

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49619

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01. VIII. 1963 (P 102 289)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 24. IV. 1965

Kl. 26 d, 9/01

MKP C. 10 k

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Witold Mazgaj, Adam Jarosz

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Tarnów (Polska)

Sposób katalitycznego usuwania siarkowodoru z mieszanin gazowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego usuwania siarkowodoru z mieszanek gazowych z równoczesnym otrzymywaniem siarki elementarnej.

Znany jest sposób usuwania siarkowodoru z gazów po destylacji węgla przez ich przemylanie alkalicznym roztworem wodnym, np. roztworem amoniaku, zawierającym przenośnik tlenu np. hydroksybenzen lub inne cykliczne związki zawierające grupę hydroksylową. Wiadomo również, że w czasie następnego stadium procesu, jakim jest utlenianie roztworów poabsorpcyjnych powietrzem lub tlenem, zachodzą w tych roztworach oprócz reakcji utleniania związków siarki do siarki elementarnej, również inne niepożądane reakcje utleniania, które prowadzą do powstawania wyżej utlenionych związków siarki np. tiosiarczanu, siarczanów i tionianów.

Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć jeżeli do amoniakalnego roztworu absorpcyjnego przeznaczonego do usuwania siarkowodoru i innych podobnych związków siarki z mieszaniny gazów, np. gazów po destylacji węgla, gazów do syntezy chemicznych lub innych, jako przenośnik tlenu wprowadzi się związek organiczny z grupy fenoli zawierający 2 lub 3 grupy hydroksylowe np. hydrochinon, chinhydron lub pyrogalol w ilości 0,3 g/l roztworu z dodatkiem soli manganowej słabych kwasów organicznych jak mrówkowego, octowego lub cytrynowego w ilości 0,015 g/l roztworu.

2

Stosować można również sól manganawą mocnych kwasów nieorganicznych np. siarczan manganawy w ilości 0,013 g/l roztworu z dodatkiem kwasu cytrynowego w ilości 0,02 g/l roztworu. W obu przypadkach dodaje się do roztworu absorpcyjnego octanu sodowego, potasowego lub amonowego w ilości 0,15 g/l roztworu jako stabilizatorów utrudniających tworzenie się siarczku manganawego w atmosferze siarkowodoru. Do tak przygotowanego roztworu wprowadza się następnie amoniak lub węglan sodowy w takiej ilości, ażeby pH roztworu doprowadzić do wartości = 7,2 — 9,5. Wyżej wymienione składniki alkalicznego roztworu absorpcyjnego tworzą współdziałający zespół substancji, katalizujący reakcję utleniania siarkowodoru do siarki elementarnej i w wysokim stopniu ograniczają niepożądane reakcje powstawania wyżej utlenionych związków siarki.

W porównaniu z innymi metodami mokrego odsiarczania gazu np. z szeroko stosowaną metodą Thylox, przy której uzyskuje się maksymalnie 80%-ową wydajność siarki, w metodzie będącej przedmiotem niniejszego zgłoszenia uzyskuje się około 90%-ową wydajność wolnej siarki, a zawartość znajdujących się w roztworze wyżej utlenionych związków siarki jest o 50% mniejsza. Zahamowanie tworzenia się wspomnianych związków siarki wpływa na możliwość uzyskania wyższej wydajności siarki oraz wyższego stopnia oczyszczenia gazu.

W celu zwiększenia stopnia koagulacji siarki wydzielającej się podczas cyklu utleniania, wprowadza się w znany sposób do roztworu absorpcyjnego dodatek tiosiarczuanu sodowego lub tiosiarczuanu innego metalu. W celu skrócenia okresu nabierania aktywności przez świeżo przygotowany roztwór absorpcyjny, wskazane jest dodać do niego pewną ilość zużytego roztworu poabsorpcyjnego.

