

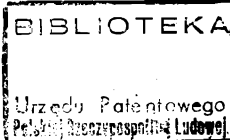
25 listopada 1930 r.

2

URZĄD PATENTOWY



B01d 53/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 12565.

Kl. 12 e 2.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób oczyszczania mieszanin gazowych i uzyskiwania znajdujących się w nich produktów ubocznych.

Zgłoszono 18 sierpnia 1927 r.

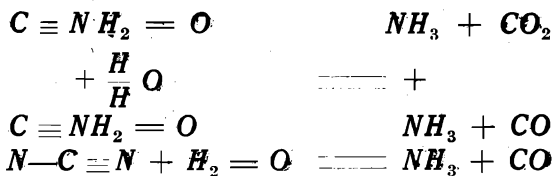
Udzielono 27 września 1930 r.

Pierwszeństwo: 19 sierpnia 1926 r. (Austria).

Mieszaniny gazowe, zawierające siarkę, w szczególności wytworzone z paliwa gazy (koksowe i czadnicowe) oczyszczają się od domieszek, utleniając za pomocą katalitycznego traktowania siarkowodoru na dwutlenek lub trójtlenek siarki. Skoro w gazie znajduje się jednocześnie amonjak, natenczas utworzone tlenki siarkowe można za pomocą amonjaku przeprowadzić w kwaśne lub obojętne sole amonjakalne.

Wynalazek polega na tem, że podlegającą oczyszczaniu mieszaninę gazową przeprowadza się nad odpowiednio dobranym katalizatorem tego rodzaju, iż obok utleniania SH_2 i ewentualnie tworzenia się zawierających siarkę soli amon-

niakalnych osiąga się jednocześnie rozszczepienie zawartych w mieszaninie związków cjanowych, przyczem tworzy się amonjak. Proces przebiega mniej więcej według następujących wzorów:

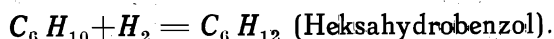


Reakcja ta jest szczególnie korzystna dla mieszanin gazowych zawierających siarkowodor w nadmiarze. Gdyż wskutek rozszczepienia cjanu podnosi się zawartość amonjaku a zatem wzrasta stosunek

NH_3 do H_2S , a względny nadmiar H_2S zmniejsza się lub się całkowicie wyrównywa.

Najistotniejszą zaletą tego sposobu polega na tem, że reakcje te zachodzą jednocześnie, dzięki czemu odpada podział jakiegoś dawniej proces ten wymagał, a mianowicie na zabieg pochłaniania i zabieg utleniania. Daje to oczywiście oszczędność kosztów i czasu. Rzeczą jest również korzystną, że niezbędne do uzyskania reakcji ciśnienie jest bardzo niskie.

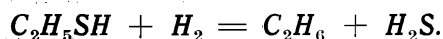
Poza cjanem mieszanina gazowa może jeszcze zawierać nienasycone węglowodory. To zachodzi w szczególności przy gazach spalinowych. Jeżeli z oczyszczaniem tych gazów związane jest uzyskiwanie benzolu, to dotychczas wraz z nasyceniem węglowodorami benzolowymi ulegały wymywaniu również i nienasycone węglowodory, które potem należało usuwać dla oczyszczenia benzolu stężonym kwasem siarkowym. Przy tym procesie traci się około 10% benzolowych węglowodórów. Z tego powodu bywa w pewnych wypadkach rzeczą korzystną uzyskiwać także nienasycone węglowodory, a mianowicie w postaci umożliwiającej dalsze ich zastosowanie. Można to w myśl wynalazku osiągnąć w ten sposób, że benzolu się nie usuwa przed oczyszczeniem mieszaniny gazowej, lecz pozostawia się go w mieszaninie gazowej i dobiera katalizator i temperaturę reakcji w ten sposób, aby obok wytwarzania się soli i rozszczepiania związków cjanowych węglowodory nienasycone przechodziły wskutek uwodornienia w węglowodory nasycone np.



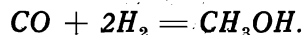
Powstały w ten sposób C_6H_{12} nie wykazuje własności osmalających i może dlatego pozostać jako zawartość benzolu. Dzięki temu podnosi się wydatek benzolu o ilość powstającego heksahydrobenzolu i

jednocześnie zaoszczędza się kwas siarkowy, niezbędny do oczyszczania. W sposób podobny można uwodorniać i różne inne węglowodory nienasycone, znajdujące się w mieszaninie (np. etylen, propylen i t. p.).

