

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55989

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 k, 1/02

Zgłoszono: 05.XI.1964 (P 106 165)

Pierwszeństwo: 27.II.1964 Szwajcaria

MKP C 01 c 1/02

Opublikowano: 30.VIII.1968

UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Wilhelm Deiters

Właściciel patentu: INVENTA A.G. für Forschung und Patentverwertung, Zurych (Szwajcaria)

Sposób termicznego rozkładu siarczanu amonowego do amoniaku i tlenków siarki

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób trójstopniowego termicznego rozkładu siarczanu amonowego do amoniaku i tlenków siarki.

Siarczan amonowy, który poddaje się rozkładowi termicznemu sposobem według wynalazku otrzymuje się z gazów zawierających amoniak, a zwłaszcza z gazu koksowniczego, z którego wykrapla się wodę amoniakalną, a resztę amoniaku wymywa się z gazu kwasem siarkowym, przy czym tworzy się siarczan amonowy, który następnie rozkłada się termicznie.

Znane są sposoby usuwania amoniaku z gazów zawierających amoniak drogą przemysłu ich kwasem siarkowym, prowadzące do uzyskiwania krystalicznego siarczanu amonowego. W pewnych warunkach wysoki koszt kwasu siarkowego oraz trudność zbytu siarczanu amonowego wymagają rozkładania uzyskanego siarczanu amonowego. Rozkład siarczanu amonowego można prowadzić do uzyskania oddzielnie kwasu siarkowego przeznaczonego do dalszego przemysłu gazów oraz amoniaku, zwłaszcza w najkorzystniejszej postaci handlowej to jest amoniaku skroplonego.

Można również poprzestawać na rozkładzie siarczanu do wodorosiarczanu z wydzieleniem połowy amoniaku, a do przemysłu gazu stosować roztwór wodny wodorosiarczanu. Stosowanie wolnego kwasu siarkowego pozwala na lepsze oczyszczenie gazu. Dlatego słuszniejsze jest całkowite rozkłada-

2

nie siarczanu amonowego do kwasu i amoniaku, jednakże dokonywanie tego w znany sposób wymaga najpierw wydzielania i suszenia krystalicznego siarczanu amonowego, który następnie poddaje się rozkładowi termicznemu. Manipulacje z ciałem stałym utrudniają lub wręcz uniemożliwiają ukształtowanie całości procesu złożonego z przemysłu gazu i rozkładu siarczanu jako procesu ciągłego.

Do przeprowadzenia całkowitego rozkładu siarczanu amonowego proponowano stosowanie tlenków metali takich jak żelazo, cynk itp. Działaniem tlenków na siarczan amonowy uwalnia się amoniak i powstają siarczany tych metali, które następnie poddane rozkładowi termicznemu przechodzą w tlenki. I ten sposób również wymaga przenoszenia stałych siarczanów lub tlenków, bądź poddawania poszczególnych reaktorów znacznym zmianom temperatury w krótkich okresach czasu.

Ostatnio zaproponowano do przeprowadzenia całkowitego rozkładu siarczanu amonowego stosowanie znanej od dawna reakcji między wodorosiarczanem amonowym a siarczanami metali alkalicznych. Utworzony przy tym wodorosiarczan metalu alkalicznego poddaje się rozkładowi poprzez piro-siarczan z wydzieleniem wody i tlenków siarki, przy czym pozostaje siarczan metalu alkalicznego w stanie stałym, który zwraca się do dalszego zastosowania. Również i tego sposobu pracy nie udało się dotychczas ukształtować w postaci pro-

cesu ciągłego całkowicie zautomatyzowanego ze względu na konieczność przenoszenia ciała stałego.

Stwierdzono, że przemywanie kwasem siarkowym łącznie z całkowitym rozkładem siarczanu amonowego można prowadzić w sposób ciągły przez takie dobranie warunków, aby całość procesów rozkładczych łącznie z przenoszeniem substancji reagujących zachodziła w ciekłych stopach sali.

Sposób według wynalazku w ogólnych zarysach przedstawia się następująco.

