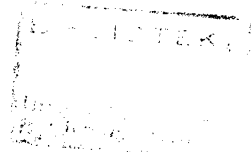


5 maja 1931 r.

C10k 1/20

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 13337.

Kl. 26 d 8.

Compagnie Internationale pour la Fabrication des Essences et Pétroles
(Paryż, Francja).

Sposób i urządzenie do oczyszczania w procesie ciągłym gazów przy odgazowywaniu paliwa węglowego.

Zgłoszono 15 maja 1928 r.

Udzielono 18 marca 1931 r.

Pierwszeństwo: 8 sierpnia 1927 r. (Francja).

Do oczyszczania na gorąco gazów powstających przy pyrogenacji, destylacji lub odgazowywaniu produktów węglowych, celem usunięcia związków siarki, stosowano metale lub ich tlenki pod rozmaitemi postaciami, zdolne do łączenia się z siarką i tworzące siarczki.

Zawarte w gazach związki siarkowe można podzielić na dwie kategorie; do jednej zaliczają się związki siarkowe nieorganiczne, głównie siarkowodor (H_2S), a do drugiej związki siarkowe organiczne, głównie siarczki węgla (CS_2), merkaptany (C_2H_5SH i t. d.) i tiofeny (C_4H_4S , i t. d.).

Siarkowodor (H_2S) można usunąć za pomocą metali lub tlenków metali takich

jak nikiel lub tlenki niklu. Powstają wówczas siarczki niklu i uwalnia się wodór tworzący wodę. Wytworzone siarczki niklu łatwo można rozłożyć i otrzymać zpowrotem tlenki niklu.

Organiczne zaś związki siarki można rozłożyć niektórymi metalami lub ich tlenkami. Część uwolnionej siarki łączy się z temi metalami, druga część wydziela się jako siarkowodor, który można usunąć w sposób podany powyżej.

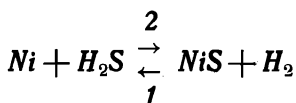
W patencie Nr 8165 opisano sposób i urządzenie do usuwania siarki drogą przemiany w węglowodory lekkie gazu, powstałego z paliwa lub z ciężkiego węglowodoru. Sposób polega na przeprowadze-

niu gazu przez trzy aparaty kolejno oczyszczające, z których pierwszy ma za zadanie zatrzymać prawie całkowicie siarkowodór, drugi — uwalnia i częściowo zatrzymuje siarkę zawartą w związkach organicznych siarkowych, trzeci — zatrzymuje siarkowodór, który może się wytworzyć w drugim aparacie.

Regeneracja środków oczyszczających w urządzeniach przemysłowych powinna się odbywać periodycznie w odstępach od jednej do kilku godzin, co zmienia się w zależności od produktu wyjściowego.

Stwierdzono, że przy użyciu środków oczyszczających, których regeneracja jest łatwa lub szybka, zapomocą prądów powietrza lub tlenu, ciągłych lub okresowych, prądów gazów redukujących, pozostają w gazach w temperaturze w której zachodzi proces ślady siarkowodoru.

Zjawisko to wywołane jest reakcją:



która przechodzi w kierunku strzałki 1 w temperaturze około 225° przy użyciu niklu. Szybkość jednak reakcji jest tak mała i słaba, że praktycznie nie można wykryć H_2S , którego objętość wynosi około 1/10.000 objętości gazów, wychodzących z przyrządu oczyszczającego (płóczki).

W instalacjach przemysłowych według wynalazku niniejszego można uzyskać praktycznie biorąc całkowite usunięcie siarki, nawet jej śladów pod postacią siarkowodoru wychodzącego z baterji aparatów oczyszczających, napełnionych czynnikiem metalicznym, łatwym do regeneracji.

Według wynalazku niniejszego równoległe baterje aparatów oczyszczających o zmiennych okresach działania, trwających od jednej do sześciu godzin, które kolejno naprzemian oczyszczają lub regenerują się, połączone są z dodatkową parą aparatu

ów bezpieczeństwa o bardzo małej objętości, umieszczonych u wylotu aparatu czyszczącego. Każdy z aparatów bezpieczeństwa zawiera metaliczny środek czyszczący, np. miedź w stanie rozdrobnionym, umieszczoną na podstawie porcelanowej lub z innego materiału (głina wypalona, pumeks i t. d.), której siarczan jest stały w temperaturze reakcji (około 250°). Każdy z aparatów kolejno w okresach od jednego do trzech tygodni włącza się do instalacji, podczas gdy aparat z nim połączony wyłącza się z obwodu dla opróżnienia i ponownego napełnienia lub wreszcie regeneracji w inny sposób.

