

Warszawa, 18 grudnia 1933 r.

C10k 1/34

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18988.

Kl. 26 d, 8/04.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób oczyszczania gazów.

Zgłoszono 10 stycznia 1931 r.

Udzielono 21 września 1933 r.

Znane jest, iż siarkowodór zawarty w gazach, otrzymanych np. przy destylacji, wylewaniu, krakowaniu, w gazach generatorowych i tak dalej, można przeprowadzić zapomocą katalizatorów w dwutlenek siarki, który łącznie z zawartym w gazach amonjakiem wydziela się w postaci siarczynu lub dwusiarczynu amonu. Przy dotychczasowych sposobach odbywa się katalityczna przemiana siarkowodoru w taki sposób, iż część siarkowodoru pozostaje w gazach, które wskutek tego wymagają dalszego oczyszczania. Okazało się nadszodziejanie, iż siarkowodór pozostały w gazie nie jest wynikiem niezupełnej przemiany, lecz powstaje z utworzonego już w obecności katalizatora dwutlenku siarki, zre-

dukowanego przez składniki redukujące gazu zpowrotem na siarkowodór. Szczegółowe badania powyższego zjawiska wykazały, iż redukcja utworzonego dwutlenku siarki do siarkowodoru następuje wskutek lokalnego przegrzewania w przestrzeni reakcyjnej oraz stykania się gorącego gazu, zawierającego dwutlenek siarki, z metalowymi ścianami rur oraz innych części urządzenia, zwłaszcza podczas przepływu gazów do wymiennicza ciepła oraz w samym wymienniczu ciepła.

Stwierdzono, iż można powyższych niedogodności, które są przyczyną redukcji dwutlenku siarki z utworzeniem siarkowodoru, uniknąć, jeśli się zastosuje katalizatory o znacznym rozrzedzeniu albo stosuje

się je w cienkich warstwach, ewentualnie chłodzonych, lub też jeśli katalizatory umieści się w wąskich, łatwo dostępnych chłodzeniu naczyniach reakcyjnych tak, iż przytem nastąpi ilościowa przemiana siarkowodoru.

Jako katalizatory służą przedewszystkiem metale grupy żelaza, miedź, cynk, kadm lub ich związki albo stopy osobno albo zmieszane ze sobą, albo z małemi dodatkami aktywującemi jak ołów, bizmut, potasowce, metale ziem alkalicznych, chrom lub glin, które umieszcza się w stanie rozrzedzonym na nośnikach jak pumeks, koks, glinka, porcelana i podobne materiały, przyczem stężenie czynnej substancji katalitycznej, przy założeniu równomiernego rozdzielania katalizatorów, winno wynosić 0,1 — 2,0 kg metalu na 100 litrów masy nośnikowej. Naogół należy stosować do przemiany siarkowodoru tem niższe stężenie czynnej substancji katalitycznej, im bogatsza jest w wodór mieszanina gazowa.

Lokalnego przegrzania katalizatora można uniknąć również w ten sposób, iż stosuje się go w cienkich warstwach, umieszczonych w pewnych odstępach, albo umieszcza się go na przykład w rurach, które z zewnątrz chłodzi się np. podgrzewanym gazem. Ciepło wydzielane podczas reakcji odprowadza się w ten sposób szybko, tak iż szkodliwe dla reakcji przegrzanie katalizatorów nie może nastąpić nawet przy zastosowaniu katalizatorów o większem stężeniu. Oczywiście, iż przytoczone sposoby postępowania można celowo połączyć ze sobą.

