
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8105225**

Nederland

⑱ NL

- ⑤④ **Compositie en werkwijze voor het verwijderen van verontreinigingen uit verbrandingsgassen.**
- ⑤① Int.Cl³.: B01D 53/14, B01D 53/34, C10K 1/16// C01D 7/00.
- ⑦① Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
- ⑦④ Gem.: Drs. A.T. Puister c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8105225.
- ②② Ingediend 18 november 1981.
- ③② --
- ③③ --
- ③① --
- ⑥② --

-
- ④③ Ter inzage gelegd 16 juni 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

K 5588 NET

COMPOSITIE EN WERKWIJZE VOOR HET VERWIJDEREN VAN
VERONTREINIGINGEN UIT VERBRANDINGSGASSEN

De aanvraag heeft betrekking op een metaalzoutencompositie, in het bijzonder voor het verwijderen van verontreinigingen uit verbrandingsgassen. Tevens heeft de aanvraag betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van verontreinigingen uit verbrandingsgassen met gebruik van een dergelijke metaalzoutencompositie.

Onder verbrandingsgassen worden de soms zeer hete gasvormige produkten van volledige of partiële verbrandingen verstaan, waaronder bijvoorbeeld synthesegas, pyrolysegas en rookgassen. Het synthesegas kan gevormd zijn door vergassing van bijvoorbeeld een zware aardoliefractie of van kolen.

De verontreinigingen die in dergelijke gassen voorkomen zijn enerzijds van vaste aard, de zogenaamde vliegasdeeltjes, en anderzijds van gasvormige aard, bijvoorbeeld H_2S , CO_2 en organische zwavelverbindingen. Uit milieu- en procestech- nische overwegingen dient men deze verontreinigingen te verwijderen.

Nu kan men deze verontreinigingen bij normale temperatuur en druk verwijderen, bijvoorbeeld met behulp van een tetrahydrothiophene dioxyde/alkanolamine mengsel. Maar als men de genoemde gassen wil gebruiken als voeding voor een gasturbine, zoals in de toekomstige combinaties van een kolenvergassingsfabriek en een electriciteitscentrale

8105225

("combined cycle power plants"), is het weinig efficiënt deze gasreiniging bij lage temperatuur uit te voeren. Het rendement van de combinatie is namelijk hoger, naarmate de reiniging bij hogere temperaturen wordt uitgevoerd, omdat
5 de voelbare warmte op deze wijze beter wordt bewaard. Aangezien de maximum inlaattemperatuur van een gasturbine - vòòr verbranding - circa 550 à 600°C bedraagt, dient de gasreiniging bij voorkeur ook bij die temperatuur plaats te vinden.

10 Er zijn maar weinig vloeistoffen geschikt als absorptie- vloeistof bij die temperatuur, en bijna altijd bestaan die vloeistoffen uit gesmolten zouten. Het gebruikte zout- of zoutmengsel moet echter voldoen aan bepaalde voorwaarden, die de keus beperken:

- 15 1) goede selektieve verwijdering van H₂S, COS en organische zwavelverbindingen,
- 2) stabiliteit bij de heersende temperatuur,
- 3) zeer lage dampdruk,
- 4) lage corrosiviteit,
- 20 5) eenvoudige regenerereerbaarheid, d.w.z. terugomzetting van de gevormde sulfiden tot de oorspronkelijke metaalzouten- compositie,
- 6) inert zijn ten opzichte van het verbrandingsgas, en
- 7) inert zijn ten opzichte van de anorganische vaste veront-
25 reinigingen, zodat deze eenvoudig door hete filtratie kunnen worden afgescheiden.