Jak widać bieg fabrykacji jest ciągły ze zmianami okresowymi z reguły kilkugodzinnymi przy włączaniu w obwód i regeneracji różnych równoległych baterji oczyszczających, oraz przy włączaniu w obwód lub wyłączaniu w okresach znacznie dłuższych dwóch małych aparatów bezpieczeństwa, zawierających metaliczny środek oczyszczający, którego siarczany w temperaturze reakcji są stałe, przyczem aparaty bezpieczeństwa nie są zawarte w obwodzie regeneracji. Te aparaty bezpieczeństwa mogą być wspólne dla całego zespołu równoległych baterji oczyszczających.

Na załączonym rysunku przedstawiony jest jako przykład schemat instalacji do oczyszczania gazów lub par, wydzielających się przy destylacji takich produktów wyjściowych jak lignit, torfy lub smoły.

Wynalazek stosuje się w połączeniu z przedmiotem patentu francuskiego Nr 632379 z dn. 23 lipca 1926 r. na „Sposób działania na związek metaliczny organiczny lub inny lub na gaz zapomocą środka gazowego, wchodzącego z nim w reakcję” oraz z przedmiotem patentu francuskiego Nr 639774 z dn. 3 lutego 1927 r. na „Sposób i urządzenie do regeneracji tlenków metali, użytych do odsiarczania gazów i par”. Gazy i pary, pochodzące z pyroge-

nacji, destylacji lub odgazowywania produktów węglowych, po usunięciu niektórych produktów, wrzających np. powyżej 400°C, przeprowadzone zostają przez zaopatrzone w zawory a^1, a^2, a^3, a^4 odgałęzienia A^1, A^2, A^3, A^4 rury A do równoległych aparatów oczyszczających B^1, B^2, B^3, B^4 , rozmieszczonych w ten sposób, że odbywają się w nich naprzemian okresy czynnego działania i regeneracji. Długość trwania okresów czynnego działania, w zależności od produktów wyjściowych, waha się od jednej do sześciu godzin.

Aparaty oczyszczające B^1 i B^2 są np. w okresie czynnego działania, podczas gdy aparaty B^3 i B^4 regenerują się celem usunięcia siarki i jej odzyskania.

W myśl wynalazku niniejszego gazy i pary oczyszczone, przed wejściem do aparatów, gdzie wzbogacają się w obecności katalizatorów, muszą być oczyszczone ze śladów kwasu siarkowodorowego, zawartego w nich wskutek przejścia przez aparaty bezpieczeństwa o małej objętości E^1 i E^2 , zawierające np. miedź pod postacią metalu lub tlenku silnie rozdrobnionego, umieszczoną na podstawie porcelanowej lub innej (z gliny palonej, pumeksu, masy porowatej) i tworzącą z siarką siarczan stały w temperaturze reakcji.

Ponieważ ilości H_2S , przechodzącego przez przewody wylotowe C^1, C^2, C^3, C^4 i przewód zbiorczy C do aparatów bezpieczeństwa są bardzo małe, jeden tylko aparat bezpieczeństwa E^1 będzie wystarczający dla całej baterji B^1, B^2, B^3, B^4 , a okresy kolejne czynnego działania aparatów E^1 i E^2 mogą się wahać dlatego w granicach od jednego do sześciu tygodni w zależności od produktów wyjściowych.

Działanie instalacji, przedstawionej jako przykład w połączeniu ze sposobami podanymi w wyżej wspomnianych patentach, jest następujące:

Aparaty oczyszczające B^1 i B^2 , napętnione tlenkiem niklu lub tlenkiem innego

odpowiedniego metalu, są np. w okresie czynnego działania, podczas gdy aparaty B^3 i B^4 są w okresie regeneracji. Zawory a^1, a^2, c^1, c^2 są otwarte, a zawory a^3, a^4, c^3, c^4 — zamknięte. Jeśli np. aparat bezpieczeństwa E^1 jest również czynny, zawory d^1, e^1 są otwarte, a d^2 i e^2 zamknięte, gdyż aparat bezpieczeństwa E^2 może być w tym czasie opróżniony, a następnie ponownie załadowany.

Zgodnie z wyżej przytoczonym wynalazkiem, który jest przedmiotem patentu francuskiego Nr 639774 z 3 lutego 1927 r., każdy z aparatów oczyszczających B^1, B^2, B^3, B^4 przy wlocie, oprócz rury wlotowej A^1 dla gazów lub par, przeznaczonych do oczyszczenia, zaopatrzonej w zawór a^1 , posiada rury wylotowe I^1, J^1 , z których każda zaopatrzona jest w zawory ($i^1, j^1...$) i łączy się z przewodami zbiorczymi I, J , połączonymi ze zbiornikiem K do strącania siarki. Rury te służą do usuwania produktów regeneracji. Regeneracja dokonywa się w sposób opisany poniżej, przez przepuszczanie powietrza lub związku utleniającego, wychodzącego z rury (G) i wchodzącego przez rurę (G^1), umieszczoną przy wlocie aparatu oczyszczającego. Przed i po tem postępowaniu przepuszcza się gazy redukcyjne (wodór lub gaz wodny na przykład), uchodzące z rury H i wchodzące przez odpowiednią rurę z zaworem f^1 , po ewentualnem uprzedniem przejściu przez filtr F^1 .