Trójstopniowy termiczny rozkład siarczanu amonowego (otrzymanego przez wymycie amoniaku z gazu za pomocą kwasu siarkowego) do amoniaku i tlenków siarki prowadzi się najpierw przez rozkład siarczanu amonowego w temperaturze 300—320°C z wydzieleniem połowy amoniaku, następnie przez reakcję uzyskanego w pierwszym stopniu wodorosiarczanu amonowego z siarczanem metalu alkalicznego w temperaturze 390—420°C przy czym wydziela się reszta amoniaku i powstaje wodorosiarczan metalu alkalicznego, który w trzecim stopniu rozkłada się na tlenki siarki i siarczan metalu alkalicznego. Drugi i trzeci stopień obiegu przyspiesza się katalitycznie w ten sposób, że na początku drugiego stopnia, do wodorosiarczanu amonowego wprowadzanego z pierwszego stopnia obiegu, dodaje się eutektycznego stopu siarczanów potasowego, sodowego i kobaltowego, a uzyskany ciekły stop, po całkowitym odpędzeniu amoniaku, ogrzewa się w trzecim stopniu w temperaturze około 800°C w celu wydzielenia gazowych związków tlenków siarki. W prowadzonym procesie ciekłe stopy znajdują się w ciągłym przepływie w sprzężonych ze sobą stopniach obiegu.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony na załączonym schematycznym rysunku. Roztwór siarczanu amonowego, otrzymany przez wymycie amoniaku z gazu za pomocą kwasu siarkowego zateża się w wyparce 1a i następnie wprowadza do pierwszego stopnia procesu przewodem 30a do urządzenia 1b, w którym znajduje się obiegowy stopniony wodorosiarczan amonowy. W urządzeniu tym, w pierwszym stopniu obiegu odpędza się resztę wody w temperaturze 200—230°C, po czym odwodnioną sól przesyła się przewodem 3 do reaktora I, w którym, w drugim stopniu tego obiegu przeprowadza się rozkład siarczanu amonowego na amoniak i wodorosiarczan amonowy w temperaturze około 300—320°C. Część otrzymanego w reaktorze I stopu, stanowiącego prawie czysty wodorosiarczan, kieruje się z powrotem do pierwszego stopnia obiegu przewodem 5, zaś uzyskiwany przy tym suchy amoniak odprowadza się przewodem 4. Nawet gdyby w reaktorze I rozkład siarczanu do wodorosiarczanu nie zaszedł całkowicie, nie jest to szkodliwe, gdyż sól ta znajduje się w ciągłym obiegu. Jeżeliby w pierwszym stopniu tego obiegu na skutek wahań temperatury uchodziła z parą wodną również pewna ilość amoniaku, można ten amoniak związać na jonie, odyskując siarczan amonowy przez regenerację jonitu kwasem siarkowym.

Z pierwszego stopnia procesu odprowadza się ciągle do drugiego stopnia procesu wodorosiarczan

w ilości równoważnej do siarczanu amonowego wprowadzanego do pierwszego stopnia. Wodorosiarczan amonowy odprowadza się z reaktora I przewodem 6 do reaktora IIa, w którym miesza się go ze stopem składającym się głównie z siarczanów potasowca i kobaltowego doprowadzonych do reaktora przewodem 13. Skład tej mieszaniny jest tak dobrany, aby była płynną w utrzymywanych warunkach danych temperaturowych. Siarczan kobaltowy w stężeniu wynoszącym około 50% mieszaniny, działa nie tylko jako topnik, lecz również jako katalizator i może być w tej funkcji częściowo lub całkowicie zastąpiony przez siarczany innych metali jak żelazo, nikiel, wanad, tytan, glin, magnez itp. Jako składnik stanowiący siarczan potasowca może służyć siarczan potasowy lub sodowy lub ich dowolna mieszanina z tym, że składnik ten winien znajdować się w ilości co najmniej równoważnej do siarczanu amonowego, który ma być rozkładany.

