

Iwona Bresińska,
Marek Gąsiorek,
Zdzisław Dudzik

USUWANIE DWUTLENKU SIARKI Z MIESZANIN GAZOWYCH DROGĄ REDUKCJI TLENKIEM WĘGLA

Abstract

The $SO_2 + CO$ reaction was proposed to remove sulfur dioxide from industrial outlet gases. This reaction allows to remove two toxic components (SO_2 and CO) from the outlet gases. It was found that zeolite NaX is very efficient catalysts of $SO_2 + CO$ reaction. The main products of the reaction conducted at 440–500°C are: elemental sulfur and CO_2 . The formation of COS was also observed. The mechanism of the $SO_2 + CO$ reaction proceeding over NaX catalyst was formulated.

Środowisko naturalne człowieka zatrutowane jest wieloma toksycznymi związkami emitowanymi do atmosfery najczęściej w postaci gazów odlotowych. Należą do nich związki siarki (dwutlenek siarki, siarkowodor, dwusiarczek węgla, merkaptany), tlenek węgla, tlenki azotu, węglowodory. Wśród tych związków zdecydowanie pierwsze miejsce, pod względem ilości emitowanych corocznie do atmosfery, zajmuje dwutlenek siarki. Przemysł energetyczny i hutniczy w Polsce emitował w 1973 roku ponad 3 mln ton SO_2 , a przemysł chemiczny ponad 300 tys. ton tego związku [1]. W związku z włączaniem do eksploatacji złóż węgla i ropy naftowej o znacznych zawartościach siarki wzrastają ilości emitowanego SO_2 . Z tego powodu wiele ośrodków na świecie prowadzi obecnie poszukiwania i badania nad nowymi efektywnymi metodami usuwania SO_2 z gazów odlotowych. Rozwiązanie problemu oczyszczania gazów odlotowych z SO_2 nastrocza wiele trudności.

Głównymi powodami tego są:

- niskie stężenia SO_2 w gazach odlotowych (energetyka średnio 11 g/m³, produkcja kwasu siarkowego 19 g/m³),

Dr Iwona Bresińska, prof. dr hab. Zdzisław Dudzik — Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Dr Marek Gąsiorek — Wyższa Szkoła Inżynierska w Zielonej Górze

- ogromne ilości i szybkości emitowanych gazów (rzędu setek tys. m³/godzinę),
- różny skład gazów kominowych.

Opracowane dotychczas sposoby usuwania SO₂ można podzielić na 4 grupy: 1 — redukcja, 2 — skraplanie, 3 — rozpuszczanie, 4 — utlenianie [2]. Dla skroplenia SO₂ gazy należy schłodzić do —10°C w celu usunięcia wody. Metoda ta jest bardzo kosztowna, szczególnie gdy gazy odlotowe zawierają wodę, CO₂, SO₂, O₂, N₂. Skroplony SO₂ nie jest czysty, zawiera zawsze domieszkę CO₂.

Najczęściej stosowanymi obecnie metodami są sposoby polegające na pochłanianiu SO₂ w wodnych roztworach różnych związków nieorganicznych (np. KOH) oraz w związkach organicznych (glikol, aminy, aceton, kamfora). Regeneracja absorbentów jest trudna i w czasie tego procesu mogą powstawać niepożądane produkty uboczne. Wszystkie te metody wymagają stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury. Z tego powodu poszukuje się nowych metod, prostszych i bardziej efektywnych. Jedną z takich metod rokujących duże nadzieje jest katalityczna redukcja SO₂ różnymi czynnikami, między innymi wodorem, siarkowodorem, metanem oraz tlenkiem węgla. Szczególnie ten ostatni z wymienionych wyżej reduktorów jest wskazany, ponieważ zastosowanie do redukcji SO₂ tlenku węgla pozwala na jednoczesne usuwanie dwóch szkodliwych składników gazów odlotowych i uzyskanie znacznych ilości siarki elementarnej, której wartość może pokryć koszty procesu oczyszczania gazów. Stosowanie tej metody znacznie upraszcza aparaturę.