Powrotnego powstawania siarkowodoru z dwutlenku siarki, wskutek stykania się gazu z częściami aparatury ogrzanemi powyżej 300°C, można uniknąć w ten sposób, iż powyższe części wykonywa się zamiast z materiałów przyspieszających reakcję jak żelazo, miedź i podobne metale, z materiałów ceramicznych, pocynkowanego żelaza,

glinu, stopów glinu, stopów żelaza z chromem i tak dalej, albo też powleka się części aparatury przytoczonymi materiałami. Zwłaszcza korzystne okazało się możliwie szybkie chłodzenie gazów, opuszczających przestrzeń reakcyjną, poniżej temperatury reakcji, co można osiągnąć przez oddzielne doprowadzanie gorących gazów reakcyjnych do wymiennicza ciepła w dwu lub większej liczbie miejsc, lub też przez dodatek gazu chłodzącego. Powrotne tworzenie się siarkowodoru z utworzonego dwutlenku siarki można ponadto zmniejszyć w ten sposób, iż przed reakcją dodaje się do gazu tlenu lub powietrza w nadmiarze w odniesieniu do utlenianego siarkowodoru. Nadmiar winien być nieznaczny, najlepiej 0,1% — 0,5%; można go również dodać dopiero po reakcji.

Jeśli gazy zawierają obok siarkowodoru również związki cyjanowe, np. gazy powstające przy destylacji węgla lub przy wytlenianiu i tak dalej, można związki cyjanowe przy pomocy przytoczonych katalizatorów rozszczepić hydrolitycznie, przyczem powstają amonjak i tlenek węgla, względnie dwutlenek węgla. Wskutek małego stężenia czynnej substancji katalitycznej, musi się znajdować w gazie większa ilość pary wodnej, niż przy zastosowaniu katalizatorów o większem stężeniu. Gaz powinien zawierać tyle pary wodnej, aby punkt rosy gazu leżał między 25 — 50°C. Przez odpowiednie ochłodzenie gazu albo przez dodatek pary lub wody do gazu można zawartość pary wodnej utrzymać na żądanym poziomie. Możliwie duża ilość pary wodnej jest korzystna przy rozszczepianiu związków cyjanowych, jednakowoż przeszkadza ona przy wydzielaniu dwutlenku siarki z gazu, wydzielanego zwykle w postaci siarczynu amonu względnie tiosiarczynu amonu.

Przy zastosowaniu opisanych rozrzedzonych mas katalitycznych do utleniania siarkowodoru w gazach, otrzymanych przy de-

stylacji lub wytlenu i tak dalej, zawierających stale mniej lub więcej zanieczyszczeń, jak np. smołę, mogą katalizatory, wskutek osadzania się na ich powierzchniach sadzy, paku, koksu i tak dalej, łatwo stracić aktywność. Zwłaszcza korzystne przy niniejszym postępowaniu okazało się usunięcie z gazu zanieczyszczeń smolistych przed reakcją. Celem uniknięcia specjalnych aparatów do tego celu, któreby proces podrażały, można smołę usunąć sposobem obecnie stosowanym, mianowicie w płótcze benzolowej. W tym celu trzeba gaz oczyścić poprzednio z amonjaku, co najlepiej możnaby uskutecznić przez wypłókanie gazu wodą i odpędzenie amonjaku z wody. Wypłókanie amonjaku wodą jest jednak tak drogie, iż praktycznie nie wchodzi zupełnie w rachubę.

Przytoczone trudności można w granicach niniejszego postępowania ominąć w ten sposób, iż amonjak usuwa się w pierw z gazu zapomocą słabo kwaśnego ługu siarczynowo-dwusiarczynowego, który następnie regeneruje się dwutlenkiem siarki, powstającym podczas reakcji. Gaz pozbawiony amonjaku prowadzi się do płótczek benzolowych, przyczem usuwa się także w znacznym stopniu smołę z gazu. Utlenianie siarkowodoru odbywa się w myśl wynalazku wystarczającą do tego celu ilością tlen. Utworzony dwutlenek siarki pochłania się z gazu zapomocą zraszania gazu ługiem siarczynowym, odpływającym z płótki amonjakalnej, przyczem ług siarczynowy przechodzi zpowrotem w ług siarczynowo-dwusiarczynowy, który powraca do wstępnej płótki do pochłaniania amonjaku. Ług siarczyny i dwusiarczyny amonu, powstający przy adsorbcji dwutlenku siarki, można użyć przed jego powrotem do płótki amonjakalnej do absorbji siarkowodoru z pewnej części strumienia gazowego albo z dowolnej innej mieszaniny gazowej, przyczem zawartość dwusiarczyny w ługu spada odpowiednio do pobranej ilości siarko-

