

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C01B 17/60		P		
B01D 53/34	125	N		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5 - 66417	(71)出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1
(22)出願日	平成 5 年(1993) 3月25日	(72)発明者	畑 啓之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社製造所別府工場内
		(72)発明者	濱田 健児 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社製造所別府工場内
		(72)発明者	上村 和久 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社製造所別府工場内
		(74)代理人	弁理士 中尾 充

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜硫酸ガスの回収方法

(57) 【要約】

【目的】 有機溶媒を用い亜硫酸ガスを効率的、経済的に回収する。

【構成】 0 . 5 ~ 3 0 容量%の亜硫酸ガスを含む混合ガスを有機溶媒に向流接触させ、亜硫酸ガスを有機溶媒に吸収させるとともに、有機溶媒の一部を蒸発させて亜硫酸ガスの吸収熱を除去する。有機溶媒としては、メタノール、エチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ギ酸メチル、酢酸メチルなどが好適である。また、有機溶媒の重量 (g) と混合ガス (リットル) との比は、0 . 0 5 ~ 5 0 の範囲が効果的である。さらに、蒸発した有機溶媒の回収は、亜硫酸ガスを回収した残りの排気ガス中の有機溶媒の蒸気を、沸点が 1 4 0 ~ 3 0 0 の高沸点溶媒に吸収させるとよい。高沸点溶媒には、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N , NジメチルホルムアミドまたはN - メチルピロリドンが好ましく用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】0.5～30容量%の亜硫酸ガスを含む混合ガスを有機溶媒に向流接触させ、亜硫酸ガスを有機溶媒に吸収させるとともに、有機溶媒の一部を蒸発させて亜硫酸ガスの吸収熱を除去することを特徴とする亜硫酸ガスの回収方法。

【請求項 2】前記の有機溶媒がメタノール、エチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、からなる群より選ばれた単独または2種以上の混合溶媒であることを特徴とする、特許請求の範囲 1 に記載の亜硫酸ガスの回収方法。

【請求項 3】前記の有機溶媒の重量 (g) と混合ガス (リットル) との比を 0.05～50 の範囲で向流接触させることを特徴とする、特許請求の範囲 1 または 2 に記載の亜硫酸ガスの回収方法。

【請求項 4】亜硫酸ガスを回収した残りの排出ガス中に同伴されている有機溶媒の蒸気を、沸点が 140～300 の高沸点溶媒に吸収させて回収することを特徴とする、特許請求の範囲 1、2 または 3 に記載の亜硫酸ガスの回収方法。

【請求項 5】前記の高沸点溶媒が、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N,NジメチルホルムアミドまたはN-メチルピロリドンであることを特徴とする、特許請求の範囲 4 に記載の亜硫酸ガスの回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、窒素や酸素などとともに亜硫酸ガスを含む混合ガス中から、吸収剤を用いて亜硫酸ガスを分離し、回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】窒素や酸素などとともに亜硫酸ガスを含む混合ガス中から、亜硫酸ガスを吸収分離して回収する方法としては、使用する吸収剤の種類によって、アンモニア吸収法、酸化亜鉛吸収法、水酸化マグネシウム吸収法、水吸収法、コールド・メタノール法 (特公昭 47-23876) などがあげられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法に使用する吸収剤は、混合ガス中の窒素や酸素などから亜硫酸ガスを選択的に吸収するので、亜硫酸ガスの分離、回収に使用される。しかし、亜硫酸ガスをアンモニア、酸化亜鉛、水酸化マグネシウムなどに吸収させると、亜硫酸ガスの一部が共存する酸素によって硫酸に酸化され、さらに固形の硫酸塩を生成してトラブルを引起すという問題がある。また、水を吸収剤に使用すると、硫酸塩の生成はないが、水は亜硫酸ガスの吸収率がそれ程高くないので、大量の水を処理しなければならない。さらに、コールドメタノール法で使用する低温のメタノールは、亜

硫酸ガスのすぐれた吸収剤であるが、これを効果的に用いるには、メタノールを -20 まで冷却する必要があり、多量の亜硫酸ガスを回収するのに経済的ではない。

【0004】そこで、本発明者は、亜硫酸ガスの吸収率が高く、硫酸塩などの固形物を生じない実用的な吸収剤の検討を行った。そして、メタノールを含む種々の有機溶媒が、亜硫酸ガスを高い濃度で溶解し、亜硫酸ガスの溶解速度も速く、吸収溶媒として実用の可能性のあることが分かった。しかし、一般的に、有機溶媒は熱容量が小さく、亜硫酸ガスを吸収する際の発熱によって温度が高くなり、吸収率が低下するという問題がある。本発明者は、吸収剤である有機溶剤を適温に保持し、効率的、経済的に亜硫酸ガスを回収する方法を研究し、本発明を完成した。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、0.5～30容量%の亜硫酸ガスを含む混合ガスを有機溶媒に向流接触させ、亜硫酸ガスを有機溶媒に吸収させるとともに、有機溶媒の一部を蒸発させて亜硫酸ガスの吸収熱を除去することを特徴とする亜硫酸ガスの回収方法を提供する。前記の有機溶媒としては、メタノール、エチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、からなる群より選ばれた単独または2種以上の混合溶媒が好ましい。また、有機溶媒の重量 (g) と混合ガス (リットル) との比は、0.05～50 の範囲にするとより効果的である。

