



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40561

12.12.17/04
Kl. 12 i, 17

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób otrzymywania siarki z gazów zawierających siarkowodór

Patent trwa od dnia 13 czerwca 1956 r.

Z gazów zawierających siarkowodór można otrzymywać siarkę w różny sposób. Najbardziej rozpowszechniony sposób polega na tym, że gaz zawierający H_2S miesza się z odpowiednią stechiometryczną ilością tlenu, powietrza, gazu oddającego tlen (na przykład SO_2) lub z ich mieszaninami i w podwyższonej temperaturze przeprowadza siarkowodór w siarkę. Wydzielające się przy tym ciepło może być wykorzystane.

Na skutek wysokiej temperatury reakcji nie następuje całkowita przemiana, lecz powstaje gaz odlotowy, który zawiera zarówno nieprzereagowany siarkowodór jak i produkt dalszego utleniania — SO_2 .

W celu możliwie daleko idącego odzyskiwania siarki konieczne jest otrzymywane gazy odlotowe poddawać dalszej przemianie w drugim stopniu reakcji.

W celu przyspieszenia tej reakcji przemiany, która ze względów ekonomicznych winna być prowadzona w sposób ciągły, konieczny jest katalizator.

Na skutek prowadzenia procesu w sposób ciągły periodyczne załadowywanie katalizatora wraz ze

składnikiem reakcji, na przykład SO_2 , następne przeprowadzanie reakcji i ponowne załadowywanie katalizatora nie wchodzi w grę.

Jako katalizatory proponowano najrozmaitsze substancje, z których najszerze zastosowanie w praktyce zdobył tlenek glinowy w postaci naturalnego minerału — boksytu.

Ponieważ przy przemianie siarkowodoru i dwutlenku siarki na siarkę ma się do czynienia z reakcją równowagi i wraz ze spadkiem temperatury, równowaga przesunęła się na korzyść elementarnej siarki, należy dążyć do prowadzenia reakcji w możliwie niskiej temperaturze.

Jednak stosowanie boksytu jako katalizatora jest ograniczone, ponieważ dotychczas nie udało się znaleźć żadnego gatunku boksytu, który poniżej temperatury $270^\circ - 300^\circ C$ działałby katalitycznie dostatecznie szybko.

Dalszą niedogodnością jest to, że tylko nieliczne boksyty posiadają właściwości katalityczne i że na skutek wysokiej temperatury reakcji następuje powolna zamiana tlenku glinowego w postać katalitycznie nieczynną. Ta zamiana po pewnym okresie działania nie tylko czyni katalizator bezużytecznym,

ale również podczas pracy związana jest z powolnym mniejszym lub większym rozpadem jego ziarn, co wywołują stały wzrost oporu warstwy kontaktowej i zmusza do zwiększania siły potrzebnej do przepychania gazu.

Biorąc pod uwagę te trudności proponowano już stosować jako katalizator zamiast boksytu — węgiel aktywny. Ten katalizator na skutek jego wysokiej ceny i łatwej zapalności nie przyjął się w praktyce. Proponowany jako katalizator mialki koks z węgla brunatnego okazał się nie dość aktywny.

W końcu wypróbowano dużą liczbę różnych syntetycznych katalizatorów jak na przykład aktywną glinę, żel krzemionkowy i krzemiany różnych metali, częściowo w mieszaninie z węglem, z których wprawdzie niektóre wykazują wyjątkowe właściwości katalityczne, jednak z powodu ich wysokiej ceny w praktyce nie wchodzi w rachubę.

Dalej znane jest uaktywnianie katalizatorów, zawierających węgiel, przez dodanie amoniaku. Ten sposób nie da się zastosować w omawianym procesie, gdyż w piecu tworzyłyby się trudno topliwe sole amonowe.

Stwierdzono, że wszystkich wymienionych wad można uniknąć, jeżeli jako katalizatora użyć koks z wylewania węgla brunatnego, uprzednio obrobiony przegrzaną parą wodną. Przy wstępnej obróbce stosuje się temperatury między 600°C i 1200°C, zwłaszcza temperatury między 700°C i 900°C. Wstępna obróbka może być przeprowadzona w różny sposób. Można na przykład przepuszczać parę wodną przez rozżarzoną rurę wypełnioną koksem, otrzymanym z wylewania węgla brunatnego, albo koks ten można poddać obróbce według zasady wytwarzania gazu wodnego, jednak musi on być po krótkim czasie usunięty z przestrzeni reakcyjnej, tak, że zawartość popiołu w materiale podnosi się tylko nieznacznie.

Przez wstępne traktowanie parą wodną różne gatunki koksu z wylewania węgla brunatnego ulegają daleko idącemu zhomogenizowaniu tak, że otrzymuje się jednorodny materiał katalityczny.

Możliwe jest również zastąpienie koksu z wylewania węgla brunatnego koksem z torfu, drewna itd. Obrobiony wstępnie parą wodną koks z wylewania posiada twardą ziarnistą strukturę i nie podlega żadnego rodzaju zmianom przy używaniu go jako katalizatora. Poza tym nie jest on w tym stopniu łatwo zapalny co węgiel aktywny.

Dzięki temu może on służyć przez czas prawie nieograniczony nie powodując zwiększenia się oporu przy przepuszczaniu gazu na skutek trwałej i niezmiennącej się granulacji ziarna w czasie trwania procesu.