W czasie działania aparatów oczyszczających zawory $i^1, i^2, j^1, j^2, f^1, f^2, g^1, g^2$ wszystkich rur, oprócz wlotowych A^1, A^2 i wylotowych C^1, C^2 są zamknięte.

Podczas czynnego działania aparatów oczyszczających B^1, B^2 (od jednej do kilku godzin) można przystąpić do regeneracji w aparatach oczyszczających B^3 i B^4 czynników złożonych z tlenków metalicznych. Regeneracji można dokonać w trzech okresach.

Okres pierwszy. Gdy zawory a^3, a^4 ,

c^3 , c^4 są zamknięte, otwiera się najpierw zawory i^3 , f^3 , h^3 i i^4 , f^4 , h^4 .

W ten sposób przez zawory h^3 i h^4 i rurę H gaz redukujący o temperaturze od 3 do 400°C przechodzi przy wylocie aparatów oczyszczających B^3 , B^4 to znaczy w strefie, gdzie zawartość siarki jest najmniejsza.

W rurach f^3 , f^4 można ustalić filtry cząstkowe F^3 , F^4 , to znaczy naczynia ogrzane, zawierające rozdrobniony metal, np. nikiel, umieszczony na podstawie porcelanowej lub innej, dzięki któremu wodór gazu redukującego przechodzi ze stanu cząstkowego w stan „in statu nascendi” i zapoczątkowuje reakcję.

Gaz redukujący ogrzany lub nie wchodzi do strefy, gdzie masa czyszcząca zawiera już mało siarki, lecz jeszcze znaczną ilość tlenków, redukuje siarczki i tlenki w postaci metalu oraz wytwarza siarkowodór i parę wodną, które wydzielają się z rur otwartych I^3 , I^4 i przechodzą przez zbiornik I do naczynia K , napełnionego wodą.

To przejście gazu ma na celu nie tylko wywiązanie wolnego metalu, lecz również, ze względu na drugi okres regeneracji, wytworzenie H_2S , który, działając podczas drugiego okresu na SO_2 , da wolną siarkę.

Okres drugi. Zamyka się zawory h^3 , f^3 , i^3 , h^4 , f^4 , i^4 a otwiera g^3 , g^4 , j^3 , j^4 . Przez rury G^3 i G^4 przepuszcza się ciepłe powietrze lub tlen. Metal zawarty w strefie wyjściowej utlenia się i rozżarza do białości. W aparatach oczyszczających B^3 i B^4 wytwarzają się lokalne strefy o wyższej temperaturze wskutek wywiązującego się ciepła w reakcji utleniania metalu. Dzięki temu ciepłu zostaje zapoczątkowane utlenianie siarczków, zawartych w pozostałych częściach aparatów B^3 i B^4 .

Kwas siarkowy i para wodna, wywiązujące się przytem, przechodzą przez rury J^3 , J^4 i zbiornik J do naczynia K . Po skończonej reakcji zamyka się zawory g^3 , g^4 , f^3 , f^4 .

Stwierdzono, że wskutek działania powietrza i tlenu podczas regeneracji wytwarzają się oczyszczające tlenki metaliczne i zasadowe siarczany (np. NiO , $NiSO_4$). Przy użyciu aparatu oczyszczającego umieszczone w nim siarczany zasadowe zostałyby zredukowane przez gaz, przeznaczony do oczyszczenia, z wydzieleniem SO_2 . Kwas siarkowy zostałby zatrzymany na katalizatorach, gdzie w obecności niklu uległby następnie redukcji, wywiązując przytem H_2S , który zatrułby katalizator.

Należy więc stanowczo usunąć owe siarczany przed rozpoczęciem pracy. Jest to właśnie celem trzeciego okresu.

Okres trzeci. Gaz redukujący przechodzi przez zawory f^3 i f^4 , które mogą zawierać lub też nie zawierać, jak już powyżej wspomniano, filtrów F^3 i F^4 .

Tworzący się gaz siarkowy przechodzi do rury J przez otwarte zawory j^3 i j^4 , zawory bowiem g^3 i g^4 są zamknięte.