【0006】さらに、上記の亜硫酸ガスの回収方法において、蒸発した有機溶媒を回収するために、亜硫酸ガスを回収した残りの排出ガス中に同伴されている有機溶媒の蒸気を、沸点が 140～300 の高沸点溶媒に吸収させることが好ましく、高沸点溶媒としては、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N,NジメチルホルムアミドまたはN-メチルピロリドンが好ましく用いられる。

【0007】

【作用と実施態様例】本発明の亜硫酸ガスの回収方法について実施態様例をあげつつ、具体的に説明する。本発明の対象となる亜硫酸ガスを含む混合ガスは、焼結炉ガス、溶鉱炉ガス、または硫黄燃焼ガスなどであって、通常、窒素や酸素などに亜硫酸ガスが含まれている。本発明では、このような混合ガスを有機溶媒と向流接触させ、混合ガス中の亜硫酸ガスを選択的に有機溶媒に吸収させ、その際発生する吸収熱を、有機溶媒の蒸発熱をもって除去し、有機溶媒の温度を適温に保つのである。本発明が対象とするのに好適な混合ガス中の亜硫酸ガス濃度は、0.5～30容量%であって、工業的に発生する亜硫酸ガスを含む混合ガスの多くがこの範囲にある。亜硫酸ガス濃度が0.5容量%未満では、亜硫酸ガスの回収が困難になり、30容量%以上では気相中の有機溶媒

の分圧が高くなり、冷却に十分な蒸発潜熱をえるだけの有機溶媒を蒸発させることが難しくなる。

【 0 0 0 8 】 亜硫酸ガスの吸収に用いる有機溶媒としては、メタノール、エチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチラール、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトニトリル、ニトロメタンなどであって、比較的低温、かつ蒸発熱の大きい有機溶媒が用いられる。これらの中でもメタノール、エチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、1, 4 - ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチルが好ましい。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 0 9 】 本発明において、向流接触させる亜硫酸ガスを含む混合ガスと有機溶媒との量比（有機溶媒（g）/混合ガス（Nリットル））は、溶媒の種類、混合ガス中の亜硫酸ガス濃度、亜硫酸ガスの所要回収率、向流接触装置の性能、操作温度、操作圧力などを勘案して総合的に設定するが、通常0.05～50の範囲に設定する。量比が0.05未満の場合、溶媒温度は低く維持されるが、亜硫酸ガスを吸収するのに十分な溶媒量でなくなり好ましくない。量比が50より大きいと経済性に乏しくなる。たとえば、メタノールを使用する場合には、通常、この比を0.1～10の範囲内に設定するとよい。

【 0 0 1 0 】 亜硫酸ガスを含む混合ガスと有機溶媒とを向流接触させるために、本発明において使用する向流接触装置に特別の制限はなく、各種の棚段塔、充填塔、気泡塔、スプレー塔などの中から、操作条件に合致した、気液の接触効率がよいものを選ぶことができる。一般的には必要がないが、必要があれば向流接触装置内に、さらに操作温度を調整するための熱交換器を設けることもできる。亜硫酸ガスを吸収させるのに必要な向流接触装置の所要段数は、設計計算と経験とによって求めることができる。通常、向流接触装置の上部から有機溶媒を、下部から亜硫酸ガスを含む混合ガスを送入して両者を向流接触させ、下部から亜硫酸ガスを吸収した有機溶媒を、上部からは亜硫酸ガスを吸収した残りの混合ガスと混合ガス中に蒸発した有機溶媒蒸気との混合気体を排出ガスとして取り出す。向流接触装置内の温度は、-5～30が適当である。-5以下では冷却装置を必要とするため得策でなく、30を越えると亜硫酸ガスの有機溶媒への溶解度が小さくなり、吸収効率が低下して好ましくない。向流接触装置内の圧力は、通常は常圧を使用するが、亜硫酸ガスの圧力を高めたい場合や、加圧されている混合ガス中から亜硫酸ガスを回収する場合などに加圧操作してもよい。