Główna korzyść stosowania wstępnie obrobionego koksu polega na tym, że reakcję można prowadzić w znacznie niższych temperaturach na przykład 150 — 200°C i przez to wykorzystać po-myślniejszy stan równowagi reakcji.

Zdolność obciążenia kontaktu jest wyjątkowo wysoka i wynosi w zależności od stężenia gazu, zawierającego H_2S , w pierwszym stopniu reakcji 60 — 120 m³ (1 godz.) 1 m³ koksu w przeliczeniu na 100%-owy H_2S przed pierwszym stopniem reakcji. Dzięki tej wysokiej zdolności obciążenia przestrzeń katalityczna może być znacznie mniejsza niż dotychczas.

Jeśli, jak zwykle w pierwszym stopniu reakcji do gazu zawierającego siarkowodor dodaje się tyle gazu zawierającego tlen, ile stechiometrycznie konieczne jest do zamiany zawartego w nim siarkowodoru, to przed drugim stopniem reakcji otrzymuje się gaz, w którym zawartość siarkowodoru i dwutlenku siarki odpowiada ściśle stechiometrycznemu stosunkowi 2:1.

Stwierdzono, że osiągalna z omawianym katalizatorem wydajność może być podniesiona jeśli stosunek H_2S do SO_2 przed drugim stopniem reakcji leży między 2:1 i 1:1, to znaczy, że zawartość SO_2 jest większa niż wynika ze stosunku stechiometrycznego.

Można to osiągnąć podnosząc dodatek tlenu, gazu zawierającego tlen lub gazu oddającego tlen przed pierwszym stopniem reakcji, zależnie od pożądanego nadmiaru SO_2 .

Samo przez się jest zrozumiałe, że w pierwszym stopniu reakcji można, jak dotychczas, pracować ze ściśle stechiometrycznymi ilościami i przed drugim stopniem dodać małą ilość dwutlenku siarki, na przykład w postaci gazów odpadowych, zawierających dwutlenek siarki.

W przypadku dłuższej przerwy w produkcji, na przykład w czasie planowanego remontu, jest rzeczą konieczną usunąć siarkę znajdującą się w katalizatorze, aby uniknąć jego spiekania się, co uniemożliwiłoby ponowny rozruch. Przy dotychczas stosowanym jako katalizator boksycie, usuwano zatrzymaną przez ten katalizator siarkę przez wypalenie za pomocą gorącego powietrza, albo gorącego gazu, zawierającego tlen. Ten sposób nie nadaje się do wstępnie obrobionego koksu wylewnego, gdyż koks przy tym ulegnie spaleniu.

Jednak okazało się, że z katalizatora według wynalazku można usunąć siarkę praktycznie całkowicie i uniknąć jego spiekania się, jeśli przez warstwę katalizatora przepuszczać odpowiednią ilość gorącego beztlenowego gazu, do czasu aż siarka całkowicie wyparuje i zostanie przez ten

gaz odprowadzona. To odpędzanie siarki może zachodzić w dowolnej temperaturze.

W celu ochrony katalizatora jest jednak korzystnie nie przekraczać temperatury, w której koks z wytlewania węgla brunatnego był uprzednio obrabiany parą wodną.

P r z y k ł a d. W komorze do spalania poddaje się reakcji w ciągu jednej godziny 1000 m³ gazu o zawartości 40% H₂S z 1030 m³ powietrza (ilość stechiometryczna wynosi 960 m³), przy czym wydzielone ciepło wykorzystuje się do wytwarzania pary, przepuszczając gazy przez kocioł płomieniorurkowy. Gazy ochładzają się przy tym do temperatury 180°C i w tej temperaturze przechodzą do przestrzeni katalitycznej wypełnionej 5,5 m³ koksu wytelnego z węgla brunatnego, który to koks uprzednio został obrobiony parą wodną w temperaturze 800°C.

Po przejściu przez katalizator gaz schładza się do temperatury 140°C i powstała siarka wydzielą się w postaci ciekłej.

Wydajność nawet po jednorocznej pracy katalizatora wynosi niezmiennie 89,0% teorii. W przypadku stosowania jako katalizatora boksytu w tych samych warunkach wydajność przy użyciu świeżego katalizatora wynosi 87,2%, a po 6 miesięcz-

nej pracy katalizatora spada do 83,5%. Po upływie 9 miesięcy katalizator boksytowy staje się nieprzydatny i musi być wymieniony na nowy.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania siarki z gazów zawierających siarkowodór przez działanie dwutlenkiem siarki w procesie dwustopniowym, w którym w drugim stopniu stosuje się katalizator, znamienny tym, że w drugim stopniu procesu, jako katalizator stosuje się aktywowany koks z wytlewania węgla brunatnego, który to koks wytwarza się w znany sposób przez obróbkę koksu otrzymanego z wytlewania węgla brunatnego przegrzaną parą wodną w temperaturze 600° — 1200°C, najkorzystniej w temperaturze 700° — 900°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosunek H₂S i SO₂ przed drugim stopniem procesu utrzymuje się w granicach od 2:1 do 1:1.

V E B L e u n a - W e r k e
„W a l t e r U l b r i c h t”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych