

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62813

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.I.1965 (P 106 892)

Pierwszeństwo: 07.I.1964 Francja

Opublikowano: 15.IX.1971

Kl. 12 i, 17/60

MKP C 01 b, 17/60

UKD 661.241.074.
.378.1

Współtwórcy wynalazku: René Jean Pierre, Jean Solinhac, Georges Molimet, René Termet

Właściciel patentu: Société Nationale des Petroles d'Aquitaine, Paryż
(Francja)

Sposób odzyskiwania siarki w postaci dwutlenku siarki z gazów odlotowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu odzyskiwania siarki z gazów odlotowych, zawierających w małym stężeniu związki siarki oraz siarkę w postaci subtelnie zdyspergowanej.

Proces odsiarczenia gazów odlotowych prowadzi się głównie w celu odzyskania związków siarki oraz w celu uniknięcia zanieczyszczenia atmosfery.

Znane sposoby odsiarczania gazów odpadowych lub spalinowych polegają na adsorpcji z tych gazów związków siarki i utlenianiu ich do siarki lub dwutlenku siarki.

Znany jest np. proces odzyskiwania siarki z mieszaniny gazów zawierających dwutlenek siarki i siarkowodor, prowadzony za pomocą adsorpcji na katalizatorze typu zeolitu, przy ściśle określonym stosunku stechiometrycznym $H_2S:SO_2$, wynoszącym 2:1, w temperaturze otoczenia a zwłaszcza w podwyższonej.

Sposób ten nie jest jednak dogodny do stosowania w skali technicznej ponieważ wymaga okresowego regenerowania katalizatora, przy czym konieczność stosowania gazu o ściśle określonym składzie w znacznym stopniu ogranicza zakres stosowania tego sposobu.

Znany jest również sposób otrzymywania siarki elementarnej przez utlenianie zwłaszcza czystego siarkowodoru za pomocą powietrza lub innych zawierających tlen gazów. Utlenianie prowadzi się w temperaturze 175—700°C na katalizatorze o strukturze zeolitu o jednakowej wielkości porów, np. na

2

glinokrzemianach zawierających rozmaite kationy z grupy metali alkalicznych a ponadto kationy NH_4^+ , Ag^+ , Ca^{++} , Sr^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} , Ni^{+++} , Co^{+++} .

5 Celem wynalazku było opracowanie nowego sposobu odzyskiwania siarki z gazów odlotowych o najrozmaitszym składzie związków siarki i przy małym ich stężeniu, a także z gazów zawierających między innymi siarkę subtelnie zdyspergowaną.

10 Jak wiadomo obecność w gazie siarki zdyspergowanej jest bardzo kłopotliwa z punktu widzenia obróbki technologicznej, gdyż siarka taka nie daje się zaadsorbować metodami klasycznymi.

15 Stwierdzono, że można odzyskiwać siarkę w postaci dwutlenku z opłacalną technologicznie wydajnością, z gazów zawierających w bardzo małym stężeniu związki siarki i siarkę subtelnie zdyspergowaną o różnym składzie jak np. SO_2 i H_2S lub wyłącznie SO_2 albo tylko H_2S i siarkę zdyspergowaną, w ilościach mniejszych niż 5% objętościowych gazu poddawanego obróbce przez przepuszczenie gazu odlotowego w temperaturze 20—150°C
20 przez adsorbent w postaci glinokrzemianu pochodzenia naturalnego lub syntetycznego o jednakowej wielkości porów w zakresie 5—10 Å i następną desorpcję związków siarki przy równoczesnym utlenianiu ich do SO_2 za pomocą gazu zawierającego tlen, w temperaturze 150°C lub wyższej,

korzystnie 200—350°C, przy unikaniu przekroczenia temperatury 600°C ze względu na możliwość zniszczenia adsorbentu.

Sposób według wynalazku prowadzi się korzystnie w warstwie złoża ruchomego, w którym adsorbent przepływa w obiegu zamkniętym ze strefy adsorpcji do strefy desorpcji-regeneracji, lub też stosuje się proces fluidalny we współprądzie bądź też w przeciwpądzie. Strumień gazu wprowadza się do strefy adsorpcji prostopadle do warstwy adsorbenta gdzie przebiega adsorpcja H_2S , SO_2 i S oraz reakcja katalityczna między H_2S i SO_2 . Obciążony adsorbent opada do strefy desorpcji, gdzie zostaje podgrzany do temperatury 150°C lub wyższej w obecności nadmiaru powietrza lub innego zawierającego tlen gazu, w celu przeprowadzenia desorpcji i utlenienia siarki do SO_2 , który w postaci gazu odprowadzany jest do odpowiednich aparatów i magazynowany lub poddawany innym przeróbkom technologicznym, przy czym zużyty katalizator poddaje się regeneracji i zwraca do procesu.

Sposób według wynalazku wyróżnia się małym zużyciem energii oraz prostotą urządzeń jak i stosowaniem mało kosztownych materiałów, przy czym umożliwia odzyskiwanie siarki w postaci gazu, w którym stężenie związku siarki jest o wiele wyższe niż stężenie w gazach poddawanych obróbce.

Sposób według wynalazku jest szczególnie przydatny do obróbki spalin przemysłowych, np. z pieców do wypalania cementu, z palenisk przemysłowych i z elektrociepłowni, jak i wytwórni siarki metodą Claus'a, z rafinerii ropy, z pieców koksowniczych itp., jak też spalin zawierających wszelkiego rodzaju związki siarki, przy czym celem procesu jest usuwanie związków siarki i siarki ze spalin i zateżnianie ich w takim stopniu, aby nadawały się do eksploatacji w innych procesach przemysłowych.