W reaktorze IIa w którym rozpoczyna się drugi stopień procesu utrzymuje się temperaturę poniżej 500° ciepłem zawartym w stopie soli. Jeżeli ilość tego ciepła nie wystarcza, stosuje się dodatkowe doprowadzenie ciepła. Jeżeli pojemność cieplna stopu siarczanów jest zbyt wielka i mogłaby spowodować zbyt wysoką temperaturę początkową w drugim stopniu procesu, temperaturę reguluje się przez dozowanie gorącego stopu siarczanów do chłodniejszego stopu wodorosiarczanu amonowego tak, aby zapewnić stopniowy wzrost temperatury, podczas reakcji prowadzącej do wydzielenia amoniaku, jednakże bez wydzielania tlenków siarki.

Odszczepieniu amoniaku sprzyja jak wiadomo, stosowanie obniżonego ciśnienia lub przeprowadzanie przez mieszaninę reakcyjną gazu lub pary, przy czym korzystne jest odpowiednie podgrzewanie nośnego gazu. Ważne jest zachowanie dostatecznej różnicy między warunkami prowadzącymi do usuwania amoniaku a warunkami prowadzącymi do wydzielania tlenków siarki, na przykład przez przepuszczanie mieszaniny gazu obojętnej i pary wodnej przez reaktory IIa i IIb, przy czym w reaktorze IIa można stosować ciśnienie atmosferyczne, zaś w reaktorze IIb ciśnienie obniżone. Gaz nośny lub parę wodną po oddzieleniu produktów rozpadu można zawracać do obiegu przy minimalnych stratach ciepła.

Stop soli uwolniony w reaktorach IIa i IIb od amoniaku, w którym oprócz obiegowych siarczanów znajduje się mieszanina wodorosiarczanu oraz pirosiarczanu potasowca, prowadzi się przewodem 11 do naczynia rozkładczego III, w którym drogą pośrednią na przykład przez promieniowanie lub bezpośrednio przez spalanie podgrzanego gazu opałowego podwyższa się temperaturę stopu do około 500—800°. Następuje wówczas rozkład wodorosiarczanu i pirosiarczanu potasowca z wydzielaniem tlenków siarki odprowadzanych przewodem 12, przy czym tworzy się siarczan potasowca. Po reakcyjny stop siarczanów zawraca się jak już wspomniano przewodem 13 do reaktora IIa.

Rozkład wodorosiarczanu potasowca z wydzielaniem kwasu można prowadzić w różny sposób. W zależności od tego jaki produkt chce się otrzymać,

(kwas siarkowy, SO_3 , czy olej), można rozkładać go na sucho lub w obecności gazów spalinowych zawierających parę wodną. W pierwszym przypadku należy stosować ogrzewanie na przykład za pomocą elektrycznych grzejników promiennikowych. W drugim przypadku można umieszczać palnik wewnątrz przestrzeni reakcyjnej. Reaktor wykonany jest z tworzywa odpornego na korozję. Może on stanowić jedną komorę lub szereg komór reakcyjnych z wypełnieniem ceramicznym, bądź zawierających substancje katalityczne jak kwarc, krzemionka aktywna, węgiel aktywny, subtelnie rozdzielone metale szlachetne, tlenki metali itp. Rozpad termiczny przeprowadza się korzystnie przez ogrzewanie stopu soli w postaci cienkiej warstwy lub w postaci subtelnie rozdrobnionej.

W miarę postępującego rozkładu coraz trudniejsze jest prowadzenie dalszego rozkładu i z tego względu korzystne jest aby spływający stop osiągał coraz wyższą temperaturę. Wówczas pierwsze ilości wydzielanego kwasu uzyskuje się przy niższej temperaturze, a dalsze przy wyższej. Ponieważ skład wydzielanych kwaśnych gazów zależy od temperatury rozkładu, celowy jest frakcjonowany odbiór tych gazów w celu poddawania poszczególnych frakcji odmiennej i najwłaściwszej przeróbce. Jeżeliby podczas rozkładu następowało osadzanie się siarczanu metalu alkalicznego w reaktorze, siarczan ten można usunąć z reaktora przez rozpuszczenie go w jednym ze stopów obiegowych i zawrócić do obiegu.

