	Knusestyrke, kg/cm^2 , av partikler på 3 mm
øvre del	4	4,7
midtre del	12	2
nedre del	30	< 1

Derpå ble opptagelsen utført i nedstrøm og den påfølgende regenerering i oppstrøm. Etter 427 cykler ble prøver tatt og analysert som beskrevet ovenfor. Resultatene er vist i tabell III nedenfor.

Tabell III

Prøve	Pulverisering, vekt% av partikler $< 3 \text{ mm}$	Knusestyrke, kg/cm^2 , av partikler på 3 mm
øvre del	17	2
midtre del	6	6
nedre del	0	16

En sammenligning av resultatene vist i tabell II og tabell III viser at i tilfelle av motsatte strømningsretninger beholdes partiklene i den nedre del av badet sin knusestyrke og pulveriseres ikke. Partiklene i den midtre del viser en bedre oppförsel, mens de i den övre del pulveriseres sterkere i tilfelle av motsatte strömningsretninger.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fjernelse av svoveloxyster fra en varm gassblanding inneholdende svoveloxyster og oxygen ved hjelp av en fast akseptor egnet for opptagelse av svoveloxyster og som kan regenereres, k a r a k t e r i s e r t ved at gassblandingen föres gjennom en eller flere i det vesentlige parallelle, i begge ender åpne gasskanaler (1, 10), hvilke kanaler har vegger (4) konstruert eller bygget slik at akseptormaterialet (3, 11) som er tilstede på, i og/eller bak kanalveggene (4) er fritt tilgjengelig for gassblandingen.
2. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at gassblandingen föres gjennom åpne gasskanaler (1), som har akseptoren (3) anordnet mellom de tilstötende gasspermeable vegger (4) mellom to med hverandre i det vesentlige parallelle nabokanaler (1).
3. Fremgangsmåte ifölge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t ved at gassblandingen föres gjennom åpne gasskanaler (1) som er anordnet sylindrisk med en felles sentral akse og at den faste akseptor (3) er anordnet i de ringformede rom (2) mellom to tilstötende gasspermeable vegger (4) av to nabo-konsentriske gasskanaler (1).
4. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at gassblandingen föres gjennom åpne gasskanaler (10) med gasspermeable vegger (4), som löper gjennom et stasjonært lag av faste akseptorpartikler (11).
5. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at der som akseptormateriale anvendes elementer eller

blokker av inert gasspermeabelt grunnmateriale og den faste akseptor, i hvilke er anordnet åpne gasskanaler.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 5, k a r a k t e r i s e r t ved at der anvendes en fast akseptor med kornstørrelse fra 0,05 til 5 mm.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t ved at gassblandingen føres gjennom gasskanalene (1, 10) med en lineær hastighet på 2 - 20 m/sek.

8. Apparat for anvendelse ved utførelse av fremgangsmåten ifølge krav 1 - 6 for fjernelse av svoveloxider fra gassblandinger ved hjelp av en fast akseptor egnet for opptagelse av svoveloxider, k a r a k t e r i s e r t ved at det innbefatter en ytre beholder (5, 12), en eller flere i det vesentlige parallelle, i begge ender åpne gasskanaler (1, 10) som har gasspermeable vegger (4) og minst ett akseptorrom (2) i hvilket akseptormaterialet (3, 11) er fritt tilgjengelig for gassblandingen som ledes gjennom de åpne gasskanaler (1, 10).

9. Apparat ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t ved at det omfatter en eller flere åpne gasskanaler (1) dannet av en eller flere vegger (4) av et gasspermeabelt materiale, og som løper parallelt eller i det vesentlige parallelt med veggene av en ytre beholder (5) og minst ett akseptorrom (2) dannet enten av veggene (4) av to tilstøtende parallelle eller i det vesentlige parallelle gasskanaler (1) eller av den ytre beholder (5) og gasspermeable vegger (4) som vender mot den ytre beholder (5).

10. Apparat ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t ved at kanalveggene (4) er sylindriske om en felles sentral akse.

11. Apparat ifølge krav 8 - 10, k a r a k t e r i s e r t ved at den ytre beholder (5, 12) utgjøres av en røkgassledning eller skorsten.

12. Apparat ifølge krav 8 - 11, k a r a k t e r i s e r t ved at materialet i de gasspermeable kanalvegger (4) er netting, fortrinnsvis metalltrådnetting.

13. Apparat ifølge krav 12, k a r a k t e r i s e r t ved at nettingen har åpninger med en bredde mellom 0,07 og 0,84 mm, fortrinnsvis mellom 0,07 og 0,25 mm.

14. Apparat ifølge krav 8 - 13, k a r a k t e r i s e r t

ved at gasskanalene (1, 10) har en bredde fra 3 til 50 mm, målt perpendikulært på kanalveggene (4).

