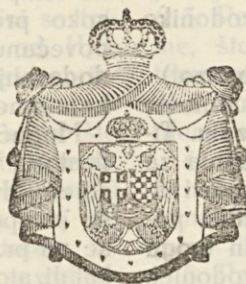


KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (4)

Izdan 1. Juna 1929.

PATENTNI SPIS BR. 5994

Friedrich Siemens A. G., Berlin.

Postupak za čišćenje gasnih smeša i za dobijanje sporednih produkata.

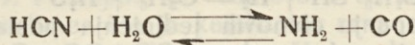
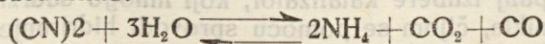
Prijava od 18. avgusta 1927.

Važi od 1. juna 1928.

Traženo pravo prvenstva od 19. avgusta 1926. (Austrija).

Po pronalasku se gasne smeše, koje sa-
drže sumpor vodonike, naročito gasovi do-
biveni iz goriva (gasovi za koksovanje, ge-
neratorski gasovi) sprovode pri takvoj tem-
peraturi preko takvog katalizatora, da se
sumpor vodonik preobraća u sumpor okside.
Kao katalizatori mogu se uzeti ili sa-
mo metali, koji se jedine sa sumporom, ili
u smeši istih ili u smeši sa drugim me-
talima ili metaloidima ili se na mesto sme-
ša uzima jedinjenja metala, koja se jedi-
ne sa sumporom, sa drugim metalima ili
metaloidima. Metali, koji se jedine sa
sumporom jesu: Ni, Fe, Co, Cu, Pb,
Ag, Mn, koji se sa drugim metalima ili
metalnim solima i metaloidima kao C, B,
Si, Ti i t. d. mogu uzeti kao jedinjenja
ili kao smeše. Isto tako mogu se ovi
metali, koji se jedine sa sumporom taložiti
na masu nosioca, koja se isto tako sastoji
iz jedinjenja ili smeše metala, koji se ne
jedine sa sumporom, ili metaloida.

Posloji čitav niz gasnih smeša za čišće-
nje, koji pored sumpor vodonika imaju i
cianova jedinjenja. U ovom slučaju postup-
ak se izvodi na taj način, što se gasna
smeša pri takvoj temperaturi sprovodi pre-
ko takvog katalizatora, da se pored preo-
braćanja sumpor-vodonika u sumpor-okside
istovremeno cepaju cianova jedinjenja obra-
zujući amonijak. Proces se vrši po ovim
obrascima:



Ova reakcija naročito je povoljna za gas-
ne smeše, koje imaju suvišnog sumpor-vod-
onika. Cepanjem ciana povećava se sadr-
žina amonijaka i time se povećava srazme-
ra NH_3 prema H_2S , smanjuje se dakle su-
višak od H_2S ili se potpuno izjednačuje.

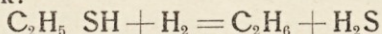
Glavno preimućstvo ovog postupka leži
u tome, što se pomenute reakcije izvode
jednim procesom, tako, da otpada ranije
potrebno deljenje procesa u apsorpcioni i
oksidacioni, i time se može uštedeti u tro-
škovima i vremenu. Isto tako je pogodno,
da pritisak potreban za reakciju, leži vrlo
nisko.

Osim ciana može gasna smeša sadržati
i nezasićene ugljovodonike. To je slučaj
naročito kod gasova za gorenje. Ako je sa
čišćenjem ovih gasova spojeno dobijanje
benzola, onda su se do sada sa zasićenim
benzol-ugljovodonicima istovremeno ispirali
i nezasićeni benzol-ugljovodonici, koji su
se za čišćenje benzola morali odstraniti
koncentrisanom sumpornom kiselinom. Pri
ovom procesu gubi se 10% benzol-ugljo-
vodonika. Stoga je u nekim slučajevima
zgodno, da se dobiju i nezasićeni ugljovo-
donici i to u takvom obliku, koji omogu-
ćava njihovu dalju primenu. Ovo se po
pronalasku postiže time, što se benzol ne
otklanja pre čišćenja gasne smeše. Šta vi-
še ostavlja se u gasnoj smeši i bira katali-

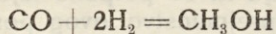
lizator i reakciona temperatura tako, da se pored obrazovanja soli i cepanja cianovih jedinjenja nezasićeni ugljovodonici hidriranjem prevode u zasićene ugljovodonike na pr.