【 0 0 1 1 】 向流接触装置において亜硫酸ガスを吸収し

た有機溶媒からは、蒸留などの分離操作により、純粋な亜硫酸ガスと有機溶媒とが、分離、回収される。回収した有機溶媒は、吸収溶媒として向流接触装置に循環することができる。

【 0 0 1 2 】 一方、向流接触装置から取り出した、ほぼ飽和に近い有機溶媒の蒸気を含む排気ガスからは、有機溶媒を分離、回収することができる。具体的には、この排気ガスを加圧下冷却して有機溶媒を凝縮、分離する方法、有機溶媒の沸点よりも高い沸点を有する第3の高沸点溶媒に吸収させ、分離する方法などが用いられる。後者は、前記の排気ガスと高沸点溶媒とを適当な気液接触装置を用いて接触させ、排気ガス中の有機溶媒蒸気を高沸点溶媒中に吸収するものである。使用する高沸点溶媒としては、有機溶媒とは共沸しない、沸点が140～300である高沸点溶媒が好ましい。高沸点溶媒と吸収された有機溶媒とを、蒸留により容易に分離できるからである。高沸点溶媒としては、スルフォラン、N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドがとくに好適である。高沸点溶媒の使用量は、有機溶媒の種類や排気ガス中に含まれる有機溶媒の量にもよるが、高沸点溶媒中に吸収される有機溶媒が30重量%以下になるようにすることが好ましい。排気ガスを高沸点溶媒に吸収させる温度は0～50程度が好ましい。

【 0 0 1 3 】 また、前記した高沸点溶媒は、有機溶媒を溶解するばかりでなく亜硫酸ガスそのものを溶解するため、向流接触装置から取出される排気ガスを高沸点溶媒と接触させた場合、有機溶媒とともに向流接触装置において吸収されなかった亜硫酸ガスをも吸収することとなり、亜硫酸ガスの吸収がより完全となる。高沸点溶媒に吸収された亜硫酸ガスは、蒸留により有機溶媒とともに回収される。

【 0 0 1 4 】

【実施例】次に実施例によって、本発明を説明する。

実施例 1

5 mm × 5 mm のラッシュヒリングを充填した15 mm × 420 mmのカラムを向流接触装置として用い、本発明の亜硫酸ガスの回収実験を行なった。実験に用いた混合ガスは亜硫酸ガス8.0容量%、酸素10.0容量%、窒素82.0容量%を含んでいた。カラムの上部より20のメタノール248 g / 時間を加え、カラムの下部からは混合ガス100 Nリットル（亜硫酸ガス22.9 g 含有）/ 時間を送入し、約1時間をかけて、両者を向流接触させた。その結果、カラム下部からは亜硫酸ガス22.5 g を溶解した11.7のメタノール233 g がえられた。このメタノールを常圧下で蒸溜し、コールド・トラップ中に亜硫酸ガス21.7 g を回収した。混合ガス中の亜硫酸ガスに対する回収率は94.9%であった。一方、カラム上部からはメタノール14.8 g を含む15.7の排気ガスが取出されたが、この

中には、130ppm(容量)の亜硫酸ガスが含まれていた。

【0015】実施例2

実施例1において使用したのと同じ向流接触装置を用い、本発明の亜硫酸ガスの回収実験を行なった。用いた混合ガスは、亜硫酸ガス2.0容量%、酸素12.0容量%、窒素86.0容量%を含んでいた。カラム上部より20のメタノールを248g/時間の割合で加え、カラム下部からは100Nリットル(亜硫酸ガス5.7g含有)/時間の混合ガスを送入し、両者を約1時間かけて向流接触させた。その結果、カラム下部からは亜硫酸ガス5.6gを溶解する4.6のメタノール236gが得られた。このメタノールを常圧下で蒸溜して、亜硫酸ガス5.3gを回収した。混合ガス中の亜硫酸ガスに対する回収率は93.0%であった。一方、カラム上部からはメタノール12.0gを含む11.4の排気ガスを取り出した。排気ガス中に亜硫酸ガスは検知されなかった。

【0016】実施例3

5mm×5mmのラシヒリングを充填した15mm×840mmのカラムを向流接触装置として用い、本発

明の亜硫酸ガスの回収実験を行なった。用いた混合ガスは、亜硫酸ガス2.0容量%、酸素9.0容量%、窒素71.0容量%を含んでいた。カラム上部より20のメタノールを800g/時間の割合で加え、カラム下部からは100Nリットル(亜硫酸ガス57.2g含有)/時間の混合ガスを送入し、両者を約1時間かけて向流接触させた。その結果、カラム下部からは亜硫酸ガス56.1gを溶解する20.2のメタノール782gが得られた。このメタノールを常圧下で蒸溜し、亜硫酸ガス54.1gを回収した。混合ガス中の亜硫酸ガスに対する回収率は94.6%であった。一方、カラム上部からはメタノール18.2gを含む21.3の排気ガスを取り出した。排気ガス中には亜硫酸ガスが50ppm(容量)含まれていた。