Bardzo niepożądaną a częstą domieszkę stanowią organiczne związki siarki, których usunięcie z gazów w sposób oszczędny nie było dotychczas możliwe, o ile jednocześnie nie uzyskiwało się benzolu. Usunięcie organicznych tych związków siarkowych można uskutecznić łatwo i tanio zapomocą dobrania katalizatora i temperatury reakcji w ten sposób, aby obok rozkładu siarkowodoru i cjanu jednocześnie uwodornić organiczne związki siarkowe, tak żeby np. z merkaptanu etylowego, obok siarkowodoru powstał etan.



Przy rozszczepianiu związków cjanowych powstają, jak już wskazano, CO i CO_2 . Poza tem w oba te związki obfituje gaz. Jeżeli odpowiednio uregulować temperaturę procesu otrzymywania soli, to można w tym samym przebiegu odtlenić CO i CO_2 , a mianowicie najkorzystniej na alkohol metylowy.



Tak uzyskany alkohol metylowy można wymyć w płóczkach fabryki benzolu.

Katalizator powinien zawierać w myśl wynalazku co najmniej jeden z wiążących siarkę metali. Metalami takimi są np. *Fe, Ni, Co, Mn, Cu, Zn, Pb, Bi, Sb* i t. d. Metale te można zastąpić ich tlenkami lub solami poszczególnymi albo w postaci mieszaniny.

Dla przeprowadzenia technicznego sposobu miarodajna jest wysokość temperatury i wymagane dla katalizy stężenie tlenu. Oba te czynniki zależą od wyboru katalizatora. Przy zastosowaniu katalizatora

wymagającego wysokiej temperatury reakcji albo katalizatora, wymagającego wysokiej zawartości tlenu w mieszaninie gazowej, temperatura reakcji przedewszystkiem również z powodu niekorzystnego rozdziału ciepła w masie kontaktowej i wywołanego tem przegrzania miejscowego może podnieść się tak wysoko, że reakcja pójdzie w odwrotnym kierunku a więc SO_2 znowu przetworzy się w H_2S . Wysoka temperatura reakcji wymaga poza tem silnego uprzednio podgrzania gazu i wykazuje z tego powodu wzmożone zużycie ciepła, a tymczasem zwiększona domieszka powietrza dla podniesienia zawartości tlenu w mieszaninie obniża wartość gazu. Wszystkim wymienionym niedogodnościom można zapobiec przez dobór odpowiedniego katalizatora.

Możność usprawnienia działania katalizatora polega na tem, że stosuje się mieszaniny z dwóch lub więcej metali, wiążących siarkę. Korzystną okazała się np. mieszanina z Ni i Fe , albo z Co i Fe . Podczas gdy ta katalityczna mieszanina obniża temperaturę reakcji, potrzebne dla reakcji stężenie tlenu można obniżyć przez dodanie do katalizatora Cu , Bi , Pb , Sb . Dalsza możliwość poprawienia działania, polega na silnem zwiększeniu stykającej się z gazem powierzchni katalizatora. W tym celu miesza się go w stanie bardzo rozdrobnionym z nośnikiem i mieszaninę spala. Jeżeli jako nośnika użyć materiału ogniotrwałego np. szamoty, to nośnik pozostaje. Jeżeli przeciwnie, katalizator zmieszać z półkoksem, węglem lub materiałem podobnym i masę tę spalić to nośnik zostaje przytem usunięty i powstaje bardzo porowata gąbka metalowa o dużej powierzchni. Wskazane środki pozwalają znacznie obniżyć temperaturę reakcji. Próby wykazały, że temperaturę reakcji przy użyciu rudy żelaznej darniowej wynoszącą normalnie powyżej 400° można w drodze powiększenia powierzch-

ni stykającej się z gazem obniżyć o 360° , a przy dodatku Cu i Ni w tych samych warunkach pracy nawet do 320° . Prócz tego udało się przytem, wymagane stężenie tlenu około 3,5% obniżyć do mniej więcej 2%.