$C_6H_{10} + H_2 = C_6H_{12}$ (heksahidro-benzol)
Tako dobiven C_6H_{12} ne pokazuje smolaste osobine i stoga može ostati u benzolu. Time se povećava iskorišćavanje benzola za veličinu dobivenog heksahidro-benzola i istovremeno se uštedi sumporna kiselina potrebna za čišćenje. Na isti se način mogu hidrirati i drugi nezasićeni ugljovodonici, koji se nalaze u smeši (na pr. etilen, propilen ili tome sl.)

Vrlo često dolaze neprijatni primesci organskih sumpornih jedinjenja, čije ekonomsko uklanjanje nije bilo do sada moguće iz gasova ako se istovremeno nije radilo na benzolu. Uklanjanje ovih organskih sumpornih jedinjenja može se lako i jeftino sprovesti, ako se po pronalasku izabere katalizator i reakciona temperatura tako, da se pored preobraćanja sumpor-vodonika i ciana istovremeno hidriraju i organska sumporna jedinjenja, tako da na pr. iz etilmerkaptana pored etana postaje sumpor-vodonik:



Pri cepanju cianovih jedinjenja postaju, kao što je već navedeno, CO i CO₂. Osim toga ova oba jedinjenja nalaze se u dovoljnoj meri u gasu. Ako se odgovarajuće reguliše temperatura procesa za dobijanje soli, onda se mogu CO i CO₂ redukovati u istom procesu i to najbolje u metil-alkohol:



Tako dobiveni metil-alkohol može se zajedno sa benzolom ispirati u ispiračima za benzol pomoću običnog ulja za ispiranje. Po potrebi se može ispred benzolskog ispirača namestiti jedan ispirač, koji se prska vodom i na ovaj način dobiti metil-alkohol odvojeno od benzola.

Upotrebljeni katalizator sadrži po pronalasku bar jedan metal, koji se jedini sa sumporom. Takvi su metali na pr. Fe, Ni, Co, Mn, Cu, Zn, Pb, Bi, Sb i t. d. Na mesto metala mogu se uzeti i njihovi oksidi ili soli pojedinačno ili u smeši.

Za tehničku izvodljivost postupka mero-davna je visina temperature i za katalizu potrebna koncentracija kiseonika. Oboje zavisi od izbora katalizatora. Ako se uzme katalizator, koji pretpostavlja visoku temperaturu reakcije, ili katalizator, za čiju je primenu potrebna velika sadržina kiseonika, onda se može reakciona temperatura, pre svega i zbog nepovoljne podele toplote u kontaktnoj masi i lokalnog pregrevanja, koje usled toga nastaje, tako povećati, da se

proces vrši u obrnutom pravcu, dakle SO₂ ponovo se pretvara u H₂S. Visoka reakciona temperatura pretpostavlja osim toga visoko pregrevanje gasa i usled toga daje povećanu potrošnju toplote, dok povećano dodavanje vazduha radi povećanja kiseonika u smeši daje pogoršanje kvaliteta gasa.

Mogućnost, da se poboljša dejstvo katalizatora, sastoji se u tome, što se uzima smeša dvaju ili više metala, koji se jedine sa sumporom. Smeša iz Ni i Fe pokazala se na pr. vrlo pogodna. Dok se navedenim katalizatorom snižava reakciona temperatura, može se smanjiti koncentracija kiseonika, potrebna za reakciju, ako se katalizatoru dodaje Cu, Bi, Pb, Sb. Dalja mogućnost poboljšanja leži u tome, što se jako povećava gasom dodirnutu površina katalizatora. U toj svrsi se meša sa jednim nosiocem u fino razdeljenom stanju i smeša se pali. Ako se kao nosioc uzme materijal postojan na toploti, na pr. šamot, onda se sačuva nosioc pri gorenju. Ako se katalizator meša sa polukoksom, ugljenom ili tome sl., i zatim pali masa, onda se uklanja nosioc pri gorenju, i postaje vrlo porozan metalni sunder sa velikom površinom. Navedenim sredstvom može se se znatno smanjiti reakciona temperatura. Ogledi su pokazali, da reakciona temperatura pri upotrebi limonitne gvozdene rude, koja normalno iznosi preko 400°, mogla bi se povećanjem površine, koju dodiruje gas, smanjiti na 360° i dodavanjem Cu i Ni inače pod istim uslovima rada na 320°. Osim toga uspeo se da se potrebna koncentracija kiseonika od prilike 3,5% smanji, od prilike na 2%.