Według jednej z odmian sposobu według wynalazku stosuje się zespół reaktorów wzorowany na zespole nagrzewnic Cowpera złożonym na przykład z trzech reaktorów działających na przemian, wyłożonych tworzywem odpornym na korozję. Przebieg pracy jest następujący. Gdy w wygrzanym pierwszym reaktorze następuje rozkład spływającego stopu zawierającego wodorosiarczan i pirosiarczan potasowca z wydzielaniem tlenków siarki i tworzeniem stałego siarczanu w temperaturze około $800-500^\circ$, w reaktorze drugim rozpuszcza się wydzielony siarczan świeżym stopem wodorosiarczanu amonowego z wydzielaniem amoniaku i tworzeniem wodorosiarczanu oraz pirosiarczanu potasowca w temperaturze około $450-390^\circ$.

W tym samym czasie trzeci reaktor przez bezpośrednie spalanie gazu zostaje wygrzany do temperatury około 850° . W tym cyklu wodorosiarczan amonowy przepływa przez drugi reaktor i wchodzi do pierwszego reaktora w postaci stopu wodorosiarczanu i pirosiarczanu potasowca. Następnie funkcje reaktorów zostają zmienione, wygrzany reaktor trzeci przejmuje funkcje pierwszego reaktora, reaktor pierwszy pełni funkcję reaktora drugiego, a reaktor drugi poddaje się wygrzewaniu.

Gazy poreakcyjne porywają ze stopów składniki parujące lub sublimujące. Gazy te można oczyścić przemywając je jednym ze stopów obiegowych. Można zastosować zeknięcie ściekającego, doprowadzanego do reakcji stopu w przeciwnym kierunku, z gazem poreakcyjnym, przez co następuje oczyszczenie tego gazu. W specjalnych przypadkach mo-

żna gazy poreakcyjne przemywać za pomocą stężonego kwasu siarkowego lub oleum.

Zawarty w kwaśnym gazie poreakcyjnym dwutlenek siarki po zaabsorbowaniu trójtlenku w kwasie siarkowym dotlenia się w znany sposób na katalizatorze na przykład na pięciotlenku wanaadu. W pewnych granicach można ustalić stosunek dwutlenku do trójtlenku stosując podczas rozkładu atmosferę redukującą lub utleniającą. Przy pracy w atmosferze zawierającej parę wodną można z gazu poreakcyjnego wydzielać kwas siarkowy w stanie ciekłym. Można również nieochłodzoną kwaśną mieszaninę gazową wykorzystywać bezpośrednio. W tym celu wprowadza się ją za pośrednictwem mieszalnika na przykład dyszowego 25 do strumienia gazu oczyszczonego, po uprzednim wykropleniu z tego gazu wody amoniakalnej.

Po upływie czasu wystarczającego do całkowitego przereagowania reszty amoniaku z parami kwasu w nadmiarze, mieszaninę gazową zobojętnia się w wieży 28 zraszanej wykroploną uprzednio z tego gazu wodą amoniakalną doprowadzaną przewodem 26 z wykraplacza 21. Gaz oczyszczony opuszcza urządzenie przewodem 29, zaś roztwór siarczanu amonowego z wieży 28 przewodem 30 kieruje się do wyparki 1a, z której po zagęszczeniu odprowadza się go przewodem 30a do pierwszego stopnia procesu.

W celu skraplania suchego amoniaku należy część amoniaku pochodzącą z dalszego rozkładu (na przykład amoniak płynący przewodem 8), uwolnić od wody pochodzącej częściowo z rozkładu wodorosiarczanu metalu alkalicznego, a częściowo z gazu służącego do ułatwiania odszczepiania amoniaku. W tym celu mokry gaz traktuje się strumieniem wodorosiarczanu amonowego odprowadzanego z reaktora I odgałęziowym przewodem 5b. Amoniak zostaje w większości pochłonięty w temperaturze między $150-200^\circ$ w wieży do przemylwania 5c w przeciwnym kierunku. Większość pary wodnej uchodzi z pozostałymi gazami przewodem 8a i może być po odpowiednim podgrzaniu ponownie wprowadzona do reaktora IIa jako gaz nośny. W ten sposób nie marnuje się resztek amoniaku, które nie zostały pochłonięte w wieży 5c. Odgałęziony strumień wodorosiarczanu amonowego zawraca się poprzez przewód 5d do pierwszego stopnia procesu, w którym to stopniu otrzymuje się suchy amoniak w ilości zwiększonej o ilość amoniaku poddanego suszeniu. Amoniak odprowadza się przewodem 4. Całość uzyskanego amoniaku nadaje się do skraplania w celu zbytu.

