

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

291 166

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1999 - 553

(22) Přihlášeno: 21.08.1997

(30) Právo přednosti:

22.08.1996 EP 1996/96202341

(40) Zveřejněno: 12.01.2000

(Věstník č. 1/2000)

(47) Uděleno: 31.10.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15.01.2003

(Věstník č. 1/2003)

(86) PCT číslo: PCT/EP97/04756

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 98/007502

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 D 53/86

B 01 D 53/48

(73) Majitel patentu:

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V., Hague, NL;

(72) Původce vynálezu:

Van Den Brink Peter John, Amsterdam, NL;
Huisman Hans Michiel, Amsterdam, NL;
Stegenga Sander, Amsterdam, NL;

(74) Zástupce:

Zelený Pavel JUDr., Háfkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob snižování celkového obsahu síry v
plynech obsahujících sirovodík a další sirné
složky**

(57) Anotace:

Způsob zahrnuje: a) uvedení plynu do styku s redukujícím plynem v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru obsahujícího nejméně jednu kovovou složku ze skupin VIB a VIII periodického systému, nanesenou na nosiči tvořené amorfním oxidem křemičitým-oxidem hlinitým, b) uvedení nejméně části plynu získaného ve stupni a) do styku s katalyzátorem pro hydrolýzu umožňujícím katalyzovat hydrolýzu karbonsulfidu za tvorby sirovodíku, a c) odstranění sirovodíku z plynu získaného ve stupni b), přičemž se získá plyn se sníženým obsahem síry.

CZ 291166 B6

Způsob snižování celkového obsahu síry v plynech obsahujících sirovodík a další sirné složky

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu snižování celkového obsahu síry v plynech obsahujících sirovodík a další sirné složky, například v odpadních plynech z procesů regenerace síry jako je Clausův způsob.

10

Dosavadní stav techniky

Plyny obsahující významné podíly sirovodíku H_2S se výhodně zpracovávají Clausovým způsobem regenerace síry. Kyselý vstupní plyn obvykle používaný v tomto způsobu obsahuje více než 80 % objemových H_2S , a často, alespoň částečně, pochází z procesů hydrogenačního odsíření. Tyto procesy hydrogenačního odsíření jsou způsoby čištění plynů, ve kterých se průmyslové plyny, jako je rafinérský plyn, zemní plyn, nebo syntézní plyn zpracují s vodíkem, aby se snížil obsah sirných složek, které tyto plyny obsahují, přičemž jako vedlejší produkt vzniká plyn obsahující H_2S . Jak je obecně v oboru známo, při Clausově způsobu se H_2S nejprve částečně spaluje za tvorby oxidu siřičitého (SO_2) v tepelné zóně, a potom většina zbylého H_2S zreaguje s SO_2 v jedné nebo více po sobě řazených katalytických zónách za tvorby elementární síry a vody. V systémech podle Clause lze obvykle dosáhnout regenerační účinnosti síry, tj. výtěžku síry v hmotnostních % vztažených na obsah síry v kyselém vstupním plynu v rozmezí mezi 94 až 96 %, z čehož vyplývá, že výstupní plyn z Clausova systému stále ještě obsahuje určitý podíl H_2S . Ostatní složky obvykle přítomné v tomto výstupním plynu z Clausova systému jsou oxid siřičitý, elementární síra a malé podíly karbonylsulfidu COS a sirouhlíku CS_2 (dále jsou tyto složky označovány jako „jiné sirné složky“, vyloučeny z této definice však nejsou, případně další sirné složky), vodík, dusík, vodní pára, oxid uhličitý CO_2 a určité množství oxidu uhelnatého CO . Výstupní plyn z Clausova systému se proto musí podrobit následnému zpracování, aby se dále snížil celkový obsah síry. Předložený vynález se týká zlepšeného způsobu tohoto následného zpracování.

