

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

136 753

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 82 10 11 (P. 238600)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 84 04 24

Opis patentowy opublikowano: 1987 06 30

CZYTELNIA

Urząd Patentowy

Int. Cl.<sup>3</sup> C10K 1/10

Twórcy wynalazku: Krystyna Dowbor, Michał Szelągowski, Jadwiga Pasynkiewicz,  
Wanda Bielawska

Uprawniony z patentu: Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa,  
Kraków (Polska)

## SPOSÓB OCZYSZCZANIA GAZU OD SIARKOWODORU

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gazu od siarkowodoru i związków siarki stosowany w urządzeniach przemysłowych w przemyśle gazowniczym.

Do odsiarczania gazu w metodach absorpcyjno-utleniających stosowano alkaliczne roztwory wodne jako czynnik alkalizujący sodę lub amoniak, natomiast jako homogeny katalizator utleniania stosowano najczęściej związki chinonów lub chelaty metali przejściowych. Reakcja utleniania biegnie wówczas przy dość wysokim pH, z reguły około 9. W tych warunkach znaczna ilość siarkowodoru obecnego w roztworze w postaci jonu HS utlenia się do wyższych form utleniania siarki różnych rodzajów soli, które stanowią niepożądany balast w roztworze absorpcyjnym, zamiast do siarki elementarnej stanowiącej pożądany produkt reakcji utleniania.

W znanych warunkach prowadzenia procesu oczyszczania gazu od siarkowodoru stopień odzysku siarkowodoru w postaci siarki elementarnej nie przekracza 82-83%.

Sposób oczyszczania gazu od siarkowodoru według wynalazku polega na tym, że gaz kontaktuje się z roztworem zawierającym sole kwasów karboksylowych lub hydroksykarboksylowych, związki siarki o wyższej formie utleniania, zwłaszcza tiosiarczanu sodu oraz kwas etylenodwuaminoczworoocowy lub jego sole sodowożelazowe, w ilości 0,05 do 0,2 M/dm<sup>3</sup> tiosiarczanu sodu i 0,2 do 1,2 M/dm<sup>3</sup> kwasu etylenodwuaminoczworoocowego lub jego soli w stosunku do siarkowodoru, ustalając pH roztworu absorpcyjnego w granicach 6,8 do 8,8.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest ograniczenie ilości związków o wyższych formach utleniania siarczoków przy utrzymaniu lub podwyższeniu stopnia odsiarczania gazu.

Sposób oczyszczania gazu od siarkowodoru jest przedstawiony w przykładach wykonania.

W roztworze absorpcyjnym w przedstawionym sposobie oczyszczania gazu od siarkowodoru podstawowym czynnikiem są sole kwasów karboksylowych lub hydroksykarboksylowych ustalające pH roztworu absorpcyjnego w granicach 7 - 8,8 z dodatkiem 0,1 - 2 g/dm<sup>3</sup> związku siarki o wyższej formie utleniania. Stwierdzono, że dodatek soli np. tiosiarczanu w ilościach do 1 g/dm<sup>3</sup> pozwala przy obniżonym pH rzędu 7 - 7,5 na wzrost stopnia odsiarczania gazu około 10%. Zmniejszoną wskutek obniżenia pH szybkość rozpuszczania siarkowodoru w roztworze wodnym można kom-

pensować dodatkiem znanych fizykochemicznych ciekłych sorbentów siarkowodoru, jak metanol lub wyższe alkohole, etanoloaminy. Jako czynnik katalityczny stosuje się kwas etylenodwuaminocztrooctowy lub jego sole z dodatkiem lub bez chlorku lub siarczanu żelaza, w ilościach zbliżonych do równomolowych w stosunku do soli kwasów.

**P r z y k ł a d I.** Gaz zawierający  $6,19 \text{ g/m}^3$  siarkowodoru wprowadza się w przeciwprądzie do absorbera zasilanego wodnym roztworem  $0,05 \text{ M/dm}^3$  soli kwasu cytrynowego z dodatkiem  $0,5 \text{ g/dm}^3$  tiosiarczanu sodu oraz  $0,05 \text{ M/dm}^3$  soli sodowożelazowej kwasu etylenodwuaminocztrooctowego. Roztwór przed wprowadzeniem do absorbera alkalizuje się mieszaniną równomolowych ilości węgla sodu i kwaśnego węgla sodu w granicach pH 7,8 do 8,0. Po absorpcji siarkowodoru w absorberze, roztwór przechodzi do regeneratora, gdzie powietrzem lub tlenem utlenia się żelazo  $\text{Fe}^{2+}$  do postaci  $\text{Fe}^{3+}$ .

Po procesie regeneracji żelaza i oddzieleniu siarki sukcesywnie dodaje się niewielkie ilości sody do utrzymania początkowego pH, oraz dodaje się alkohole w ilości 5 do 20% w stosunku do żelaza. Następnie roztwór zwraca się do absorbera. Przy przepływie gazu  $300 \text{ m}^3/\text{h}$  i roztworu  $18 \text{ m}^3/\text{h}$  w temperaturze absorpcji  $298^\circ\text{K}$ , prowadząc ciągią regenerację roztworu tlenem lub powietrzem uzyskuje się stopień odsiarczenia gazu 99,95%.

**P r z y k ł a d II.** Gaz zawierający  $7,2 \text{ g/m}^3$  siarkowodoru wprowadza się w przeciwprądzie do absorbera zasilanego wodno-metanolowym roztworem 10% alkoholu metylowego zawierającym  $0,1 \text{ M/dm}^3$  cytrynianu sodu i  $0,5 \text{ g/dm}^3$  tiosiarczanu sodu oraz  $0,1 \text{ M/dm}^3$  soli sodowożelazowej kwasu etylenodwuaminocztrooctowego. Przy przepływie gazu  $300 \text{ m}^3/\text{h}$  i cieczy  $12 \text{ m}^3/\text{h}$  oraz przy alkalizowaniu roztworu amoniakiem do pH około 8, prowadząc ciągią regenerację roztworu tlenem z powietrza, otrzymano stopień odsiarczenia gazu 99,83%.

#### Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób oczyszczania gazu od siarkowodoru, z n a m i e n n y t y m, że gaz kontaktuje się z roztworem zawierającym sole kwasów karboksylowych lub hydroksykarboksylowych, związki siarki o wyższej formie utleniania, zwłaszcza tiosiarczan sodu oraz kwas etylenodwuaminocztrooctowy lub jego sole sodowożelazowe, w ilości  $0,05$  do  $0,2 \text{ M/dm}^3$  tiosiarczanu sodu i  $0,2$  do  $1,2 \text{ M/dm}^3$  kwasu etylenodwuaminocztrooctowego lub jego soli w stosunku do siarkowodoru, ustalając pH roztworu absorpcyjnego w granicach 6,8 do 8,8.