Podczas regeneracji zawartości aparatów oczyszczających B^3 i B^4 , czynniki oczyszczające wskutek wykonywania swej pracy w aparatach B^1 i B^2 uległy zsiarkowaniu. Ślady H_2S zawarte w gazach zostają usunięte przez metal aparatu bezpieczeństwa E^1 . Następnie, przedstawiając odpowiednio zawory, można włączyć w obwód oczyszczający aparaty B^3 , B^4 i przystąpić do regeneracji w aparatach B^1 , B^2 .

Podczas gdy dokonywują się te przemiany w okresach kilkudniowych w zależności od produktów wyjściowych, wyłączanie z obwodu aparatu bezpieczeństwa E^1 i włączanie w obwód aparatu E^2 odbywa się w rozmaitych okresach od jednego do kilku tygodni.

Na wywiązujący się w aparatach bezpieczeństwa o bardzo małej pojemności siarczek miedzi lub inny można działać w rozmaity znany sposób, celem regeneracji czystego metalu.

Rozumie się samo przez się, że aparaty bezpieczeństwa o bardzo małej objętości

oraz o znacznie dłuższych niż w zwykłych aparatach oczyszczających okresach włączania i wyłączania z obwodu mogą być używane w połączeniu z innymi aparatami oczyszczającymi niż te, które podano w powyżej wspomnianych patentach. Aparaty oczyszczające B^1, B^2, B^3, B^4 mogą zamiast jednego naczynia, jak w przykładzie przedstawionym, zawierać trzy naczynia połączone zgodnie z polskim patentem Nr 8165. Naczynie pierwsze zatrzymuje siarkę nieorganiczną, następne — siarkę organiczną, a trzecie — siarkę z H_2S który powstał przy tworzeniu się siarki organicznej. W związku z tem rury ($I^1, J^1, I^2, J^2, I^3, J^3...$) muszą znajdować się przy naczyniu pierwszym (wejściowym), a rury ($F^1, G^1, F^2, G^2...$) przy naczyniu ostatnim (wyjściowym).

Oczyszczające aparaty bezpieczeństwa mogą być tak umieszczone, że w razie demontażu lub zmiany ich ustawienia mogą być natychmiast opróżnione i znów naładowane lub też w ten sposób, aby można było natychmiast przeprowadzić utworzenie siarczku miedzi w celu regeneracji metalu.

Zamiast dwóch oddzielnych zbiorników J i I można w powyżej opisanej instalacji zastosować jeden, dna zaś aparatów oczyszczających zaopatrzyć w jedną rurę wlotową dla H_2S i SO_2 .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania w procesie ciągłym gazów przy odgazowywaniu paliwa węglowego z zastosowaniem zwyczajnego oczyszczania zapomocą środków oczyszczających, np. podtlenków niklu, zdolnych do tworzenia takich siarczanów, iż regenerację powyższych podtlenków przeprowadzić można szybko znanym sposobem w jednej z dwóch baterij aparatów, włączanych i wyłączanych z obwodu w dość krótkich okresach (od jednej do kilku

godzin), znamieny tem, że połączony jest z dodatkowem oczyszczaniem gazów ze śladów porwanej siarki zapomocą środków oczyszczających, takich jak np. miedź, której siarczany są stałe w temperaturze pracy, umieszczonych za aparatami oczyszczającymi w równoległych aparatach bezpieczeństwa, o bardzo małej objętości, kolejno włączanych w obwód i wyłączanych w znacznie dłuższych okresach czasu (od jednego do kilku tygodni).

2. Urządzenie do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że oprócz aparatów bezpieczeństwa (E^1, E^2) o bardzo małej objętości, zaopatrzonych w zawory (d^1, e^1, d^2, e^2) i umieszczonych równolegle w rozgałęzieniach przewodu (C, D) z gazami oczyszczanymi, posiada szereg aparatów oczyszczających (B^1, B^2, B^3, B^4), umieszczonych równolegle na odgałęzieniach rury wlotowej (A), z których każdy zaopatrzony jest oprócz rur wylotowych dla gazów oczyszczonych (C^1, C^2, C^3, C^4) w dwa przewody z zaworami, z których jeden służy dla dopływu gazu redukującego po uprzednim przejściu przez filtr (F^1, F^2, F^3, F^4), drugi (G^1, G^2, G^3, G^4) dla powietrza lub tlenu, a także w przewody (A^1, A^2, A^3, A^4) dla gazów i par przeznaczonych do oczyszczenia, w przewody (I^1, I^2, I^3, I^4) dla usuwania kwasu siarkowodorowego i pary wodnej, utworzonych podczas redukcji w metalicznym stanie masy środka oczyszczającego lekko zsiarkowanego, oraz kwasu siarkowego, otrzymanego przez działanie powietrza lub tlenu na masę bardziej zsiarkowaną, przy czem H_2S i SO_2 kolejno usuwane zbierają się we wspólnym zbiorniku z wodą (K).

Compagnie Internationale
pour la Fabrication des
Essences et Pétroles.
Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