wodoru, a powstający przytem słabo kwaśny ług siarczyny doprowadza się do wstępnej płótki amonjakalnej. W ten sposób możliwe jest uwolnienie gazu ze szkodliwych zanieczyszczeń smolistych przed utlenieniem siarkowodoru, przy celowym wyzyskaniu otrzymanych ługów, dzięki czemu osiąga się tę wielką korzyść, że katalizatory zachowują aktywność przez długi czas. Dalsza zaleta niniejszego sposobu polega na tem, iż w pierw usuwa się i uzyskuje z gazu jego cenne składniki jak amonjak i benzol; dzięki czemu można poddać reakcji taką ilość gazu pozbawionego smoły, aby powstał dwutlenek siarki w ilości potrzebnej do wytworzenia ługu. Nadmiar gazu można odgałęzić i doprowadzić do dowolnych celów, np. do opalania pieców lub kotłów albo do specjalnych urządzeń usuwających siarkę, np. zapomocą już opisanych ługów siarczynowych i dwusiarczynowych, przyczem nie powstają straty amonjaku ani benzolu.

Dalsza korzyść niniejszego postępowania polega na tem, że można zastosować urządzenia dziś powszechnie używane do odzyskiwania produktów ubocznych w koksowniach i gazowniach, dzięki temu, iż aparaty chłonne, używane do odzyskania siarczanu amonu, służą po zasileniu słabo kwaśnym ługiem siarczyny i dwusiarczyny również do pochłaniania amonjaku, poczem gaz znanym sposobem poddaje się działaniu płótczek benzolowych, tak iż nie potrzeba zmieniać dotychczas używanych urządzeń.

Przykład I. Gaz koksowniczy, zawierający w 1 m³ 8 g amonjaku, 10 g siarkowodoru, 1,2 g cyjanu i 24,0 g benzolu ochładza się do 40°C, przyczem otrzymuje się smołę i wodę pogazową. W gazie pozostaje 5,5 g amonjaku, 9,0 g siarkowodoru, 1,1 g cyjanu i 24 g benzolu, przyczem punkt rosy dla wody wynosi około 40°C. Gaz ogrzewa się w wymienniaczu ciepła do temperatury 340°C gorącym gazem, płynącym od katali-

lizatora, poczem dodaje się 9 — 10% objętościowych powietrza. Temperatura gazu spada wskutek dodatku powietrza do 300 — 310°C i gaz o tej temperaturze wchodzi do przestrzeni reakcyjnej. Katalizator składa się z mieszaniny złożonej z 0,5 kg niklu i 0,05 kg ołowiu na 100 litrów pumeksu, a wytwarza się go w ten sposób, iż pumeks nasycy się odpowiednią ilością wodnych roztworów azotanów, następnie suszy się go, a wkońcu rozkłada azotany przez podgrzanie.

Siarkowódor zawarty w gazie zamienia się przy przejściu ponad katalizatorem na dwutlenek siarki, przyczem temperatura wzrasta do 450°C. Równocześnie cyjan rozszczepia się, tworząc amonjak i tlenek, względnie dwutlenek węgla, tak iż ilość amonjaku po przejściu przez katalizator wzrasta o 0,5 — 0,6 g na 1 m³ gazu. Celem uniknięcia powrotnego tworzenia się siarkowodoru z dwutlenku siarki, utworzonego ponad katalizatorem, pokrywa się przestrzeń reakcyjną, przewody gazowe do wymiennicza ciepła oraz wymiennicz ciepła materiałem ogniotrwałym wolnym od żelaza. Rury w wymienniczu ciepła wykonane są w dolnej części z rur pocynkowanych, podczas gdy w części górnej chłodniejszej używa się zwykle rury żelazne. Gaz opuszcza wymiennicz ciepła przy temperaturze 120°C, przepływa rurami izolowanymi i wchodzi gorący do płóczki zraszanej ługiem siarczynu i dwusiarczynu amonu. Amonjak i dwutlenek siarki zostają przytem całkowicie pochłonięte z gazu; równocześnie chłodzi się gaz do 25°C, przyczem ciepło przechodzi do ługów płóczających. Ługi chłodzi się zpowrotem tak, iż odpada wszelkie specjalne chłodzenie gazu. Ługi podgęszcza się do ciężaru właściwego 1,2 — 1,3 i odciąga do przeróbki. Można również przez doprowadzenie amonjaku, uzyskanego przez odpędzenie z wody pogazowej, do ługu siarczynu i dwusiarczynu amonu wydzielać stały siarczyn amonu,

który można uzyskać przez odessanie lub odwirowanie.