Známy způsob snižování obsahu sirných složek ve výstupním plynu z Clausova systému je uveden v popisu UK patentu č. 1, 356, 289. Uvedeným způsobem se výstupní plyn z Clausova systému katalyticky redukuje při teplotě nad $175^\circ C$ s použitím redukujícího plynu obsahujícího vodík a/nebo oxid uhelnatý, čímž se převedou jiné přítomné sirné složky na H_2S , a potom se většina H_2S odstraní absorpčním způsobem s použitím vhodného H_2S -selektivního absorpčního rozpouštědla. Katalyzátor použitý pro redukcí výstupního plynu z Clausova systému obsahuje kov skupiny VI a/nebo skupiny VIII nanesený na anorganickém oxidu jako nosiči a obvykle je jím katalyzátor typu $NiMo$ /oxid hlinitý nebo $CoMo$ /oxid hlinitý. Po zpracování absorpcí, se rozpouštědlo obsahující většinu H_2S regeneruje. Takto získaný desorbovaný H_2S se vrací do Clausova regeneračního systému, zatímco regenerované rozpouštědlo se vrací k opětovnému použití. Konečný výstupní plyn po zpracování absorpcí obsahuje již jen malá množství H_2S a uvolňuje se do atmosféry, případně se uvolňuje po spalovacím procesu, který dále sníží obsah H_2S převedením H_2S na SO_2 . V současné době se díky přísnějším regulačním opatřením vztaženým na znečišťování vzduchu a odstraňování zápachu tento spalovací proces aplikuje téměř vždy.

Hlavními reakcemi, které probíhají v redukčním stupni tohoto známého způsobu, jsou hydrogenace CS_2 , SO_2 a S_x (x znamená číslo od 1 do 8), složek obsažených ve výstupním plynu z Clausova systému, za tvorby H_2S a hydrolýza COS a CS_2 za tvorby H_2S a CO_2 . CO obsažený v redukujícím plynu může výhodně reagovat s vodou za tvorby CO_2 a H_2 , ale přítomný CO může reagovat také s SO_2 , H_2S a/nebo S_x za tvorby COS , což je zjevně nežádoucí. Hydrogenace a hydrolýza mohou tedy probíhat v jednom procesu s použitím jednoho katalyzátoru. V průmys-

- lovém provedení je obvykle teplota v uvedeném redukčním stupni mezi 280 až 330 °C. Tyto vysoké teploty totiž podporují vysoké rychlosti hydrogenačních reakcí SO_2 a S_x a zajišťují tak kvantitativní hydrogenaci SO_2 a S_x . Uvedené vysoké teploty dále zabraňují aby elementární síra kondenzovala a absorbovala se na aktivní povrch katalyzátoru, což by vyvolávalo závažné znečištění a proto rychlou deaktivaci katalyzátoru. Výstupní plyn z Clausova systému má obvykle teplotu 130 až 200 °C a musí se proto zahřát na vysokou pracovní teplotu, což se dosahuje zařazením hořáku. V důsledku zařazení hořáku může také probíhat tvorba části redukujícího plynu.
- 10 Nedostatkem aplikace vysoké teploty v redukčním stupni je, že hydrolyza COS na H_2S je podporována nízkými teplotami. Podle toho by bylo výhodné aplikovat v redukčním stupni nižší teploty, protože v tom případě se bude přítomný COS hydrolyzovat na H_2S ve vyšším výtěžku a výsledkem bude nižší obsah COS v konečném, zpracovaném plynu. Současně by však nižší teplota neměla mít za následek sníženou konverzi CS_2 , SO_2 a S_x na H_2S za současného zamezení kontaminace katalyzátoru vyvolané kondenzací a absorpcí síry tak, jak je to jen možné. Další výhodou aplikace nízké teploty by bylo, že nákladný hořák pro ohřev vstupního plynu na potřebnou teplotu by nebyl nutný, a mohl by být nahrazen mnohem levnějším tepelným výměníkem. Z absence uvedeného hořáku také vyplývá, že není zapotřebí přídavné palivo, což je z důvodu řízení procesu výhodné. Ve stávajících systémech s již zařazeným hořákem by se obvykle z důvodů nákladů hořák nenahrazoval tepelným výměníkem, ale kdyby bylo možné aplikovat v redukčním nižší pracovní teplotu, došlo by k nižší spotřebě paliva hořáku, což by se projevilo v nižších provozních nákladech. Ještě další výhodou nižší pracovní teploty by byla v tom, že by umožnila účinnou integraci s Clausovým systémem, zejména s třístupňovým Clausovým systémem. Je nutné si uvědomit, že takováto integrace je z ekonomického hlediska velmi užitečná.
- 25 Problém vysoké hydrogenační reakční teploty na jedné straně a na druhé straně hydrolyzy COS , která je podporována nižšími teplotami, již uvádí John A. Ray a sp., Oil & Gas Journal, červenec 14, 1986, str. 54–57. V této práci je uveden dvoustupňový způsob konverze sirných sloučenin obsažených ve výstupním plynu, který zahrnuje v prvním stupni hydrogenaci za použití katalyzátoru CoMo /oxid hlinitý a v druhém stupni hydrolyzu pro převedení COS na H_2S s použitím aktivovaného katalyzátoru Cr /oxid hlinitý. Vstupní teplota pro hydrogenační reaktor je mezi asi 300 až 350 °C, což nutně vyžaduje použití hořáku pro ohřev vstupního plynu, přičemž hydrolyzační stupeň se provádí při teplotě 177 °C. Proto se výstupní plyn z hydrogenačního stupně před vstupem do hydrolyzačního reaktoru chladí. V této práci je však také popsán způsob uspořádání, ve kterém se použije dělená vsádka hydrogenačního katalyzátoru CoMo /oxid hlinitý a aktivovaného hydrolyzačního katalyzátoru Cr /oxid hlinitý v objemovém poměru 75/25, čímž je možné chladicí mezistupeň vynechat. Aplikovaná teplota při tomto uspořádání je 343 °C. Nevýhoda tohoto uspořádání s dělenou vsádkou katalyzátoru je v tom, že prospěšné účinky nízké teploty na rovnováhu hydrolyzy COS se již nevyužijí. Dále, v obou uvedených uspořádáních je nutný hořák pro dosažení potřebné vysoké reakční teploty.