【0017】実施例4～9

実施例1と同様にして、メタノールにかえ、表1に示す各種有機溶媒248g(20)を用い、100Nリットルの混合ガスから亜硫酸ガスの回収を行なった。その結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

実施例	溶媒	有機溶媒 中のSO ₂ (g)	有機溶媒 出口温度 (°C)	亜硫酸ガス		
				回収量 (g)	回収率 (%)	排ガス (ppm)
4	エタノール	22.3	14.5	21.3	93.2	200
5	アセトン	22.6	5.9	21.4	93.6	170
6	メチルエチル ルケトン	22.5	22.3	21.3	93.2	140
7	エチレングリ コールジメチ ルエーテル	22.5	25.0	21.6	94.5	100
8	ギ酸エチル	22.4	-3.3	21.4	93.4	160
9	酢酸メチル	22.4	18.0	21.3	93.2	160

実施例10

実施例1で向流接触装置の上部より排出された、亜硫酸ガス130ppm(容量)およびメタノール蒸気14.8gを含む排気ガスを、フラスコ中の室温(20)のスルフォラン100g中に、シンターグラスを通して1時間をかけて吹き込んだ。その結果、メタノール14.6gがスルフォランに吸収された。このスルフォラン溶液を常圧下に蒸溜し、メタノール13.2gを回収した。スルフォラン吸収液中を通過した気体中からは、亜

硫酸ガスおよびメタノールは検出されなかった。

【0019】実施例11

スルフォランにかえてN-メチルピロリドンを用いた外は実施例10と同様にして、実施例1で向流接触装置の上部より排出された、亜硫酸ガス130ppm(容量)およびメタノール蒸気14.8gを含む排出ガスを処理した。その結果、メタノール14.3gがN-メチルピロリドンに吸収された。このN-メチルピロリドン溶液を常圧下に蒸溜し、メタノール13.0gを回収した。

N - メチルピロリドン吸収液中を通過した気体中からは、亜硫酸ガスおよびメタノールは検出されなかった。

【0020】実施例12

スルフォランにかえてジメチルスルホキシドをもちいた外は実施例10と同様にして、実施例1で向流接触装置の上部より排出された、亜硫酸ガス130ppm(容量)およびメタノール蒸気14.8gを含む排出ガスを処理した。その結果、メタノール14.5gがジメチルスルホキシドに吸収された。このジメチルスルホキシド溶液を常圧下に蒸溜し、メタノール12.5gを回収した。ジメチルスルホキシド吸収液中を通過した気体中からは、亜硫酸ガスおよびメタノールは検出されなかった。

【0021】

【発明の効果】本発明の亜硫酸ガスの回収方法を利用すれば、混合ガス中に酸素が存在する場合でも、亜硫酸ガスの酸化による硫酸の生成はほとんど認められない。また、たとえ微量の硫酸が生成したとしても、本発明の亜硫酸ガスの回収方法においては原則的に無機化合物を使用しないので、無機化合物が硫酸と反応して固形物となる硫酸化合物を生成することがなく、硫酸化合物に起因

する問題は回避される。そして、生成した微量の硫酸は、有機溶媒の蒸留回収時に容易に分離することができる。また、本発明では、有機溶媒が混合ガス中へ蒸発する際に吸収する蒸発熱を利用して、亜硫酸ガスを吸収する際の発熱による有機溶媒の温度上昇を押さえる。従って、吸収による発熱量が増大すればするほど、有機溶媒の蒸発が盛んになって蒸発による吸熱が増大し、有機溶媒の温度制御は非常にやりやすくなり、経済的にも有利である。適切な有機溶媒および装置と操作条件とを選べば、高い回収率が得られ、排出ガス中からは亜硫酸ガスの検出量は微量になる。たとえ、微量の亜硫酸ガスが排出ガス中に残存しても、有機溶媒とともに高沸点溶媒に吸収され、回収される。蒸発して排出ガス中に同伴された有機溶媒も、殆ど消耗することなく循環使用できる。

10

20

【0022】工業的に取得できる多くの混合ガス中の亜硫酸ガス濃度は、本発明を利用できる亜硫酸ガス濃度範囲内にあり、本発明の利用効果は大きい。本発明を用いて回収した亜硫酸ガスは、硫酸、塩化チオニル、塩化スルフリル、スルフォラン、ロンガリット、亜硫酸ナトリウム等の合成原料や、食品添加物としても利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大川 旬

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住
友精化株式会社製造所別府工場内