

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29332.

Kl. ~~12 i, 17.~~

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

12 i, 17/04
C01 b, 17/0

Sposób otrzymywania siarki z dwutlenku siarki lub z gazów zawierających ten dwutlenek.

Zgłoszono 17 czerwca 1937 r.

Udzielono 12 października 1940 r.

Pierwszeństwo: 10 sierpnia 1936 r. (Niemcy).

Jest rzeczą znaną, że dwutlenek siarki lub gazy zawierające ten dwutlenek można redukować na siarkę za pomocą rozżarzonego węgla, który utlenia się przy tym na tlenek albo dwutlenek węgla.

Ponieważ przeprowadzenie węgla w tlenek węgla wymaga zużycia dwa razy większej ilości węgla oraz doprowadzania dodatkowej ilości ciepła, nadmierne przeprowadzanie tlenu dwutlenku siarki w tlenek węgla jest niekorzystne, zwłaszcza że wskutek długiego stykania się gazu z węglem znaczna część siarki, uzyskanej w pierwszym okresie reakcji, przechodzi w niepożądane produkty uboczne, jak np. CS_2 i COS . Sposób ten posiada jeszcze inną wadę, polegającą na tym, że przepro-

wadzanie tlenu dwutlenku siarki w tlenek węgla wymaga nie tylko znacznej ilości ciepła, lecz również zastosowania znacznie wyższych temperatur reakcji, wskutek czego zwiększa się ogólna ilość potrzebnego ciepła, które uzyskuje się przez spalanie dodatkowej ilości węgla za pomocą tlenu lub powietrza. Sposób, przy którym dwutlenek siarki lub gaz zawierający dwutlenek siarki styka się tylko w ciągu krótkiego czasu z węglem, dzięki czemu otrzymuje się tylko dwutlenek węgla, posiada tę zaletę w stosunku do poprzednio opisanego, że pozwala na pracę w niższej temperaturze i przy znacznie mniejszym zużyciu ciepła, jak również wymaga znacznie mniejszego zużycia węgla, a poza tym

dzięki skróceniu czasu stykania się gazu z materiałem palnym zmniejsza się ilość produktów niepożądanych, wytwarzanych wskutek dodatkowego oddziaływania nadmiaru węgla na wytworzoną już siarkę.

Sposób ten może być wykonywany ze szczególną korzyścią w znanym postępowaniu (patrz np. patent angielski nr 406 343), według którego dobiera się tak krótki czas trwania oddziaływania dwutlenku siarki lub gazu zawierającego ten dwutlenek na węgiel, aby po przejściu przez ten węgiel gaz zawierał obok pewnych ilości ubocznych produktów, zawierających siarkę, niezredukowany jeszcze dwutlenek siarki, następnie zaś gaz ten poddaje się dalszej obróbce w odpowiednio podwyższonych temperaturach, najlepiej w temperaturze około 600°C, w obecności katalizatorów, np. bauksytu, przy czym zarówno produkty uboczne zawierające siarkę, jak i dwutlenek siarki, istniejący jeszcze w gazie odlotowym lub doprowadzony z zewnątrz do tego gazu, są przemieniane w siarkę pierwiastkową.

Przy tego rodzaju sposobie pracy powstają jednak znaczne trudności, ponieważ do całkowitego wydzielenia siarki, zawartej w przerabianym gazie w postaci SO_2 , jest rzeczą konieczną, aby dwutlenek siarki, zawarty w gazie odlotowym procesu redukcyjnego lub doprowadzony z zewnątrz, pozostawał w określonym stosunku do produktów ubocznych, jak np. CS_2 , COS i CO . Próby wykazały jednak, że przy stosowaniu warstwy materiału palnego o nieznacznej tylko grubości zawartość dwutlenku siarki w gazie, wychodzącym z pieca redukcyjnego, zmienia się w ten sposób (a to wskutek nie dających się praktycznie biorąc uniknąć znacznych — w stosunku do niedużej grubości warstwy materiału palnego — ciągłych zmian grubości tej warstwy, jak również wskutek ciągłego spalania się węgla, a także okresowego uzupełniania materiału palnego), że

chcąc przetworzyć całkowitą ilość istniejącej siarki w postać pierwiastkową należałoby stale regulować szybkość przepływu gazu przez materiał palny i dopasowywać każdorazowy bieg pieca lub też doprowadzać do gazu brakujący SO_2 w stale zmiennych ilościach w zależności od stale zmieniającej się zawartości SO_2 w gazie odlotowym lub — przy zbyt dużej zawartości SO_2 w gazie — usuwać z niego nadmiar SO_2 . Trudności te, czyniące w praktyce niemożliwą pracę równomierną nawet przy stosowaniu gazu wyjściowego o stale tej samej zawartości SO_2 , są jeszcze większe w przypadku przeróbki gazów o zmiennej zawartości dwutlenku siarki.