Procesy oparte na redukcji SO₂ składają się z dwóch etapów:

- 1) usuwanie O₂, aby obniżyć zużycie reduktora,
- 2) katalityczna redukcja SO₂ tlenkiem węgla.

Katalizatorami redukcji SO₂ tlenkiem węgla są tlenki: glinu, tytanu, niklu, żelaza oraz porcelana, cement, azbest, ziemie krzemkowe, siarczki: niklu, wapnia, żelaza, siarczany: baru, wapnia, a także kontakty wieloskładnikowe zawierające metale przejściowe i tlenek glinu (2). Wiele z tych substancji stosowanych jest w metodach opartych na adsorpcji SO₂ z gazów, charakteryzują się bowiem dużymi pojemnościami sorpcyjnymi (SiO₂, Al₂O₃). Niezwykle efektywnymi sorbentami SO₂ okazały się zeolity (3 — 5), które przewyższają pojemnościami adsorpcyjnymi takie znane adsorbenty jak węgiel aktywny, żel krzemionkowy, tlenek glinu. Wśród zeolitów, najwyższymi pojemnościami sorpcyjnymi oraz dostępnością komórek wyróżniają się zeolity typu fojazytu, które pochłaniają do 30% wagowych SO₂. Dodatkową zaletą fojazytów jest zadowalająca stabilność mechaniczna i termiczna. Wymienione wyżej zalety foja-

zytów skłoniły nas do podjęcia badań nad możliwością ich zastosowania w reakcjach redukcji SO_2 . Niżej przedstawiono wyniki badań redukcji SO_2 tlenkiem węgla na sodowej formie zeolitu typu X.

Warunki eksperymentalne

Pomiary aktywności zeolitu Na-X, produkowanego przez firmę Linde (USA), w zakresie temperatur 200—500°C, prowadzono w systemie dynamicznym, przy czasie kontaktu $8,7 \times 10^{-4}$ h i obciążeniu $0,17 \text{ h}^{-1}$ SO_2 dla Na-X z lepiszczem i $0,2 \text{ h}^{-1}$ dla Na-X bez lepiszcza. Dla porównania, w identycznych warunkach oznaczono aktywność zeolitu Na-X nie zawierającego lepiszcza, produkowanego w Mątwach (Polska). Mieszanina wyjściowa substratów zawierała 3% obj. SO_2 , CO (stosunek obj. CO: $\text{SO}_2 = 2 : 1$ i $3 : 1$) oraz N_2 .

Przed reakcją katalizatory aktywowano przez 4 h w temperaturze 500°C w przepływie azotu oczyszczonego z domieszek tlenu.

Mieszaninę gazów analizowano chromatograficznie w temperaturze 80°C na 2 m kolumnie wypełnionej Porapakem Q.