Ciepło potrzebne dla całego procesu otrzymuje się głównie z zespołu 9 palników gazowych lub olejowych, z którego spaliny przepływają przewodami 2, 2a, 2b, 2c, 2d, kolejno przez elementy urządzenia w kierunku przeciwnym do głównego kierunku przepływu masy stopów, wobec czego zawarte w nich ciepło jest dobrze wykorzystane. W celu osiągnięcia szczytowych temperatur, zwłaszcza w reaktorze III, stosuje się w miarę potrzeby dodatkowy palnik.

Temperaturę potrzebną do rozkładu obniża się przez zastosowanie katalizatorów, które stanowią siarczany bądź tlenki różnych metali na przykład

żelaza, kobaltu, niklu, molibdenu, wolframu, wadu, tantalu, tytanu, glinu, magnezu lub substancje o czynnej powierzchni jak ziemia okrzemkowa, kwarc, węgiel aktywny, a także metale szlachetne w stanie rozdrobnienia. Również korzystnie na obniżenie niezbędnej temperatury rozkładu wpływa stosowanie próżni lub gazów nośnych.

Ze względu na szczególnie silnie korodujące właściwości stosowanych stopów, celowe jest unikanie pomp zwykłych i należy posługiwać się gazami lub parami do przenoszenia cieczy w układach znanych pod nazwą pompy mamutowej.

Poniżej podano przykład trójstopniowego termicznego rozkładu siarczanu amonowego, otrzymywanego z gazu koksowniczego.

Przykład. 12,125 Nm³ gazu koksowniczego zawierającego około 10 g/Nm³ amoniaku oczyszczono wstępnie znanym sposobem i doprowadzono przewodem 20 do wykrapacza 21 gdzie z gazu wykrapiano wodę amoniakalną uwalniając go w ten sposób od części amoniaku. Woda amoniakalna odprowadzana przewodem 26 zawierała 73 g amoniaku. Gaz zawierający jeszcze około 4 g/Nm³ amoniaku odprowadzano do mieszalnika 25, gdzie mieszano go z kwaśnymi oparami z rozkładu siarczanu amonowego doprowadzanymi przewodem 24 z urządzeniem 23, w którym dwutlenek siarki zawarty w gazie poreakcyjnym został w znany sposób przeprowadzony w trójtlenek przez katalityczne uflanie.

Po okresie czasu wystarczającym do całkowitego zubożenia amoniaku zawartego w gazie, kwaśną mieszaninę gazową przemyto w wieży 28 wykroplinami doprowadzanymi z wykrapacza 21 przewodem 26 zawierającymi amoniak. Ciecz przemylającą utrzymywano w obiegu w ilości potrzebnej do intensywnego przemylania i usunięcia zarówno kwaśnych jak i zasadowych składników mieszaniny gazowej, która po przemyciu zawierała 2 g amoniaku na 100 Nm³. W cieczy z przemylania uzyskiwano 470 kg siarczanu amonowego na godzinę. Ciecz tę podgrzewano w wyparce 1a do stężenia bliskiego nasyceniu tj. do około 45–48%, a następnie wprowadzano przewodem 30a za pomocą dyszy do obiegu stopionego wodorosiarczanu amonowego w ilości około 5.000 kg/h.

