

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY
PATENTU TYMCZASOWEGO

109534

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.03.78 (P. 205063)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.02.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl².

CO1B 17/04

C10K 1/34

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Andrzej Żychiewicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego,

Wrocław (Polska)

Sposób katalitycznego utleniania siarkowodoru do siarki

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego utleniania siarkowodoru w tlenowych i beztlenowych mieszaninach gazowych z otrzymywaniem użytkowej siarki elementarnej.

Znane są, np. z opisu patentowego PRL nr 49619, sposoby utleniania siarkowodoru w gazach o zastosowaniach energetycznych, technologicznych i gazów odlotowych, polegające na utlenieniu H_2S na mokro w kontakcie z roztworami albo zawiesinami przenośników tlenu lub katalizatorów utleniaczów funkcjonujących w zamkniętym cyklu reakcji łańcuchowych. Wśród wielu metod desulfuryzacji gazów wyróżniają się skutecznością i wskaźnikami ekonomicznymi procesy wykorzystujące roztwory i zawiesiny związków żelaza. W metodzie Ferroxa i Manchester zawiesiny uwodnionych tlenków i hydroksytlenków żelazowych w alkalicznych roztworach kontaktowane są przeciwprądowo z oczyszczanym gazem. Metoda Fischera, Otto i Autopurification służy do oczyszczania gazów siarkowodorowych z zawartością amoniaku i cyjanowodoru przy pomocy roztworów żelazocyjanków amonu i potasu lub żelaza.

W innych znanych sposobach rolę efektywnych katalizatorów spełniają sole metali przejściowych kobaltu, niklu, miedzi, manganu, chromu, srebra, kompleksy ftalocyjanowe, Fe, Co, Ni, Cu, kompleksy Fe + EDTA stanowiące aktywne składniki roztworów i zawiesin.

Praktyczne zastosowania opracowanych procesów utleniania H_2S są ograniczone niekorzystnymi wskaźnikami ekonomicznymi projektowanych instalacji związanymi z wysokim poziomem strat czynników katalitycznych. Katalizatory rozpuszczone w roztworze lub występujące w zawieszynie opuszczają instalację razem z powstającą siarką dodatkowo obniżając jej jakość, niejednokrotnie w stopniu uniemożliwiającym jej dalsze wykorzystanie.

Sposób według wynalazku polega na kontaktowaniu oczyszczanego gazu ze złożem żelazowego redoks jonitu otrzymanego przez obsadzenie jonami żelaza Fe^{+++} syntetycznych jonitów. Jonity karboksylowe, dwukarboksylowe, aminokarboksylowe (chelonity), fosfonowe, obsadzone żelazem trójwartościowym stanowią aktywne katalizatory procesu utleniania siarkowodoru. Katalizator może posiadać dodatkowe grupy funkcyjne aminowe, alkiloaminowe, pirydynowe lub hydroksylowe.

Żelazo trójwartościowe tworzy trwałe kompleksy z kwasami karboksylowymi, aminokarboksylowymi i fosfonowymi w roztworach. Szczególnie wysokie powinowactwo jonów Fe^{+++} do jonitów z karboksylowymi, aminokarboksylowymi i fosfonowymi grupami funkcyjnymi należy interpretować tworzeniem związków kompleksowych na jonitach o wysokiej trwałości. Jonity takie obsadzone jonami Fe^{+++} przy $5,7 > \text{pH} > 1$ wykazują trwałość powstałych odpowiednich hydroksykwakompleksów żelazowo-karboksylowych wystarczającą do utrzymania ich stabilności w obecności jonów siarczkowych w roztworze.

Proces utleniania siarkowodoru do siarki według wynalazku wykazuje wysoką efektywność w wyniku użycia nośników jonitowych tworzących zespolony katalizator o wyraźnym i regularnym uziarnieniu. W proponowanym sposobie, obok znanego działania katalitycznego aktywnych związków żelaza, występuje także kumulacja efektów oddziaływań sorbcyjnych względem H_2S , związanych z porowatością struktury jonitów, obecnością dodatkowych zasadowych grup funkcyjnych oraz odpowiednio dobranych ligandów w kompleksach złożonych sorbowanych z roztworu w procesie otrzymywania. Proces może być prowadzony w nieruchomym złożu, zraszany alkalicznym roztworem, przez które przepływa oczyszczony gaz lub w układzie fluidyzacji trójfazowej. Powstająca w reaktorze fluidyzacyjnym zawiesina siarki elementarnej może być oddzielona w sposób ciągły, praktycznie bez ubytków katalizatora.