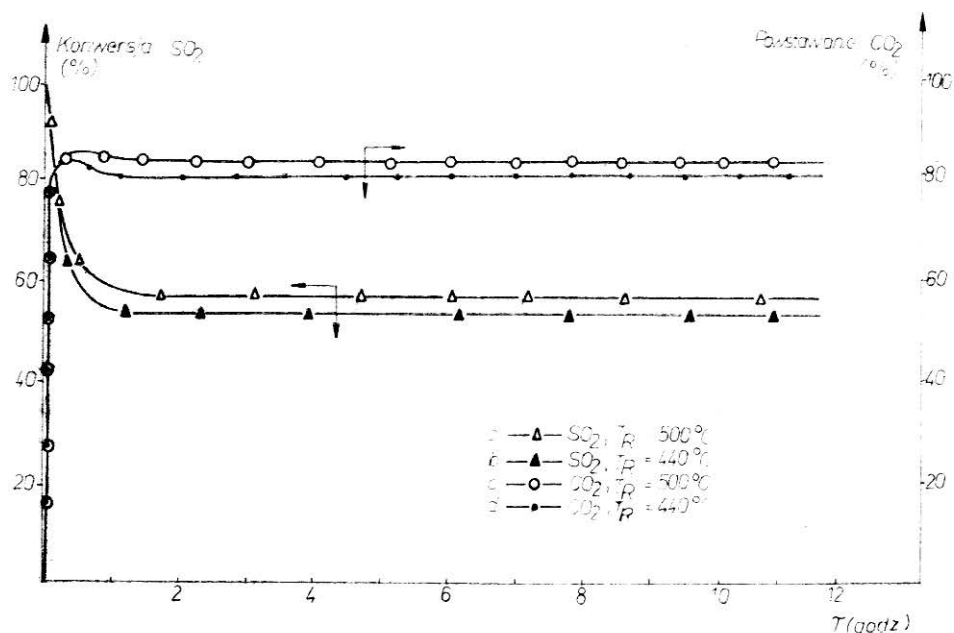
Omówienie i dyskusja wyników

Głównymi produktami redukcji SO_2 tlenkiem węgla są siarka elementarna i dwutlenek węgla. Wyniki testów aktywności Na-X przedstawiono w formie zależności przereagowania SO_2 i powstawania SO_2 (w %) od czasu reakcji.

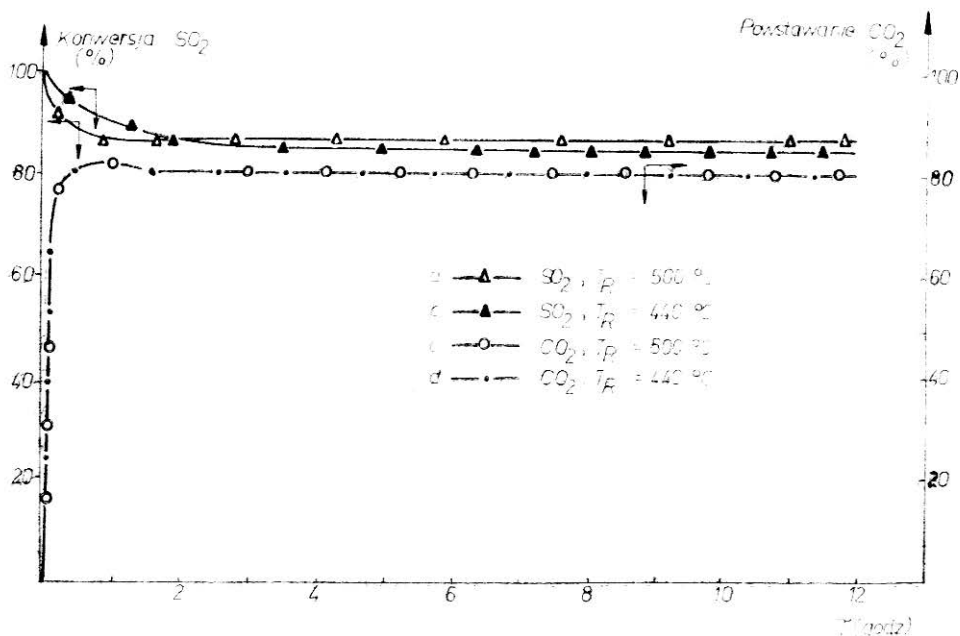
W zakresie temperatur 200—400°C reakcja nie przebiega z mierzalną szybkością, dlatego badania prowadzono w temperaturach 440 i 500°C.

W temperaturach 440 i 500°C stan stacjonarny reakcji ustala się po upływie 1 godziny prowadzenia procesu na wysokości 54% (440°C) i 57% (500°C) przereagowania SO_2 przy stechiometrycznej ilości CO w gazowych substratach reakcji (Rys. 1 krzywe a i b). Zawartość CO_2 w produktach reakcji przedstawiają krzywe c i d na rys. 1. Jak wynika z wykresu, zawartość CO_2 w produktach przewyższa o około 25% ilość wynikającą stechiometrycznie z konwersji SO_2 , sugerując zachodzenie ubocznych procesów, w wyniku których powstają dodatkowe ilości CO_2 .