Temperatura i zawartość cieplna stopu powodowały całkowite odparowanie reszty wody. Ponadto do odparowacza doprowadzano dodatkowo ciepło aby utrzymać temperaturę 200–230°. Siarczan amonowy rozpuszczony w stopie wodorosiarczanu odprowadzano przewodem 3 do pierwszego reaktora rozkładowego I, w którym przez bezpośrednie ogrzewanie osiągnęto temperaturę około 300–320°. Temperatura ta wystarcza do odszczepienia pierwszej połowy amoniaku w ilości 54,9 kg/h. Do tej ilości nie jest wliczona część amoniaku doprowadzanego dodatkowo w celu osuszenia go. Po opuszczeniu tego reaktora część stopu wodorosiarczanu amonowego z małą zawartością nierozłożonego siarczanu amonowego zwracano przewodem 5 do wyparki 1b.

Z zamkniętego obiegu wodorosiarczanu odprowadzano przewodem 6 w sposób ciągły miesza-

nę około 377 kg/h wodorosiarczanu amonowego i około 38 kg/h nierozłożonego siarczanu amonowego do dalszego rozkładu w drugim obiegu. Do pierwszego reaktora IIa tego zamkniętego obiegu doprowadzano również przewodem 13 stop ściekający z reaktora III o wysokiej temperaturze. Stop ten stanowił mieszaninę 830 kg siarczanu potasowego, 184 kg siarczanu sodowego i 342 siarczanu kobaltowego. W temperaturze 390–420° następowała reakcja wodorosiarczanu amonowego z siarczanem potasowym prowadząca do uzyskania stopu wodorosiarczanu potasowego z uwolnieniem pozostałej części amoniaku. W celu zachowania łagodniejszych warunków reakcję tę lub co najmniej ostatnią jej fazę przeprowadzono pod próżnią w reaktorze IIb.

Podczas odpędzania 63,7 kf/h amoniaku przewodami 4b i 8, siarczan potasowy przechodzi przy wzrastającej temperaturze stopniowo w wodorosiarczan i piro-siarczan potasowy z wydzielaniem wody.

Z reaktora IIb przepływał przewodem 11 do ostatniego reaktora stop zawierający oprócz mieszaniny piro-siarczanu i wodorosiarczanu potasowego (910 kg w przeliczeniu na piro-siarczan) siarczan sodowy i kobaltowy. W celu osiągnięcia rozpadu z wydzielaniem kwasu, temperaturę podwyższano w dalszym ciągu do powyżej 700°. Szczytowa temperatura rozkładu która może przekraczać 800° osiągnęto przez bezpośrednie spalanie gazu opałowego doprowadzanego przewodem 2e, przy czym zarówno gaz jak i powietrze mogą być podgrzewane ciepłem odpadowym, a spaliny mogą być wprost wdmuchiwane do stopu lub prowadzone wzdłuż spływającej warstewki stopu.

Ilość spalin zawierających parę wodną wpływa na ustalenie stężenia otrzymywanego kwasu siarkowego. Stop odpływający przewodem 13 składa się głównie z siarczanów potasowego, sodowego i kobaltowego. Stop ten doprowadzano bezpośrednio do reaktora IIb uzyskując tym samym obieg zamknięty. Gorące kwaśne gazy odprowadzane przewodem 12 przy frakcjonowanym odbiorze częściowo dotleniano katalitycznie w urządzeniu 23, a następnie stosowano wprost do oczyszczania gazu koksowniczego.

Amoniak z pierwszego stopnia odprowadzany przewodem 4a jest suchy i może być bezpośrednio wykrapiany. Natomiast amoniak uzyskany w dalszym ciągu rozkładu odprowadzany przewodem 8 musi być uwolniony od wody. W tym celu część wodorosiarczanu amonowego odprowadzanego z reaktora I odgałęzionym przewodem 5b kierowano do wieży do przemylania 5c, przez którą przeprowadzano wilgotny amoniak. Związany przy tym amoniak odzyskiwano ponownie w stanie suchym w pierwszym stopniu rozkładu I. Nie zaabsorbowany amoniak, który ewentualnie uchodzi ze szczytu tej wieży z gazami obojętnymi i parą, można było zawrócić do obiegu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób trójstopniowego termicznego rozkładu siarczanu amonowego do amoniaku i tlenków siarki, najpierw przez rozkład siarczanu amonowego w temperaturze 300–320°C z wydzielaniem poło-

10

5