Sposób według wynalazku opiera się na tej zasadzie, że warunki pracy przy redukowaniu SO_2 lub gazów zawierających SO_2 dobiera się tak, aby w zastosowanym generatorze wytworzyć stan pośredni między odpowiadającymi wyżej wspomnianym dwóm sposobom. Unika się więc z jednej strony takich temperatur i takich grubości warstw materiału palnego, przy których wytwarza się przeważnie tlenek węgla, a siarka otrzymana w początkowym okresie przechodzi w znacznej mierze w niepożądane produkty uboczne wskutek oddziaływania węgla, będącego w nadmiarze, z drugiej zaś strony godząc się z brakiem nadmiaru SO_2 w gazie odlotowym stosuje się grube warstwy materiału palnego przy odpowiednich szybkościach gazu, przy czym grubość tych warstw w takim stopniu przewyższa nieznaczną grubość, konieczną do wytwarzania się tylko dwutlenku węgla, że nie mogą występować zakłócenia wspomnianego wyżej rodzaju wskutek wahań grubości materiału palnego, powodowanych ciągłym spalaniem się i nieuniknionym okresowym uzupełnianiem materiału palnego.

Okazało się, że w ten sposób daje się tak przeprowadzić proces redukcyjny, że w czasie trwania tego procesu stosunek

ilości COS razem z CO w gazie odlotowym (z pominięciem nieznacznych ilości innych produktów ubocznych, zawierających siarkę) do ilości wytwarzanego dwutlenku węgla jest niezależny od nieuniknionych wahań grubości warstwy materiału palnego, przy czym absolutna wartość tego stosunku zależy w poszczególnych przypadkach od innych warunków pracy, np. od zawartości SO_2 w przerabianym gazie.

Według wynalazku przeprowadza się gaz przez piec warstwowy, nie podgrzewany z zewnątrz i zasilany w zależności od rodzaju generatora węglem, koksem lub innym stałym środkiem redukującym zawierającym węgiel. W piecu tym stosuje się taką grubość warstwy materiału palnego oraz w taki sposób reguluje się szybkość przepływu gazu, aby gaz wychodzący z tej warstwy nie zawierał już praktycznie biorąc więcej SO_2 , temperatura zaś gazu po wyjściu z warstwy materiału palnego nie sięgała $800^{\circ}C$.

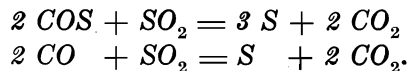
Przy stosowaniu stojącego pieca szybowego gaz można doprowadzać do tego pieca bądź od dołu, bądź również od góry; można piec szybowy ewentualnie ustawić ukośnie lub poziomo.

Dzięki niezmiennemu stosunkowi (na który nie oddziałują praktycznie biorąc nieuniknione wahania grubości warstwy materiału palnego) sumarycznej ilości COS i CO , zawartych w gazie odlotowym przy procesie redukcyjnym, do istniejącego CO_2 według wzoru

$$\frac{COS + CO}{CO_2} = Const$$

jest według wynalazku rzeczą możliwą przemieniać na postać pierwiastkową całkowitą ilość siarki, zawartej w gazie odlotowym, a to przez stałe i równomierne doprowadzanie odpowiedniej ilości SO_2 .

Reakcja przebiega według równań:



Niezbędny do reakcji SO_2 można wprowadzać do gazu odlotowego przy procesie redukcyjnym przed wprowadzaniem tego gazu do komory, przeznaczonej do przeróbki dodatkowej, lub bezpośrednio do tej komory. Można stosować przy tym czysty SO_2 lub także w mieszaninie z innymi gazami, np. w postaci gazów spalinowych.

Jakkolwiek według wyżej opisanego sposobu mogą być przerabiane z dobrym wynikiem również i gazy o małej zawartości SO_2 , np. gazy spalinowe, to jednak na ogół zaleca się stosowanie gazów o większej zawartości SO_2 , otrzymywanych np. przez wzbogacanie według znanych sposobów, lub SO_2 wolny od obcych gazów, który otrzymuje się z gazów wyjściowych, biednych w SO_2 , według sposobów absorpcyjnych, opisanych np. w patencie niemieckim nr 557 723 (polskie patenty nr nr 21715 i 23040) i nr 645879, przy zastosowaniu mieszanin zasad organicznych, np. toluidyny lub ksylidyny, działających z wodą, jak środki absorpcyjne.