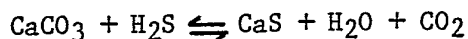
Een bekende compositie die redelijk aan deze eisen voldoet is bijvoorbeeld een ternair mengsel van kalium-, lithium- en natriumcarbonaat, dat bij de heersende temperatuur vloeibaar
30 is, met daarin opgelost - als actieve component - enig calciumcarbonaat. Het ternaire mengsel is vloeibaar, doordat de drie componenten een eutectisch mengsel kunnen vormen: het smeltpunt van het zuivere eutecticum ligt bij 397°C. De absorptie van deze metaalzoutencompositie is

hoog bij een temperatuur van bijvoorbeeld 700°C, maar de regeneratie - door doorleiden van stoom en kooldioxide - verloopt traag en dient bij voorkeur bij zo laag mogelijke temperatuur te worden uitgevoerd, opdat het gevormde

5 H₂S-gas geconcentreerd genoeg is om in een Claus-fabriek te kunnen worden verwerkt. Het werken bij lage temperatuur, d.w.z. zo dicht mogelijk boven de eutectische temperatuur, houdt het risico van plotseling stollen van de smelt in, ten gevolge van vaste (vlieg) verontreinigingen en

10 corrosieproducten. Verder is gebleken dat maar een beperkte hoeveelheid calciumcarbonaat in het mengsel van lithium-, natrium- en kaliumcarbonaat kan worden opgelost. Ook is de maximale zwavelverwijdering door het calciumcarbonaat vrij

15 beperkt, met andere woorden, het evenwicht



ligt niet geheel rechts bij de beoogde absorptietemperatuur van ca. 550°C.

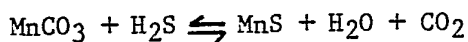
Gevonden is nu, dat deze nadelen vermeden kunnen worden door in plaats van calciumcarbonaat mangaancarbonaat te gebruiken als actieve component.

20

De uitvinding betreft derhalve een metaalzoutencompositie, in het bijzonder voor het verwijderen van verontreinigingen uit verbrandingsgassen, bestaande uit een mengsel van kalium-, lithium- en natriumcarbonaat, met het kenmerk, dat het mengsel tevens mangaancarbonaat bevat.

25

Het mangaancarbonaat blijkt beter op te lossen in de alkalicarbonaten, en bovendien blijkt het evenwicht



bij de beoogde absorptietemperatuur van ca. 550°C veel gunstiger, d.w.z. meer naar rechts, te liggen, zodat per

30 mol toegevoegd MnCO₃ meer H₂S gebonden kan worden dan per mol toegevoegd CaCO₃. Dit laatste is verrassend, want thermodynamische gegevens omtrent dit evenwicht in oplossing heeft men nooit ook maar geprobeerd te meten,

omdat men aannam dat MnCO_3 zich zou gedragen als zuiver, onopgelost MnCO_3 bij dergelijke hoge temperaturen en zou ontleden. In de praktijk nu blijkt deze ontleding echter nauwelijks of niet in de smelt van de alkalimetaalzouten plaats te vinden, en blijkt mangaancarbonaat een effectief, 5 reversibel absorptiemiddel te zijn. Over het temperatuurbereik van bijvoorbeeld 500 tot 550°C blijkt mangaancarbonaat circa 1,3 maal zoveel $\text{H}_2\text{S}/1$ metaalzoutencompositie te kunnen opnemen als calciumcarbonaat, uitgaande van gelijke 10 molaire concentraties.

Het misschien wel belangrijkste voordeel van de compositie volgens de uitvinding is echter, dat de regeneratie niet meer bij een temperatuur vlak boven het stolpunt - met alle risico's van dien - uitgevoerd hoeft te worden, 15 maar dat deze nu plaats kan vinden bij hogere temperaturen, en in hetzelfde bereik als waarin de absorptie plaats vindt. Het periodieke opwarmen en afkoelen is daarom niet of in mindere mate nodig, terwijl het gevaar van plotseling "vastvriezen" is geëlimineerd.

De metaalzoutencompositie bestaat uit een mengsel van 20 $(\text{Li-Na-K})_2\text{CO}_3$ en MnCO_3 , waarbij de onderlinge verhoudingen der metaalionen kunnen variëren binnen vrij ruime grenzen rondom de eutectische samenstelling van het ternaire alkalimetaalzoutenmengsel. Deze eutectische 25 samenstelling bedraagt in molprocenten: 43,5% $\text{Li}_2\text{CO}_3/$ 31,5% $\text{Na}_2\text{CO}_3/25,0\%$ K_2CO_3 . Met voordeel bevat het mengsel van 15 tot 45 mol% Li_2CO_3 , van 20 tot 40 mol% Na_2CO_3 , van 20 tot 35 mol% K_2CO_3 en van 1 tot 22 mol% MnCO_3 . Men kan afhankelijk van de kostprijs der verschillende componen- 30 ten en de gewenste fysische eigenschappen de meest geschikte compositie bepalen.