Przykład II. Gaz uzyskany przy destylacji węgla o składzie przytoczonym w przykładzie I pozbawia się po ochłodzeniu amonjaku zapomocą działania słabo kwaśnego ługu siarczynu i dwusiarczynu amonu. Ług siarczynu i dwusiarczynu amonu regeneruje się każdorazowo dwutlenkiem siarki, otrzymywanym przy następnej reakcji tak, iż ten sam ług używa się na zmianę raz do płóczki amonjakalnej, a drugi raz do pochłaniania dwutlenku siarki. Po absorbcji amonjaku usuwa się z gazu benzol w płóczce benzolowej, a następnie podgrzewa się go w wymienniczu ciepła ewentualnie po dodaniu pary wodnej w takiej ilości aby punkt rosy wynosił 35°C. Katalizator składa się z mieszaniny 0,5 kg żelaza, 0,5 kg kobaltu i 0,2 kg bizmutu, rozmieszczonych na 100 kg koksu. Metale powyższe dodano w postaci wodnego roztworu azotanów, następnie odparowywano. Katalizator umieszcza się w kilku rurach, tworzących wiązkę rur o wspólnym dnie. Gaz podgrzany w wymienniczu ogrzewa się przy przepływie po zewnętrznej stronie rur do temperatury reakcji, przyczem katalizator jednocześnie się ochładza. Do gazu podgrzanego do 360°C dodaje się 9 — 10% powietrza, wskutek czego obniża się temperatura do 330°C. Celem utrzymania gazu na poziomie temperatury reakcyjnej 300—310°C, dodaje się oprócz powietrza równocześnie 5 — 10% zimnego gazu, co umożliwia łatwe uregulowanie temperatury reakcji. Następnie wchodzi gaz do katalizatora, przyczem następuje całkowita przemiana siarkowodoru i cyjanu. Dzięki temu, iż temperatura w cienkich rurach nie przekracza wskutek ochładzania się 400°C, nie następuje wsteczne tworzenie się siarkowodoru nawet przy użyciu rur żelaznych. Można dla większej pewności również i tu zastosować rury pocynkowane i tak dalej. Gaz, opuszczający katalizator przy tempe-

raturze 350°C i zawierający 17,0 g dwutlenku siarki, 0,0 g siarkowodoru, 0,2% objętościowych tlenu, 0,6 g amonjaku, 0,0 g cyjanu, chłodzi się w wymienniaczu ciepła do 100°C . Z taką temperaturą wchodzi gaz do płóczki, gdzie zrasza się go ługiem siarczyny amonu obojętnym lub słabo amonjakalnym, płynącym z płóczki amonjakalnej. Ług absorbuje dwutlenek siarki przy tworzeniu siarczyny i dwusiarczyny amonu, a następnie powraca do absorpcji amonjaku.

Przykład III. Gaz podlegający oczyszczeniu pozbawia się smoły, amonjaku i benzolu, jak podano w przykładzie II. Po płóczce benzolowej dzieli się strumień gazu na dwie części w stosunku 1 : 4, z których większą część poddaje się utlenianiu w sposób przytoczony w przykładzie I lub II, przyczem powstający dwutlenek siarki usuwa się z gazu przy wytworzeniu ługu siarczyny i dwusiarczyny amonu. Tym ługiem siarczyny i dwusiarczyny amonu zrasza się pozostałą mniejszą część gazu, przyczem usuwa się z gazu siarkowodor, a siarczyn i dwusiarczyn amonu przemienia się w tiosiarczan. Ług tiosiarczanowy, zawierający mało siarczyny i dwusiarczyny, służy do absorpcji amonjaku z gazu surowego i powraca do wypłókiwania dwutlenku siarki, a następnie wraca do nowego procesu kołowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania gazów, zwłaszcza gazów otrzymywanych przy destylacji, krakowaniu i wytlewaniu węgla, oraz gazów generatorowych, pozbawionych ewentualnie smoły, łatwo wrzających węglowodorów i amonjaku, od związków siarki oraz związków cyjanowych przez katalityczne utlenianie związków siarki na dwutlenek siarki oraz równoczesne hydrolytyczne rozszczepianie ewentualnie znajdujących się w gazie związków cyjanowych na