Przy stosowaniu mieszanin gazowych, zawierających obok dwutlenku siarki pewną ilość tlenu, np. w postaci powietrza lub powietrza wzbogaconego w tlen, ciepło, wywiązujące się wskutek spalania się tlenu w warstwie węglowej, może wystarczyć do podtrzymywania odpowiedniej temperatury. Przy stosowaniu gazów nie zawierających wystarczającej ilości tlenu, zwłaszcza przy stosowaniu czystego dwutlenku siarki, należy doprowadzać dodatkową ilość ciepła za pośrednictwem gazu. Potrzebne ciepło wprowadza się podgrzewając gaz przed wpuszczaniem go do komory redukcyjnej, np. przez wymianę ciepłą z gazami odlotowymi procesu redukcyjnego, albo też przez dodawanie od-

powiedniej ilości tlenu (np. w postaci powietrza lub powietrza wzbogaconego w tlen) do gazów przed wprowadzaniem ich do pieców redukcyjnych. Można również zastosować jednocześnie dwa wspomniane sposoby. W każdym bądź razie przy stosowaniu sposobu według wynalazku potrzebna jest znacznie mniejsza ilość ciepła, niż przy znanych sposobach, opartych na przeważającym utlenianiu węgla na tlenek węgla.

Przy wykonywaniu wynalazku można postępować w ten sposób, że przez warstwę koksu, węgla lub podobnego materiału o odpowiedniej grubości ułożoną w piecu (warstwa ta jest podgrzana uprzednio np. gorącym powietrzem do temperatury wystarczającej do spowodowania redukcji SO_2) przepuszcza się z taką szybkością mieszaninę gazową zawierającą dwutlenek siarki lub czysty dwutlenek siarki, iż odchodzący gaz nie zawiera więcej SO_2 , przy czym dodatkową ilość ciepła doprowadza się przy pomocy tegoż gazu. W tym przypadku w warstwie materiału palnego wytwarza się strefę spalania, której temperatura wynosi około 1000 — 1200°C, podczas gdy w odchodzącym gazie stosunek $\frac{COS + CO}{CO_2}$ posiada wartość stałą, zależną od warunków pracy. Na wartość tego stosunku nie mają wpływu nieuniknione w czasie pracy okresowe zmiany grubości warstwy węgla, o ile w myśl wynalazku warstwa ta posiada taką grubość, aby temperatura gazu w miejscu jego wyjścia z warstwy węgla pozostawała stale niższa od 800°C. Gorący gaz odlotowy może być przepuszczany przez wymiennik ciepła w celu podgrzewania doprowadzanego gazu zimnego, a następnie (ewentualnie po uprzednim oddzieleniu zawartej w nim już siarki pierwiastkowej) zostaje poddawany dodatkowej przeróbce w obecności katalizatora, jak np. bauksytu, w temperaturach, leżących powyżej temperatury top-

nienia siarki i sięgających aż do około 700°C, przy czym przeróbka ta może odbywać się przy ciągłym doprowadzaniu odpowiedniej ilości SO_2 lub po nim.

Dzięki stale jednakowemu składowi gazu odpada kłopotliwa konieczność powtarzania ciągłego regulowania ilości doprowadzanego SO_2 przy każdej niewielkiej zmianie grubości warstwy węgla lub składu gazu wyjściowego.

W porównaniu ze sposobami, opartymi na przeważającej redukcji istniejącego tlenu aż na dwutlenek węgla, zaletą sposobu według wynalazku jest dogodne i niezawodne prowadzenie procesu, a to dzięki niezmiennemu składowi gazu, wychodzącego z pieca redukcyjnego, nawet przy wahającej się zawartości dwutlenku siarki w gazie wyjściowym.

Dzięki temu odpada konieczność bezustannego regulowania doprowadzanej ilości SO_2 odpowiednio do zmieniającego się składu gazu odlotowego. W porównaniu ze znanymi sposobami, opartymi na redukcji istniejącego tlenu na tlenek węgla, zaletą jest mniejsze zużycie ciepła, mniejsze zużycie węgla redukcyjnego i znaczne zmniejszenie się ilości niepożądanych produktów ubocznych, zawierających siarkę.