Wprowadzenie dodatkowych ilości CO do gazowych substratów (CO : $\text{SO}_2 = 3 : 1$) powoduje wzrost przereagowania SO_2 do 87% w stanie stacjonarnym reakcji (krzywe a i b na rys. 2) przy zachowaniu takiego samego poziomu CO_2 jak przy stosunku CO : $\text{SO}_2 = 2 : 1$ (krzywe c i d). W celu określenia wpływu lepiszcza na przebieg redukcji SO_2 tlenkiem

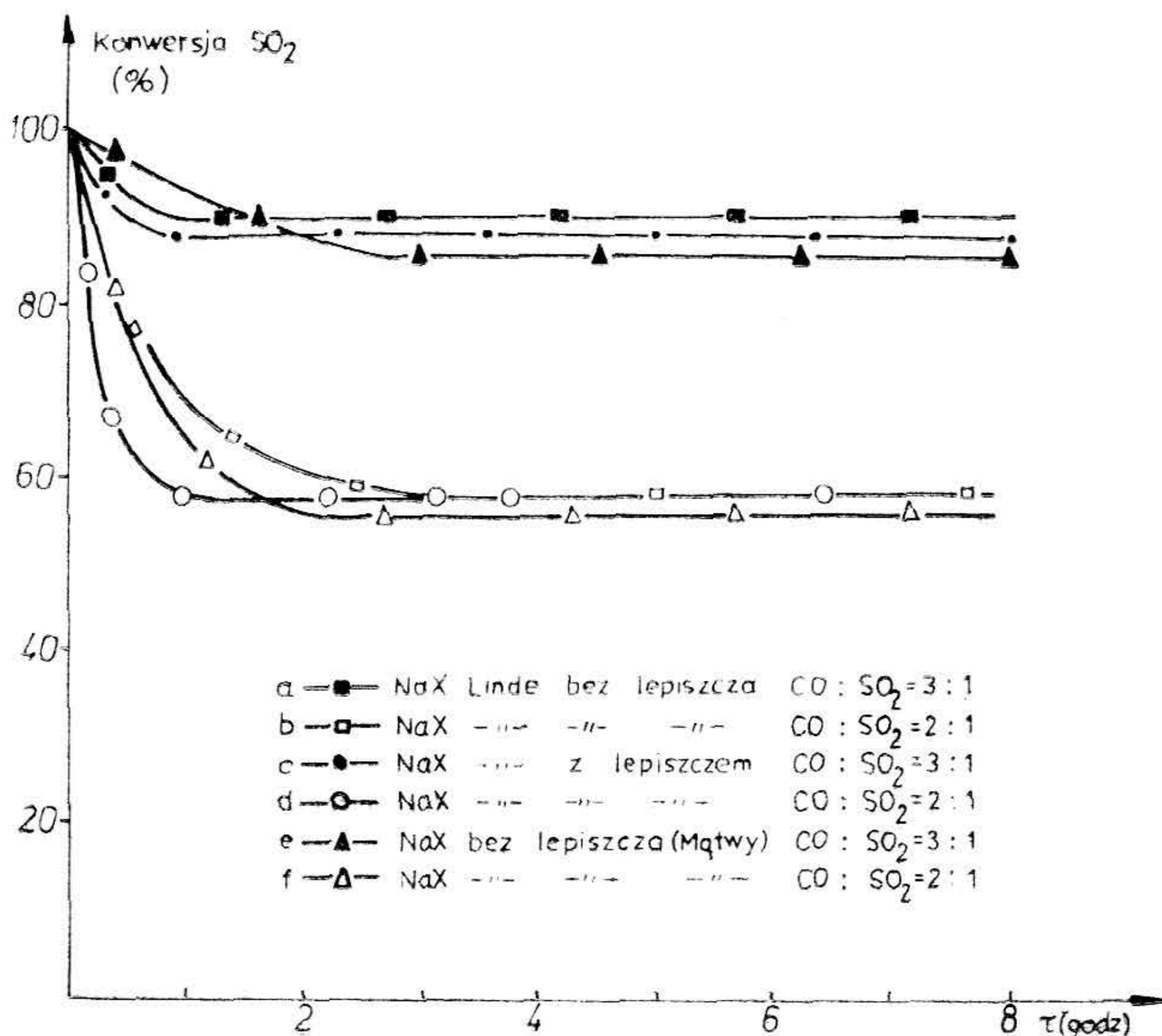


Rys. 1. Przebieg reakcji SO_2 z CO na zeolicie Na-X z lepiszczem przy stos. obj. $\text{CO}:\text{SO}_2 = 2:1$ w temperaturach 440 i 500°C



Rys. 2. Przebieg reakcji SO_2 z CO na zeolicie Na-X z lepiszczem przy stos. obj. $\text{CO}:\text{SO}_2 = 3:1$ w temperaturach 440 i 500°C

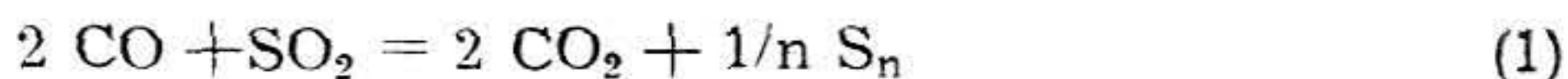