Bij voorkeur bevat het mengsel van 8 tot 18 mol% MnCO_3 ; dit komt ongeveer overeen met 10 tot 20 mol% gebaseerd op 100% ternair mengsel. In het bijzonder gebruikt men een

compositie bestaande uit 15 mol% $MnCO_3$, opgelost in een mengsel van 43,5% Li_2CO_3 , 31,5% Na_2CO_3 en 25,0% K_2CO_3 .

5 De bereiding van de metaalzoutencompositie kan geschieden door eenvoudigweg de afzonderlijke carbonaten in de juiste verhouding bij elkaar te brengen, maar ook door uit te gaan van andere verbindingen van de benodigde metalen, bijvoorbeeld kaliumhydroxyde of mangaanoxyde, en deze verbindingen in situ om te zetten in de carbonaten. Dit omzetten zal dan meestal geschieden door reactie met kooldioxyde of met een ander carbonaat. Zo kan mangaan-
10 (II)oxyde, MnO , door het in een smelt van alkalimetaalcarbonaten te brengen, worden omgezet in mangaancarbonaat. Overigens is hiermee niet gezegd dat in een dergelijke zoutsmelt de onderhavige verbindingen zich werkelijk in moleculaire vorm bevinden - ze zouden ook in geïoniseerde
15 toestand kunnen voorkomen, en complexe of geassocieerde resp. gedissocieerde vormen zijn ook denkbaar. De compositie die in deze aanvraag wordt besproken wordt alleen gemakshalve aangeduid als een mengsel van vier carbonaten.

20 De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor het verwijderen van verontreinigingen, in het bijzonder zwavelhoudende verontreinigingen, uit verbrandingsgassen door deze met een absorptievloeistof in contact te brengen, met het kenmerk, dat de absorptievloeistof
25 aanvankelijk bestaat uit een gesmolten metaalzoutencompositie volgens de uitvinding.

Bij voorkeur heeft de gesmolten metaalzoutencompositie een temperatuur in het bereik van 400 tot 600°C. Het
30 stolpunt van het quaternaire mengsel blijkt nog iets lager dan 397°C, het stolpunt van het ternaire eutectische mengsel, te liggen, hetgeen verklaard zou kunnen worden als een vriespuntsdalingseffect.

Tijdens het bedrijf zal een deel van het (mangaan)carbonaat worden omgezet in (mangaan)sulfide. Deze reactie

vindt bijna instantaan plaats. De ligging van het evenwicht is uiteraard afhankelijk van de concentratie van de zwavelhoudende verontreinigingen in het verbrandingsgas, van de temperatuur en van de mangaancarbonaatconcentratie in de zoutsmelt.

5

Bij voorkeur wordt de gebruikte metaalzoutencompositie tevens ten minste gedeeltelijk geregenereerd door een regeneratiegas ermee in contact te brengen. Met voordeel geschiedt dit, telkens wanneer de evenwichtsbelading van sulfide is bereikt.

10

Indien het verbrandingsgas ca. 0,25 vol% H₂S bevat, en het gas en de zoutcompositie een temperatuur van ca. 530°C hebben, dan bedraagt de evenwichtsbelading ca. 2 mol sulfide per liter gesmolten zoutcompositie, aannemende dat zich aanvankelijk 15 mol% MnCO₃ bevond in 100% ternair mengsel. Het kan uit procestechnische overwegingen soms voordeliger zijn al te regenereren wanneer al ca. 1,5 mol sulfide per liter gesmolten zoutcompositie is opgenomen.

15

De regeneratie kan zoals gezegd bij ongeveer dezelfde temperatuur plaats vinden als de absorptie van sulfide. Om het evenwicht in de gewenste richting te verschuiven zal men dus de stroom van zwavelverontreinigingen afbreken, en vervangen door een regeneratiegas. Uit de reactievergelijking die hierboven gegeven is, blijkt dat dit regeneratiegas met voordeel H₂O en/of CO₂ bevat.