amonjak, dwutlenek węgla i tlenek węgla, przez przepuszczanie ponad katalizatorami mieszaniny gazowej, ogrzanej w wymienniaczu ciepła do temperatury reakcji i zadanie nadmiarem (najlepiej małym) tlenu, względnie powietrza, w temperaturze $250 - 550^{\circ}\text{C}$ z otrzymywaniem wytworzonego przytem dwutlenku siarki w postaci siarczyny, względnie dwusiarczyny albo tiosiarczanu amonu w stanie stałym lub rozpuszczonym, znamienny tem, że, celem uniknięcia powrotnej redukcji tworzącego się przy reakcji dwutlenku siarki do siarkowodoru, stosuje się katalizatory o znacznym rozrzedzeniu albo rozmieszczone w cienkich warstwach lub w wąskich łatwo dających się chłodzić naczyniach reakcyjnych, przyczem części aparatury, wystawione w temperaturach ponad 300°C na działanie gazów zawierających dwutlenek siarki, powleka się materiałami ceramicznymi lub wykonywa się je z pocynkowanego żelaza, glinu, stopów glinu, stopów żelaza i chromu i podobnych materiałów, które powstrzymują powrotne tworzenie się siarkowodoru z dwutlenku siarki.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako katalizatory stosuje się metale grupy żelaza, miedź, cynk, kadm lub związki albo stopy powyższych metali osobno lub zmieszane ze sobą ewentualnie razem z małymi dodatkami środków aktywujących jak ołów, bizmut, potasowce, metale ziem alkalicznych, chrom albo glin, w rozrzedzonym stanie na nośnikach takich jak pumeks, koks, glinka, porcelana, przyczem, przy równomiernym rozdzieleniu katalizatorów w masie nośnikowej, powinno znajdować się na 100 litrów tej masy 0,1—2,0 kg czynnej substancji katalitycznej.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że, celem całkowitego rozszczepienia hydrolytycznego związków cyjanowych, utrzymuje się punkt rosy gazu między $25 - 50^{\circ}\text{C}$.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-

mienny tem, że gaz płynący od katalizatora, oziębiony w wymienniaczu ciepła do 100°C, prowadzi się w stanie gorącym do płóczki, w której dwutlenek siarki i amonjak absorbuje ług przepompowany, przy czem gaz równocześnie się ochładza, poczem ciepło pobrane przez ług odprowadza się przez ochłodzenie ługu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że amonjak usuwa się z gazu przed utlenianiem siarkowodoru przez absorbcję lekko kwaśnemi ługami siarczynu i dwusiarczynu amonu względnie siarczynu, dwusiarczynu i tiosiarczanu amonu, otrzymanych przy wypłókiwaniu dwutlenku siarki, następnie gaz odsmola się w zupełności w płóczkach benzolowych i utlenia znajdujący się w nim siarkowodór, a powstający przytem dwutlenek siarki absor-

buje się ługiem siarczynu i tiosiarczanu, odpływającym z płóczki amonjakalnej.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że strumień gazu po przejściu przez płóczki amonjakalne i benzolowe rozgałęzia się na dwie części, przy czem jedną część traktuje się w dalszym ciągu katalitycznie, podczas gdy drugą część odprowadza się do dowolnych celów, jak również w celu usuwania z niego siarkowodoru przez zraszanie ługiem siarczynu i dwusiarczynu amonu, uzyskanym z pierwszej części strumienia gazowego.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.