węgla przeprowadzono w identycznych warunkach eksperymenty z zeolitami Na-X z lepiszczem i bez lepiszcza firmy Linde oraz Na-X bez lepiszcza produkowanym w Mątwach.



Rys. 3. Porównanie przebiegu reakcji SO₂ z CO na sodowych formach zeolitu typu X w temperaturze 500°C przy stos. obj. CO : SO₂ = 2 : 1 i 3 : 1

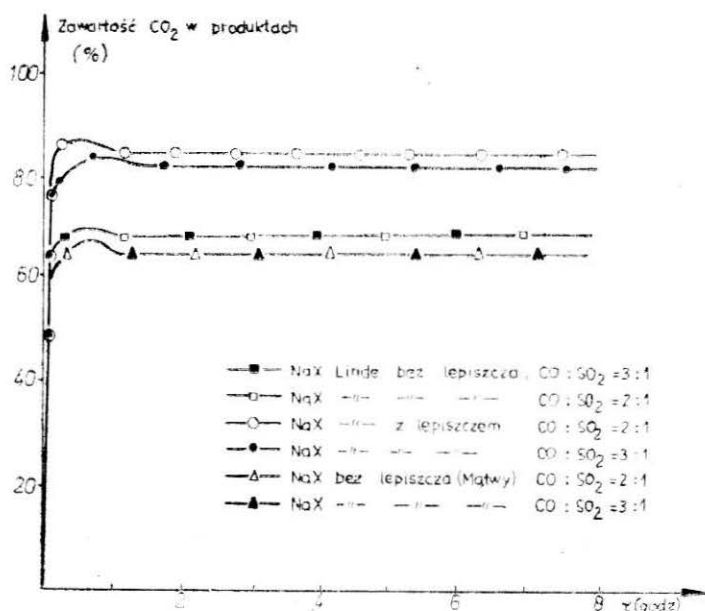
Na rys. 3 porównano przebieg redukcji SO₂ tlenkiem węgla w temperaturze 440 i 500°C z udziałem zeolitów typu Na-X. Przereagowanie SO₂ na tych katalizatorach jest jednakowe w identycznych warunkach. Z kolei porównując zawartość CO₂ w produktach reakcji (rys. 4) widać wyraźnie różnice w wysokościach stanów stacjonarnych powstawania CO₂ na zeolicie Na-X z lepiszczem (krzywe c i d) oraz bez lepiszcza (krzywe a, b, e, f, na rys. 4).