Usuwanie siarkowodoru i innych związków siarki i wydzielenie siarki elementarnej sposobem według wynalazku można przeprowadzić również stosując zamiast wodnego roztworu amoniakalnego, wodny roztwór węglanu sodowego z dodatkiem tych samych związków organicznych jako katalizatorów, jak również stosuje się do regeneracji tlen odpadkowy zamiast powietrza.

Dodatkową zaletę sposobu według wynalazku stanowi fakt, że roztwór absorpcyjny można wprowadzić do znanych i stosowanych w metodzie Thylox roztworów wodnych zawierających związki arsenu i tym samym uzyskiwać pełną skuteczność działania wyżej opisanego zespołu katalitycznego w istniejących instalacjach systemu Thylox.

Przykład I. Przyrządza się wodny roztwór cytrynianu manganawego o stężeniu 0,015 g/l. Do tego roztworu wprowadza się chinhydron lub hydrochinon w ilości 0,3 g/l i octan sodowy w ilości 0,15 g/l. Powyżej podany roztwór, po dodaniu amoniaku lub węglanu sodowego w ilości takiej ażeby wartość pH utrzymywała się na poziomie 7,2 — 9,5 jest gotowy do wymywania siarkowodoru, które odbywa się w absorberze zraszany wymienionym roztworem w temperaturze otoczenia.

Absorpcji poddaje się gaz zawierający 5 — 10 g H_2S/Nm^3 . Gaz po oczyszczeniu wykazuje zawartość 1 — 2 mg H_2S/Nm^3 . Stopień odsiarczania wynosi więc 99,98%. Z absorbera roztwór zostaje skierowany do regeneratora, w którym następuje regeneracja roztworu przez dmuchanie powietrzem i wydzielenie siarki elementarnej. Wydzieloną siar-

kę oddziela się od roztworu przez odsączanie, a otrzymany przesącz zwraca się do absorbera.

Straty amoniaku lub węglanu sodowego powstałe na skutek wydmuchiwania amoniaku oraz tworzenia się w reakcjach ubocznych tiosiarczianów i wielotiocinianów uzupełnia się przez ciągły dodatek amoniaku lub węglanu sodowego w takich ilościach, ażeby utrzymać wartość pH roztworu w podanych granicach.

Przykład II. Przyrządza się wodny roztwór siarczuanu manganawego o stężeniu 0,013 g/l. Do tego roztworu wprowadza się 0,020 g/l kwasu cytrynowego, 0,3 g/l chinhydronu lub hydrohinonu i 0,15 g/l octanu sodowego. Powyżej podany roztwór po dodaniu amoniaku lub węglanu sodowego w ilości takiej, ażeby wartość pH roztworu utrzymywała się na poziomie 7,2 — 9,5, jest gotowy do wymywania siarkowodoru. Dalsze postępowanie i utrzymywanie parametrów procesu jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób katalitycznego usuwania siarkowodoru z mieszanin gazowych np. z gazów po destylacji węgla, z gazów do syntez chemicznych, z równoczesnym otrzymywaniem siarki elementarnej za pomocą przemywania gazów wodnym roztworem alkalicznym np. roztworem amoniaku zawierającym przenośnik tlenu, **znamienny tym**, że gazy przemywa się roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie w wodzie 0,3 g/l związku organicznego z grupy fenoli, zawierającego 2 lub 3 grupy hydroksylowe np. hydrochinonu, chinhydronu lub pyrogalolu, stanowiących przenośniki tlenu, 0,015 g/l soli manganawej słabych kwasów organicznych jak mrówkowego, octowego lub cytrynowego, albo 0,013 g/l soli manganawej mocnych kwasów nieorganicznych jak kwasu siarkowego z dodatkiem 0,02 g/l kwasu cytrynowego oraz 0,015 g/l octanu sodowego, potasowego lub amonowego i następnie zmieszanie tego roztworu z amoniakiem lub węglanem sodowym w takiej ilości, ażeby pH roztworu wynosiło 7,2 — 9,5.