Wyszczególnione jako materiał kontaktowy metale wiążące siarkę i ich tlenki lub sole nadają się wprawdzie do wszystkich przytoczonych reakcyj; próby wykazały jednak, że niektóre z nich lub pewne mieszaniny tychże wykazują szczególnie korzystne swoiste działanie dla pojedynczych z pośród wymienionych reakcyj. Stwierdzono np., że uwodornianie węglowodorów zachodzi szczególnie energicznie, przy użyciu katalizatora zawierającego jako główną część składową Ni . Swoiste dodatnie działanie pojedynczych stopni kontaktowych, można wykorzystać w ten sposób, że masa kontaktowa podzielona zostaje na oddzielne, wprowadzane po sobie stopnie, z którymi przy pracy, gaz kolejno się styka. Może być rzeczą korzystną przyrządzić początkowo katalizator z Fe , Ni i Cu , wpływający szczególnie dodatnio na przebieg utlenienia H_2S na SO_3 ; za tym katalizatorem umieścić katalizator z przeważającą zawartością żelaza, który przyspiesza hydrolizę związków cjanowych i jako ostatni stopień, wybrać katalizator z dużą zawartością niklu, zapomocą którego uskutecznia uwodornianie nienasyconych węglowodorów organicznych związków siarkowych. Podobna kolejność może być korzystna również i z tego powodu, że niektóre z mas kontaktowych ulegają silniejszemu oddziaływaniu poszczególnych składników mieszaniny np. H_2S działaniu Ni . Przy wskazanem włączaniu stopniowem H_2S mieszaniny przechodzą w SO_2 , zanim strumień gazu zetknie się z zawierającym Ni katalizatorem. W ten sposób unika się w szerokim stopniu zatrucia ciał kontaktowych.

Dla niektórych reakcyj obecność tlenu jest konieczna. Przy podziale masy kontaktowej na poszczególne grupy nie potrzeba przeprowadzać tlenu przez cały układ przyrządów, lecz można go wprowadzać do mieszaniny gazowej, dopiero od tego stopnia, w którym jest on potrzebny dla zachodzącej tam reakcji.

Jeżeli wymienione reakcje, same przez się i razem dają się przeprowadzić przy jednakowej temperaturze i jednakowym ciśnieniu, to działanie katalizujące może jednak przy poszczególnych reakcjach przebiegać korzystniej, przy innych temperaturach i warunkach ciśnienia. Powyższe może być uwzględnione przez odpowiednie uregulowanie warunków pracy katalizatora w poszczególnych stopniach, t. j. ciśnienia i temperatury, np. przez ochłodzenie lub ogrzewanie gazu między dwoma stopniami. Tak samo może być zmienione ciśnienie gazu między poszczególnymi stopniami.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania zawierających siarkę i ewentualnie związki cyjanowe mieszanin gazowych, a zwłaszcza gazów palnych z uzyskiwaniem produktów ubocznych w rodzaju siarczynów amonowych, siarczanów amonowych i t. d., znamienny tem, że gazy celem przetworzenia siarkowodoru, związków siarkowodorowych oraz związków cyjanowych na siarkę oraz tlenki siarki i węgla, w razie potrzeby po dodaniu tlenu lub zawierających tlen gazów, przepuszcza się w temperaturze 150—500° przez wiążące siarkę metale lub ich związki, albo przez mieszaniny pomienionych ciał na nośnikach, a powstający przytem amonjak oraz tlenki siarki wydziela w postaci soli.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się katalizatory, zawierające w charakterze składników głów-

nych metale grupy żelaznej, a zwłaszcza nikiel lub kobalt, albo metale w rodzaju miedzi, manganu, ołowiu, cynku, bismutu, lub antymonu, których sole zawierają tlenki, lub mieszaniny wzmiankowanych ciał.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że stosuje się kilka warstw katalizatora i prowadzi redukcję organicznych związków siarkowych pod wpływem katalizatorów, zawierających w charakterze składnika głównego miedź, ołów, cynk, cyne, molibden lub nikiel albo ich związki, utlenianie siarkowodoru na dwutlenek lub trójtlenek siarki — przeważnie pod wpływem katalizatorów, zawierających w charakterze składnika głównego metale grupy żelaznej albo ołów, miedź, antymon, lub bismut, albo ich związki, a przetwarzanie związków cyjanowych — przeważnie pod wpływem katalizatorów, zawierających żelazo lub mangan.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że katalizator zawiera metal wiążący siarkę np. żelazo, nikiel, kobalt i t. d. albo ich tlenki lub sole.

5. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że katalizator składa się ze stopu kilku metali wiążących siarkę.

6. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że katalizator składa się z mieszaniny tlenków lub soli kilku metali wiążących siarkę.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że katalizator rozpostarty jest na nośniku o znacznej powierzchni zetknięcia z gazem.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tem, że katalizator miesza się z nośnikiem w stanie nader rozdrobionym i mieszaninę spala się.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.