Obserwowane fakty eksperymentalne dowodzą, że obok reakcji głównej



gdzie S_n — równowagowa cząsteczka siarki

zachodzą dodatkowe procesy, które są katalizowane przez lepiszcze i prowadzą do pojawienia się wyższych, w porównaniu z konwersją SO_2 , ilości CO_2 w produktach reakcji.



Rys. 4. Porównanie zawartości CO_2 w produktach reakcji redukcji SO_2 z CO w temperaturze 500°C przy stos. obj. $\text{CO} : \text{SO}_2 = 2 : 1$ i $3 : 1$ na sodowych formach zeolitu typu X

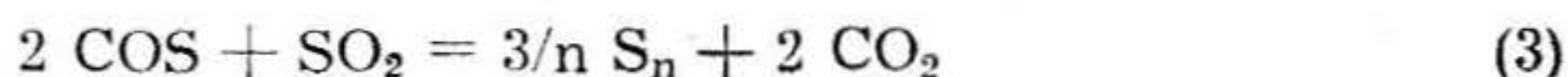
Podobne zjawisko obserwował Khalafalla [6] w czasie redukcji SO_2 tlenkiem węgla na katalizatorze $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Obok głównych produktów w mieszaninie poreakcyjnej gazów pojawiają się niewielkie ilości COS. Tlenosiarczek węgla obserwowano w produktach redukcji SO_2 przez CO na zeolitach bez lepiszcza jedynie w czasie prowadzenia procesu przy nadmiarze CO (stos. obj. $\text{CO} : \text{SO}_2 = 3 : 1$), natomiast w przypadku stosowania Na-X z lepiszczem COS pojawiał się w mieszaninie poreakcyjnej gazów nawet przy stechiometrycznej ilości CO w substratach. COS powstaje w wyniku działania CO na siarkę elementarną już w temperaturze około 200°C .



Ilości COS zależą od temperatury reakcji. W oddzielnych eksperymentach z udziałem siarki elementarnej (ogrzewanej w różnych temperaturach) oraz mieszaniną CO i N_2 najwyższe stężenie COS obserwowano w temperaturze 400°C . Powyżej tej temperatury zawartość COS obniża się.

Jak wynika z danych literaturowych [6—9] powstawanie COS jest korzystne dla przebiegu redukcji SO₂, ponieważ reakcja



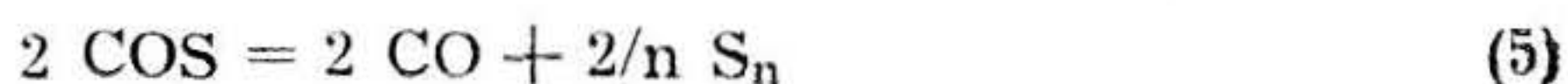
wymaga niższych, w porównaniu z reakcją (1), energii aktywacji i przebiega czterokrotnie szybciej.

Reakcja (2) katalizowana jest przez lepiszcze, ponieważ nawet przy stechiometrycznej ilości CO w substratach reakcji, COS obserwowany jest w jej produktach, a równocześnie na Na-X z lepiszczem powstają większe ilości CO₂.

Stosowane w badaniach katalizatory różnią się między innymi zawartością żelaza (Na-X z lepiszczem 2000 ppm, Na-X bez lepiszcza 500 ppm). Badania innych autorów [6, 7, 10—12] dowiodły wysokiej aktywności katalizatorów zawierających Fe w reakcji prowadzącej do powstawania COS. Tlenosiarczek węgla ma ograniczoną trwałość, ulega rozkładowi pod wpływem ogrzewania. W obecności takich kontaktów jak żel krzemionkowy, tlenek glinu energia aktywacji rozkładu COS

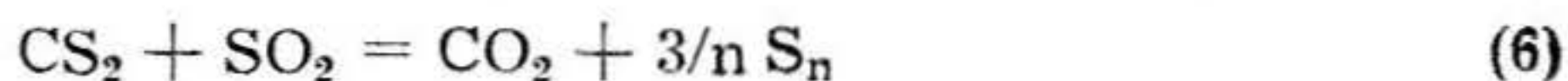


wynosi 22,2 kJ/mol [7] i w temperaturach około 400°C zachodzi z 90% wydajnością [6, 7, 9, 13, 14]. W temperaturach powyżej 650°C dominuje rozkład COS w kierunku utworzenia CO i siarki elementarnej.