W porównaniu ze sposobem przeprowadzania gazu przez warstwę materiału palnego z taką szybkością, aby w gazie pozostał jeszcze SO_2 , sposób według wynalazku posiada tę zaletę, że zmniejsza ilość gazu, przepuszczanego przez generator, a to dzięki doprowadzaniu niezbędnego dwutlenku siarki dopiero za komorą redukcyjną. Z tego samego powodu zmniejsza się ilość pyłu, porywanego przez gaz odlotowy z pieca redukcyjnego i usuwanego z gazu przed dodatkową obróbką. Następnie w porównaniu ze znanymi sposobami, przy których praca odbywa się z nieznaczną grubością warstwy materiału palnego, zaletą sposobu według wynalazku jest to,

że dzięki zwiększeniu grubości tej warstwy materiał ten jest podgrzewany, zanim dostanie się do właściwej strefy spalania. Z tego powodu obniża się temperatura gazu, wychodzącego z (komory) pieca redukcyjnego, dzięki czemu odpada znów konieczność ochładzania tego gazu przed poddawaniem go dodatkowej obróbce w obecności katalizatorów.

Przykład I. Do urządzenia, składającego się z generatora o średnicy w świetle 50 cm z rusztem obrotowym zasilanym koksem, z aparatów szeregowych, połączonych kolejno, z komory katalizacyjnej, wypełnionej prażoną pirytową, zawierającą żelazo, z wymiennika ciepła i ze skraplacza siarki, doprowadza się w dwóch próbach równoległych *a* i *b* 0,72 m³ na minutę (w przeliczeniu na warunki normalne) 100%-owego dwutlenku siarki w stanie gazowym, podgrzanego do około 350 — 400°C przez wymianę ciepłą z gazem odlotowym. Gaz przechodzi w generatorze od dołu ku górze przez rozżarzoną warstwę koksu i jest redukowany w temperaturach, leżących między 900 a 1200°C. Po wyjściu z pieca gaz redukcyjny przechodzi do komory z katalizatorami, w której takie produkty, jak tleno-siarczki węgla

i tlenek węgla, są zamieniane w temperaturze między 600 a 700° na siarkę pierwiastkową w postaci pary i dwutlenku węgla, przy czym zamiana ta następuje dzięki istniejącemu jeszcze (próba *a*) dwutlenkowi siarki lub dzięki dodaniu (próba *b*) tego dwutlenku. Gaz jest ochładzany do 300°C w dołączonym wymienniku ciepła, przy czym ciepło może być wykorzystane do ogrzewania gazu, doprowadzanego do generatora. Gaz, zawierający siarkę, dostaje się po opuszczeniu wymiennika ciepła do skraplacza, w którym siarka zostaje skroplona.

Próba *a*). Grubość warstwy koksu, leżącej nad 20 centymetrową warstwą żużla, wynosi 35 cm. Czas na uzupełnienie generatora 20 kg koksu, jako pokrycie wypalenia się, wynosi 30 minut. Gaz redukcyjny, opuszczający generator z temperaturą 800 — 880°C, zawiera obok dwutlenku węgla, tleno-siarczku węgla i tlenku węgla jeszcze niezredukowany dwutlenek siarki. W następującej tabeli podano skład gazów redukcyjnych po wyjściu z generatora (rubryka „wyjście z generatora”) i po wyjściu z komory redukcyjnej (rubryka „wyjście z katalizatora”), mierzony co pięć minut.

Minuty po zasileniu koksem		CO ₂ %	COS %	CO %	SO ₂ %
5	wyjście z generatora	76,0	15,4	4,4	3,5
	wyjście z katalizatora	88,5	9,9	1,3	0
15	wyjście z generatora	78,6	11,3	2,8	7,1
	wyjście z katalizatora	97,2	1,2	0	0,9
20	wyjście z generatora	78,1	9,3	2,1	10,2
	wyjście z katalizatora	94,4	0,44	0	5,4
25	wyjście z generatora	74,4	8,5	0	15,1
	wyjście z katalizatora	89,5	0,3	0	10,2
5 minut po następnym zasileniu koksem	wyjście z generatora	75,2	13,7	5,4	5,7
	wyjście z katalizatora	89,8	8,7	0,8	0,7

Przy silnych wahaniami, widocznych z powyższej tabeli, składu gazu redukcyjnego, a zwłaszcza przy dodatkowym napełnianiu koksem, nie było możliwe dokładne wyregulowanie ilości dwutlenku siarki, koniecznego do reakcji przemiany w obecności katalizatora. Z tego powodu gaz końcowy zawiera stale jeszcze w zmiennych ilościach szkodliwe związki siarkowe, nie dające się skraplać, w rodzaju tleno-siarczku węgla lub dwutlenku siarki.