Poddając np. obróbkę spaliny o zawartości 0,08—0,15% SO_2 , można wychwycić z nich sposobem według wynalazku 80% SO_2 a za pomocą desorpcji uzyskać gaz zawierający do 35% SO_2 , a więc o stężeniu ponad 200-krotnie wyższym w porównaniu ze stężeniem SO_2 w spalinach.

Przykład I. Gaz o temperaturze 130—140°C, zawierający 0,5—0,7% objętościowych SO_2 i 0,6—0,8% objętościowych H_2S , przepuszczano z szybkością 1000 m³ N/godzinę przez 400 litrów syntetycznego zeolitu o cylindrycznych ziarnach o średnim przekroju 3 mm i długości 4,5±1,5 mm, o średnicy porów 5 Å i ciężarze nasypowym rzędu 0,7. Zeolit odprowadzano ze strefy adsorpcji do strefy desorpcji z szybkością 200 l/godzinę, przy czym temperatura adsorbenta przy wyjściu ze strefy adsorpcji wynosiła 110±10°C. W strefie desorpcji-regeneracji przeprowadzano spalanie siarki za pomocą wdmuchiwanego powietrza o temperaturze 290±10°C w ilości 60 m³/godzinę na 120 litrów adsorbenta.

Wydajność adsorpcji wyniosła około 87% — gazy odlotowe ze strefy adsorpcji zawierały 0,08—0,1% H_2S i 0,06—0,09% SO_2 .

Przykład II. Gaz o temperaturze 130°C, zawierający 0,8% objętościowych H_2S i 6±1 g/m³ zdyspergowanej siarki, w ilości 400 m³ N przepuszczano z szybkością 1000 m³ N/godzinę przez adsorbent utworzony z aktywowanej mieszaniny tlenku glinu i krzemionki, użytych w stosunku $SiO_2 : Al_2O_3 = 0,97$, w postaci kulek o średnicy 3,5 mm i średniej wielkości porów 20 Å. Adsorbent przepuszczano ze strefy adsorpcji do strefy desorpcji z szybkością 200 l/godzinę. W strefie desorpcji przeprowadzano spalanie siarki za pomocą powietrza o temperaturze 300°C, wdmuchiwanego z szybkością 65 m³/godzinę. Wydajność adsorpcji wyniosła 85—88% H_2S i 100% siarki. Gazy odlotowe ze strefy adsorpcji zawierały siarkę w postaci H_2S , przeciętnie w ilości 0,1—0,15% objętościowych.

Przykład III. Gaz o temperaturze około 150°C, zawierający 0,6—2,5% objętościowych SO_2 i zdyspergowaną siarkę w ilości około 6 g/m³, w ilości 400 l, przepuszczano przez katalizator Eva Sorbon (glinokrzemian sodu, F-my Walco) o przeciętnej średnicy porów 5—6 Å. Adsorbent przepuszczano ze strefy adsorpcji do strefy desorpcji z szybkością 200 l/godzinę. W strefie desorpcji przeprowadzano spalanie za pomocą powietrza o temperaturze 200°C, wdmuchiwanego z szybkością 35 m³/godzinę. Wydajność adsorpcji wyniosła 97% dla SO_2 i 100% dla siarki. Gazy odprowadzane z reaktora adsorpcji zawierały 0,02—0,08% objętościowych SO_2 .

Przykład IV. Odsiarczenie gazu prowadzono w reaktorze z ruchomym złożem, w którym adsorbent przepływał z szybkością 200 l/godzinę. Użyto adsorbent uzyskany z aktywowanej mieszaniny krzemionki i Al_2O_3 zawierającej w stosunku wagowym $SiO_2 : Al_2O_3$ jak 1:9, w postaci kulek o średnim przekroju porów 65—76 Å, przy czym powierzchnia właściwa adsorbenta była rzędu 110 m²/g.

Przez strefę adsorpcji przepuszczano 1000 N m³/godzinę gazu, zawierającego objętościowo 0,8% H_2S i 0,5% SO_2 , o temperaturze 130±10°C.

Desorpcję przeprowadzono w temperaturze 300—350°C za pomocą gorącego powietrza przepuszczanego przez strefę desorpcji z szybkością 75 N m³/godzinę.

Wydajność adsorpcji wyniosła 80—82%, przy czym gazy odlotowe ze strefy adsorpcji zawierały przeciętnie 0,15% H_2S i 0,1% SO_2 . Wszystkie związki siarki zaadsorbowane na katalizatorze odzyskano w postaci SO_2 .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania siarki w postaci dwutlenku siarki z gazów odlotowych, zawierających w małym stężeniu związki siarki oraz siarkę w postaci subtelnie zdyspergowanej, przez selektywną adsorpcję i utlenianie związków siarki do siarki elementarnej na drodze przepuszczania tych gazów przez adsorbent glinokrzemianowy o określonych wymiarach porów i wykazujący właściwości katalityczne przy utlenianiu związków siarki, a następnie przez desorpcję, **znamienny tym**, że gaz odlotowy przepuszcza się w zakresie od tempera-

5 tury pokojowej do temperatury 150°C przez adsorbent w postaci glinokrzemianu pochodzenia naturalnego lub syntetycznego o jednakowej wielkości porów w zakresie 5—100 Å, po czym zaadsorbowane związki siarki i siarkę desorbuje się i równocześnie utlenia do dwutlenku siarki za pomocą

gazu zawierającego tlen w temperaturze 150°C lub wyższej, korzystnie 200—350°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że adsorpcję i desorpcję prowadzi się w złożu ruchomym lub w procesie fluidalnym we współprądzie lub przeciwprądzie.