20

25

In één uitvoeringsvorm bevat het regeneratiegas met voordeel stoom. De temperatuur is dan bij voorkeur niet lager dan 700°C. In deze uitvoeringsvorm wordt het gevormde mangaansulfide geregenereerd tot mangaanoxyde, MnO, dat door de overmaat carbonaat in de smelt althans ten dele overgaat in mangaancarbonaat. Bij deze temperaturen bestaat geen gevaar van vastvriezen van de smelt. Ten opzichte van een compositie die CaCO₃ in plaats van MnCO₃ bevat, is dit een interessant verschil. Het is

30

namelijk niet mogelijk op analoge wijze CaO te verkrijgen, tenzij men de temperatuur tot 1500°C verhoogt. In een tweede uitvoeringsvorm bevat het regeneratiegas met voordeel een mengsel van stoom en kooldioxyde. De temperatuur is nu bij voorkeur niet lager dan 450°C. In deze
5 uitvoeringsvorm wordt rechtstreeks mangaancarbonaat gevormd uit mangaansulfide. De regeneratietemperatuur ligt ook nu nog voldoende ver boven het stolpunt van de smelt.

In beide uitvoeringsvormen ontstaat een gas dat meer dan 10 vol% H₂S bevat. Dit is voldoende geconcentreerd om in een Claus-fabriek te worden opgewerkt tot elementaire zwavel.
10

De onderhavige werkwijze is geschikt voor continu of semi-continu bedrijf. In een installatie voor de verwijdering van verontreinigingen uit verbrandingsgassen heeft men
15 bijvoorbeeld twee of meer baden met gesmolten metaalzouten-composities volgens de uitvinding geplaatst, waarvan beurtelings een deel geregenereerd wordt en een ander deel verontreinigingen absorbeert door de stroom regeneratiegas, respectievelijk verbrandingsgas, er doorheen te leiden. De
20 gasdrukken kunnen variëren tussen ruime grenzen, bijvoorbeeld 0,1 tot 40 bar.

Men kan ook een continue uitvoeringsvorm maken door het in contact brengen van de smelt met het verontreinigde verbrandingsgas in bijvoorbeeld een venturi te laten
25 plaatsvinden. De met zwavel beladen zoutsmelt recirculeert en wordt onderweg geregenereerd, eventueel in een tweede venturi.

In deze installaties kan ook een inrichting voor het verwijderen van de vliegas aanwezig zijn, zoals een hete
30 filtratie-inrichting, een bezinkbak en dergelijke. Het is meestal niet nodig de gehele zoutsmeltvoorraad te zuiveren van vaste verontreinigingen - het is voldoende af en toe deze zuivering uit te voeren, of een aftapstroom van de

terugvoerlus in een continu proces te behandelen.

De werkwijze en de compositie volgens de uitvinding worden nu toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

Voorbeeld 1

5 300 G van een alkalimetaalzoutencompositie, die
bestaat uit 43,5 mol% Li_2CO_3 , 31,5 mol% Na_2CO_3 en
25,0 mol% K_2CO_3 , wordt gemengd met 60,9 g MnCO_3 . Ter ver-
gelijking wordt tevens een compositie bereid door 53,0 g CaCO_3
aan 300 g van bovengenoemde alkalimetaalzoutencompositie
10 toe te voegen.

In een speciaal ontworpen corrosiebestendige reaktor
wordt de quaternaire compositie verhit tot 530°C , waarna
deze in contact wordt gebracht met een ruime overmaat
verbrandingsgas (0,25 vol% H_2S ; 1,9 vol% CO_2 ; 5 vol% H_2O ;
15 12,4 vol% H_2 ; 28,6 vol% CO ; 0,023 vol% COS ; 0,020 vol% HCN ;
52,4 vol% N_2) bij een druk van 20 bar. Het evenwicht stelt
zich onmiddellijk in.

Analyse van de zoutsmelt leert dat de MnCO_3 bevat-
tende smelt 9 mol% MnS bevat, hetgeen korrespondeert met
20 een H_2S capaciteit van $+ 2$ mol H_2S /liter smelt. De
 CaCO_3 bevattende smelt bevat 5 mol% CaS , hetgeen korres-
pondeert met een H_2S capaciteit van $+ 1,5$ mol H_2S /liter
smelt.