15. Apparat ifølge krav 8 - 13, k a r a k t e r i s e r t ved at akseptorrommet (2) har en bredde fra 1 til 15 mm, målt perpendikulært på kanalveggene (1, 10).

16. Apparat ifølge krav 8 - 15, k a r a k t e r i s e r t ved at kanalveggene (4) er dekket med et gasspermeabelt filtermateriale.

17. Apparat ifølge krav 8 - 16, k a r a k t e r i s e r t ved at det gasspermeable filtermateriale er filt.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 532.481, 577.537, 586.118

122969

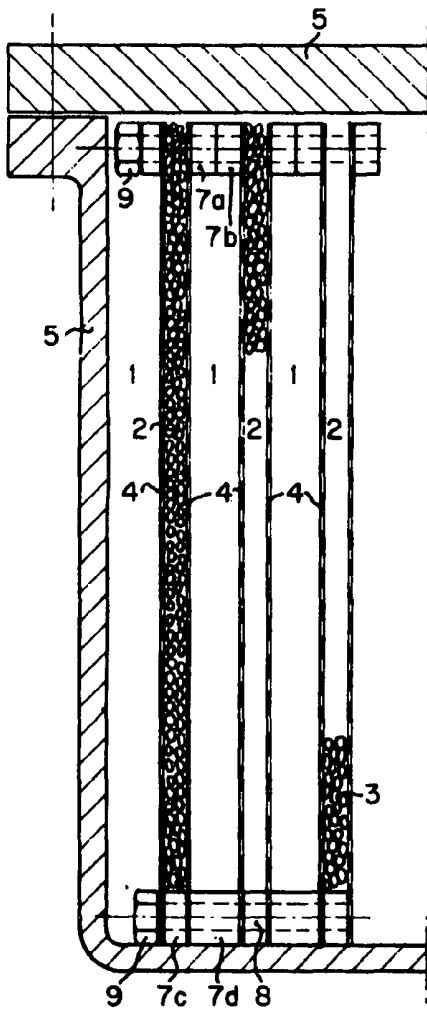


FIG. 1

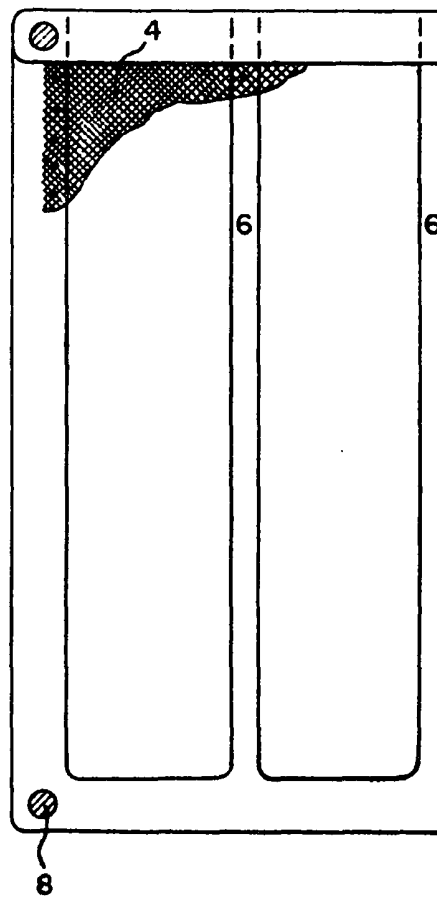


FIG. 2

122969

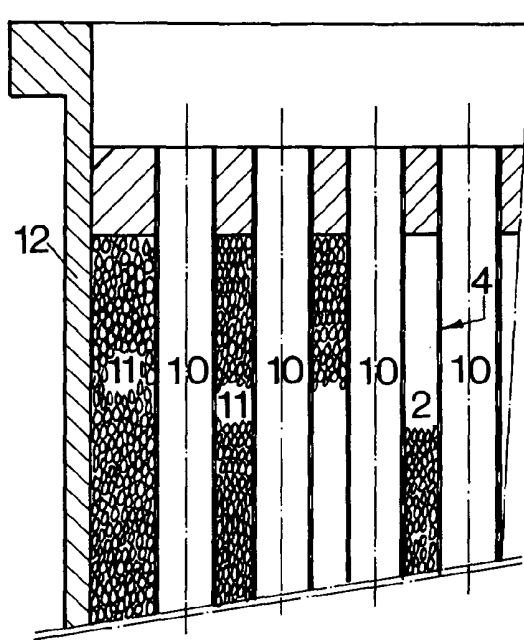


FIG. 3

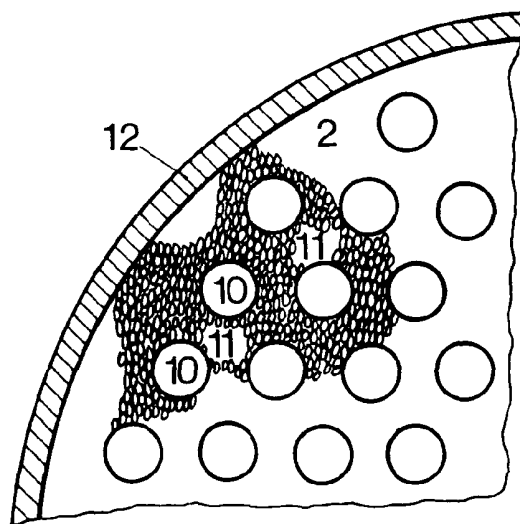


FIG. 4

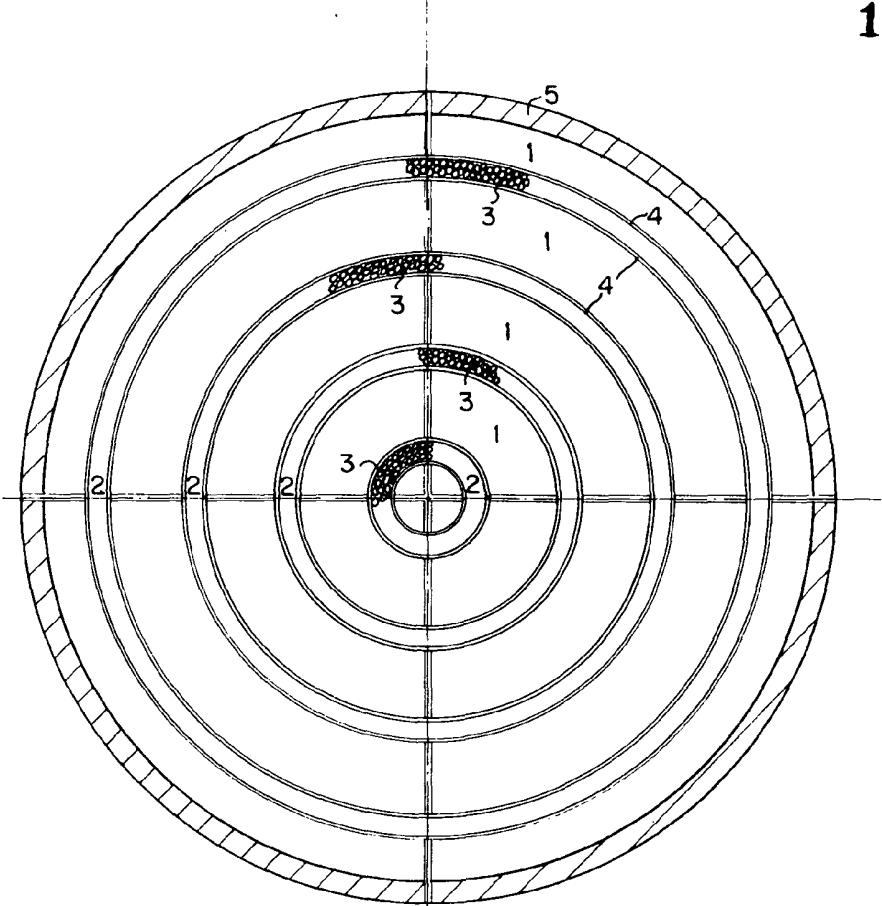


FIG. 5

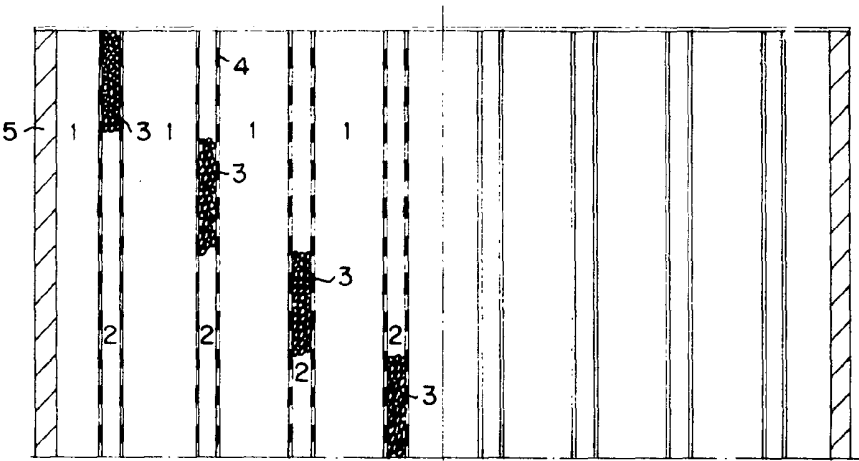


FIG. 6