Metali, koji se jedine sa sumporom, nazvani kontaktni material, i njihovi oksidi ili soli mogu se upotrebiti za sve navedene reakcije, ali su ogledi pokazali, da pojedini od njih ili izvesne smeše istih imaju za pojedine pomenute reakcije naročito povoljna specifična dejstva. Tako je nađeno, da je naročito snažno hidriranje nezasićenih ugljovodonika, ako se upotrebi katalizator, koji sadrži Ni kao glavni sastojak. Specifično povoljno dejstvo pojedinih kontaktnih stupnjeva može se na taj način iskoristiti, da je kontaktna masa podeljena u pojedine stupnjeve, povezanih jedan iza drugog, koje po redu dodiruje gas u istom procesu. Tako na pr. može biti pogodno, da se najpre rasporedi katalizator iz Fe, Ni i Cu, koji naročito povoljno dejstvuje na tok oksidacije od H₂S u SO₂ i SO₃, da se tom katalizatoru podredi katalizator, koji najviše sadrži gvožđa, što ubrzava hidrolizu cianovih jedinjenja i kao poslednji stupanj izabere katalizator, koji mnogo sadrži nikla, čijom se pomoću sprovodi hidriranje

nezasićenih ugljovodonika i organskih sumpornih jedinjenja. Takvo vezivanje može i stoga biti od koristi, jer na pojedine kontaktne mase, jače napadaju pojedini sastojci smeše, na pr. Ni napadan je od H_2S . Kod navedenog vezivanja katalizatora, jedan iza drugog preveden je već sumpor-vodonik u sumpor-dioksid, pre nego što gasna struja dođe u dodir sa katalizatorom, koji sadrži nikal. Trovanje (intoksikacija) sa sumpor-vodonikom ne utiče na ovaj način na aktivnost niklenog katalizatora.

Za neke reakcije pretpostavlja se prisutnost kiseonika. Pri podeli kontaktnih masa u pojedine grupe ne mora se kiseonik sprovesti kroz aparat, već se može uvesti u gasnu smešu tek pre onog mesta, na kome se vrši oksidisanje sumpor-vodonika u sumpor-dioksid.

Ako se pomenute reakcije mogu sve izvesti na istoj temperaturi i istom pritisku, onda se može katalitično dejstvo kod pojedinih reakcija povoljnije razvijati na drugim temperaturama i pritiscima. Pri podeli katalizatora može se obratiti pažnja na to, da se uslovi radi pojedinih stupnjeva t. j. njegov pritisak i njegove temperature, odgovarajuće regulišu, na pr. time, što se gas između dva stupnja rashladi ili zagreje. Isto se tako može menjati pritisak gasa između pojedinih stupnjeva.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za čišćenje gasnih smeša, naročito gasova za gorenje, i za dobijanje sporednih produkata, naznačen time, što se gasna smeša sprovodi pri takvoj temperaturi preko takvog katalizatora, da se sumpor-vodonik preobraća u sumpor-oksidi.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se gasna čmeša u takvoj temperaturi sprovodi preko takvog katalizatora, da

se pored preobraćanja sumpor-vodonika u sumpor-oksidi istovremeno cepaju cianova jedinjenja obrazujući amonijak.

3. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kataliza izvodi na tako malim temperaturama, da se hidriraju i nezasićeni ugljovodonici i organska sumporna jedinjenja dodavajući po potrebi vodonik.

4. Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se kataliza izvodi na takvim temperaturama, da se i oksidi ugljenika potpuno ili delimično redukuju.

5. Postupak po zahtevu 1 do 4, naznačen time, što katalizator sadrži metal, koji se jedini sa sumporom, na pr. gvožđe, nikal, kobalt i t. d. ili njihov oksid ili so.

6. Postupak po zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se katalizator sastoji iz jedne legure više metala, koji se jedine sa sumporom.

7. Postupak po zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se katalizator sastoji iz smeša oksida ili soli više metala, koji se jedine sa sumporom.

8. Postupak 1—7, naznačen time, što se katalizator meša sa jednim nosiocem u fino razdeljenom stanju i smeša bar pre upotrebe usija.

9. Postupak po zahtevu 1 do 8, naznačen time, što je katalizator raspoređen na nosiocu sa velikom površinom, koja dodiruje gas.

10. Postupak po zahtevu 9, naznačen time, što je katalizator izmešan sa nosiocem u fino razdeljenom stanju i smeša zapaljena.

11. Postupak po zahtevu 1 do 10, naznačen time, što je katalizator podeljen u jedan za drugim vezanim stupnjevima naročito specifičnog dejstva i što se delovi rada (pritisak, temperatura ili tome sl.) tako biraju, da se u svakom stupnju naročito povoljno vrši jedan od katalitičnih po-deonih procesa.