De regeneratie van de aanvankelijk MnCO_3 bevattende
25 smelt vindt plaats bij 600°C door in contact brengen met
een regeneratiegas, bestaande uit 67 vol% stoom en 33 vol%
 CO_2 , bij een druk van 20 bar. Het regeneratie-afgas bevat
16,1 vol% H_2S , hetgeen meer dan voldoende is voor
verdere behandeling in een Claus-proces. Het doorleiden
30 van dit regeneratiegas door de aanvankelijk CaCO_3
bevattende smelt levert bij 600°C slecht 8 vol% H_2S op,
hetgeen onvoldoende is voor verdere behandeling in een
Claus-proces. Pas bij temperatuur beneden 500°C levert
regeneratie van de aanvankelijk CaCO_3 bevattende smelt

een afgas op dat voldoende rijk is aan H_2S . Echter bij temperaturen beneden $500^\circ C$ neemt het gevaar van onverwacht vastvriezen van de smelt toe. Bovendien is de regeneratie bij temperaturen beneden $500^\circ C$ ongeveer 4 keer zo langzaam als bij $600^\circ C$.

5 Een geregenereerde zoutsmelt, welke 14,5 mol% $MnCO_3$ en 0,5 mol% MnS bevat, en overigens de samenstelling zoals in Voorbeeld 1 heeft, wordt in een tegenstroomreaktor in contact gebracht met het verbrandingsgas van Voorbeeld 1
10 bij een temperatuur van $530^\circ C$ en een druk van 20 bar. De verblijftijd van het gas bedraagt 1 minuut, hetgeen voldoende is om het evenwicht zich geheel te laten instellen. De reaktor verlatende zoutsmelt bevat 9 mol% MnS . Het gereinigde gas bevat nog slechts 38 dpm H_2S , hetgeen
15 overeenkomt met 98,5% ontzwaveling.

Ter vergelijking wordt een geregenereerde zoutsmelt welke 14,5 mol% $CaCO_3$ en 0,5 mol% CaS bevat en overigens de samenstelling zoals in Voorbeeld 1 heeft, in bovengenoemde tegenstroomreaktor in contact gebracht met bovengenoemd
20 gas bij $530^\circ C$, 20 bar en 1 minuut verblijftijd. Het resultaat is een zoutsmelt, die 5 mol% CaS bevat en een gereinigde gasstroom, die nog 385 dpm H_2S bevat, hetgeen correspondeert met 85% ontzwaveling.

CONCLUSIES

1. Metaalzoutencompositie, in het bijzonder voor het verwijderen van verontreinigingen uit verbrandingsgassen, bestaande uit een mengsel van kalium-, lithium- en natrium-carbonaat, met het kenmerk dat het mengsel tevens mangaan-carbonaat bevat.
5
2. Metaalzoutencompositie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het mengsel van 15 to 45 mol% Li_2O_3 , van 20 tot 40 mol% Na_2CO_3 , van 20 tot 35 mol% K_2CO_3 en van 3 tot 22% MnCO_3 bevat.
- 10 3. Metaalzoutencompositie volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het mengsel van 8 tot 18 mol% MnCO_3 bevat.
4. Werkwijze voor het verwijderen van verontreinigingen uit verbrandingsgassen door deze met een absorptievloeistof in contact te brengen, met het kenmerk, dat de absorptievloeistof aanvankelijk bestaat uit een gesmolten metaalzoutencompositie volgens een of meer der conclusies 1 t/m 3.
15
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk dat de gesmolten metaalzoutencompositie een temperatuur heeft in het bereik van 400 tot 600°C.
- 20 6. Werkwijze volgens conclusies 4 of 5, met het kenmerk, dat de metaalzoutencompositie tevens ten minste gedeeltelijk geregenereerd wordt door een regeneratiegas ermee in contact te brengen.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk,
25 dat de metaalzoutencompositie geregenereerd wordt, telkens wanneer de evenwichtsbelading van sulfide is bereikt.

8105225

8. Werkwijze volgens conclusies 6 of 7, met het kenmerk, dat het regeneratiegas stoom bevat.
 9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het regeneratiegas een mengsel van stoom en kooldioxyde
- 5 bevat.