Sposób według wynalazku został wyjaśniony przykładowo w oparciu o urządzenie przedstawione na rysunku, na którym fig. 1 pokazuje schemat technologiczny procesu utleniania H_2S , gdzie odsiarczany gaz jest mieszany z powietrzem lub tlenem. Fig. 2 – schemat technologiczny dwustopniowego procesu utleniania siarkowodoru.

Reaktor utleniania 1 stanowi kolumna wypełniona zawiesiną jonitu w alkalicznym roztworze o $\text{pH} = 7,6 \div 7,8$ w ustalonych warunkach procesu. Mieszanina flotowanej siarki i piany oraz roztworu, zawiesiny jonitu i drobnokrystalicznej siarki, przepływa do separatora 2. Zawiesina jonitu jest zawracana do kolumny reaktora za pomocą pompy 5 a, natomiast zawiesinę siarki pompuje się do bębnowego filtra próżniowego 3. Odfiltrowana siarka jest przetapiana i oczyszczana w wannie 4.

W przypadku dwustopniowego procesu utleniania H_2S , przedstawionego na fig. 2 w kolumnie 1a zachodzi proces absorpcji siarkowodoru do roztworu w przeciwnym kierunku przepływu oczyszczanego gazu. W kolumnie 1b, do której współprądowo jest dodawane powietrze lub tlen, zachodzi proces utleniania. Pozostałe urządzenia i ich funkcje są zgodne z opisem na fig. 1.

Przykład I. Jonit z karboksylową grupą funkcyjną, Wofatit CP, obsadzony jonami żelazowymi Fe^{++} w roztworze FeCl_3 o stężeniu $0,25 \text{ M/dm}^3$, następnie przemyty roztworem węgla sodowego o stężeniu $0,1 \text{ M/dm}^3$ został wprowadzony w ilości $1,6 \text{ dm}^3$ do reaktora. Przemycie złoża otrzymanego katalizatora słabo alkalicznym roztworem ługu lub węgla zapobiega przechodzeniu do środowiska roztworu nadmiaru jonów Fe^{+++} nasycających strukturę żywicy. Reaktor stanowi rura szklana o średnicy $d = 0,16 \text{ m}$ i długości $l = 0,50 \text{ m}$ z dnem z płyty szkła porowatego G2. Następnie dodaje się 2 dm^3 roztworu $0,1 \text{ M/dm}^3$ węgla sodowego osiągając łączną wysokość warstwy złoża około $0,18 \text{ m}$. Do reaktora wtłacza się mieszaninę siarkowodoru z powietrzem o stężeniu H_2S w zakresie $0 \div 25 \text{ g/m}^3$ i natężeniu przepływu $1 - 0,00826 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} / 0,6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} / 2 - 0,0124 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} / 900 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} / 3 - 0,0186 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} / 1350 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Rozkład stężeń siarkowodoru w gazie wylotowym w stosunku do stężeń w mieszaninie H_2S i powietrza na wlocie określony przez współczynnik przereagowania $D_k = \frac{C_p - C_k}{C_p}$ przedstawiono na wykresie 1.

Przykład II. Wymieniacz jonowy Saturion N-I-C, który obok grupy karboksylowej posiada w równoważnej ilości trzeciorzędową grupę aminową obsadza się żelazem według postępowania opisanego w przykładzie 1 oraz wykorzystuje jako katalizator w analogicznych warunkach. Zależność stopnia przereagowania D_k stężenia siarkowodoru w oczyszczanej mieszaninie gazowej przedstawiono na wykresie 2.

Zastrzeżenia patentowe

1 Sposób katalitycznego utleniania siarkowodoru do siarki, z n a m i e n n y t y m, że oczyszczany gaz kontaktuje się ze złożem żelazowego redoks jonitu spełniającego rolę katalizatora procesu, otrzymanego przez obsadzenie jonami żelaza trójwartościowego syntetycznych jonitów z karboksylowymi, aminokarboksylowymi lub fosfonowymi grupami funkcyjnymi.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator posiadający dodatkowe zasadowe grupy funkcyjne aminowe, alkiloaminowe, pirydynowe lub hydroksylowe.

109534