Z powyższych rozważań można wyciągnąć wniosek, że dodatkowe ilości CO₂ w porównaniu z konwersją SO₂ są wynikiem rozkładu cząsteczek COS, którego większe ilości powstają w reakcji siarki i CO na zeolicie Na-X z lepiszczem.

Ponieważ w produktach reakcji nie stwierdzono obecności CS₂, można przypuszczać, że zachodzi dalsza reakcja



Głównym (obok CO₂) produktem redukcji SO₂ tlenkiem węgla jest siarka elementarna. W temperaturze 440 i 500°C ciemnoczerwona, prawie czarna siarka szybko dyfunduje ze złoża katalizatora i kondensuje się na wyjściu z reaktora. W zeolicie pozostają tylko niewielkie ilości siarki (około 2 mg/g katalizatora odwodnionego).

Porównanie aktywności zeolitu Na-X z wynikami testów aktywności w podobnych warunkach przeprowadzonych przez Khalafallę [6] z udziałem zeolitów typu A wypada na korzyść tych pierwszych. W temperaturze 450°C na Na-A autorzy [6] obserwowali 27% konwersję SO₂, a na Ca-A 50%. Wyższa aktywność zeolitu Ca-A spowodowana jest większą dostępnością komórek niż w Na-A. Powyżej temperatury 450°C w re-

akcji redukcji SO_2 tlenkiem węgla na zeolitach typu A następuje obniżenie przemiany, ponieważ w tak wysokich temperaturach następuje destrukcja sieci krystalicznej katalizatorów.

Przedstawione wyżej wyniki badań nad redukcją SO_2 tlenkiem węgla nie obejmują wszystkich aspektów reakcji. Prowadzone są nadal prace nad określeniem wpływu pary wodnej i tlenu na redukcję SO_2 . Dokładne sprecyzowanie optymalnych warunków procesu wymaga przeprowadzenia prób w skali 1/4 lub 1/2 technicznej.

LITERATURA

- [1] Chwalibóg H., *Chemik* 1973, 26, 342.
- [2] Haas L. A., *US Bureau of Mines, Inform. Circ.* 1973, 8608.
- [3] Dudzik Z., Brześńska I., *Przem. Chem.* 1976, 55, 251.
- [4] Dudzik Z., Bilaska M., *Przem. Chem.* 1974, 53, 727.
- [5] Smola W. I., Kielcew I. W., *Zaszcita atmosfery ot dwuokisji siery.* Izd. Metallurgia, Moskwa 1979, str. 129.
- [6] Khalafalla S. E., Haas L. A., *J. Catal.*, 1972, 24, 121.
- [7] Khalafalla S. E., Haas L. A., *J. Catal.*, 1973, 30, 451.
- [8] Quinlan C. W., Okay V. C., Kittrell J. R., *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Develop.* 1973, 12, 107.
- [9] George Z. M., *J. Catal.*, 1974, 32, 261.
- [10] Haas L. A., Mc Cormick T. H., Khalafalla S. E., *US Bureau of Mines, Rep. Invest.* 1972, 7647.
- [11] Khalafalla S. E., Haas L. A., *J. Catal.*, 1972, 24, 115.
- [12] Khalafalla S. E., Haas L. A., *Adv. Chem. Ser.* 1975, 139, 60.
- [13] Haas L. A., Mc Cormick T. H., Khalafalla S. E., *US Bureau of Mines, Rep. Invest.* 1971, 7483.
- [14] George Z. M., *J. Catal.*, 1974, 32, 218.