Próba *b*). W tych samych pozostałych warunkach grubość warstwy koksu, leżącej nad warstwą żużla, została zwiększona do 50, 90 i 140 cm. Gaz redukcyjny, opuszczający generator w temperaturze

650 — 750°C, jest wolny praktycznie biorąc od dwutlenku siarki oraz posiada zawsze taki sam skład procentowy ($COS + CO$), niezależnie od spalania się i uzupełniania koksem względnie od wahań w grubości warstwy koksu. Przed wejściem do komory katalizacyjnej do gazu redukcyjnego dodawany jest dwutlenek siarki w ilości, wymaganej do reakcji z tleno-siarczkiem węgla i tlenkiem węgla, a mianowicie około 0,01 m³ (w normalnych warunkach) dwutlenku siarki na minutę. Skład gazu przy wyjściu z generatora i wyjściu z komory katalizacyjnej podano w następującej tabeli.

Warstwa koksu cm	CO_2 %	COS %	CO %	SO_2 %	$COS + CO$ %	$\frac{COS + CO}{CO_2}$
50 wyjście z generatora	74,5	19,8	4,9	0,8	24,7	0,33
wyjście z katalizatora	98,4	0,5	0	1,1		
90 wyjście z generatora	75,0	18,1	6,9	0	25,1	0,34
wyjście z katalizatora	97,9	1,3	0	0,8		
140 wyjście z generatora	73,5	18,6	7,1	0,4	25,7	0,35
wyjście z katalizatora	98,9	0,4	0	0,7		

Podczas gdy przy próbie *a*) zawartość nieskrapających się związków siarki wahała się w gazie końcowym od 9,9% objętościowych aż do 0,3% COS i od 0% do 10,2% SO_2 , to przy sposobie według próby *b*) gaz końcowy zawierał tylko bardzo nieznaczne ilości tych związków.

Przykład II. W tych samych pozostałych warunkach, podanych w pierwszym przykładzie przy próbie *b*), przepuszcza się z szybkością 1,4 m³ na minutę (w przeliczeniu na warunki normalne) gaz, zawierający 50% SO_2 i 50% powietrza przy zastosowaniu warstwy koksu o różnych grubościach. Na poziomie powyżej 40 cm warstwy koksu powstaje gaz redukcyjny,

który wykazuje również stałą zawartość ($COS + CO$), niezależnie od dalszego zwiększania grubości warstwy koksu aż do 2 m. Suma ($COS + CO$), istniejących w gazie, wynosi we wszystkich przypadkach 22% objętościowych na około 41% objętościowych CO_2 . Współczynnik $\frac{COS + CO}{CO_2}$ wynosi przeto 0,54 w porównaniu z 0,33 w pierwszym przykładzie przy próbie *b*). Również i w tym przypadku było rzeczą możliwą dzięki wpuszczeniu świeżego SO_2 do katalizatora otrzymywać w procesie ciągłym końcowy gaz, w którym suma ($SO_2 + COS$) nie przekraczała 2% objętościowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania siarki z dwutlenku siarki lub z gazów, zawierających ten dwutlenek, przez redukcję w podwyższonej temperaturze węglem, koksem lub innym stałym materiałem zawierającym węgiel, znamienny tym, że dwutlenek siarki lub gaz, zawierający ten dwutlenek, przeprowadza się z taką szybkością przez warstwę materiału palnego o takiej grubości, umieszczoną w piecu, pracującym jako generator bez podgrzewania z zewnątrz, iż w uchodzącym gazie nie ma praktycznie biorąc już wolnego dwutlenku siarki, a temperatura tego gazu nie osiąga 800°C w miejscu wyjścia tego gazu z warstwy materiału palnego, następnie do gazu uchodzącego doprowadza się w znany sposób pewną ilość dwutlenku siarki, niezbędną do przeprowadzenia siarki, zawartej jeszcze w tym gazie, w postać pierwiastkową przy jednoczesnym utlenianiu istniejącego (CO) na (CO_2), przy

czym uzyskaną w ten sposób mieszaninę gazową poddaje się dodatkowej przeróbce w obecności katalizatorów w temperaturze, leżącej powyżej punktu topnienia siarki, najlepiej około 700°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu wytworzenia dodatkowej ilości ciepła, niezbędnego do przeprowadzania procesu redukcji bez ogrzewania z zewnątrz komory redukcyjnej, ogrzewa się dwutlenek siarki lub gazy zawierające dwutlenek siarki przed wejściem do komory redukcyjnej lub też wprowadza się w mieszaninie z gazem pewną ilość tlenu, np. w postaci powietrza.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że zimny gaz idący do pieca ogrzewa się przez zastosowanie wymiany ciepłej z gorącym gazem odlotowym.

Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft.
Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.