Podstata vynálezu

- 45 Předložený vynález je zaměřen na způsob snižování celkového obsahu síry v plynu obsahujícím sirovodík jako je výstupní plyn z Clausova systému, kde tento způsob je možné uskutečnit při relativně nízké teplotě a s účinným snížením celkového obsahu síry ve zpracovaném plynu. Bylo zjištěno, že tyto cíle lze realizovat způsobem využívajícím účinek hydrogenačního katalyzátoru na nosiči tvořeném amorfním oxidem křemičitým – oxidem hlinitým a účinek katalyzátoru hydrolyzy.

Vynález se tedy týká způsobu snižování celkového obsahu síry v plynu obsahujícím sirovodík a další sirné složky, kde tento způsob zahrnuje:

- a) uvedení daného plynu do styku s redukujícím plynem v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru obsahujícího nejméně jednu kovovou složku vybranou ze skupiny VIB a VIII periodického systému nanesenou na nosiči obsahujícím směs amorfního oxidu křemičitého a oxidu hlinitého,
 - b) uvedení nejméně části plynu získaného ve stupni a) do styku s katalyzátorem schopným katalyzovat hydrolyzu karbonylsulfidu za tvorby sirovodíku, a
 - c) odstranění sirovodíku z plynu získaného ve stupni (b), čímž se získá jako produkt plyn se sníženým obsahem celkové síry.
- Výraz „celkový obsah síry“ použitý v této přihlášce se týká, pokud není uvedeno jinak, obsahu síry ve všech síru obsahujících sloučeninách v plynu.

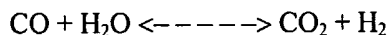
Nosič hydrogenačního katalyzátoru použitý ve stupni a) obsahuje amorfni směs oxidu křemičitého a oxidu hlinitého. Vhodné je použití amorfního oxidu křemičitého–oxidu hlinitého s obsahem oxidu hlinitého v rozmezí od 5 do 75 % hmotnostních, výhodně od 10 do 60 % hmotnostních. Kromě amorfního oxidu křemičitého –oxidu hlinitého je vhodné aby nosič obsahoval pojivo. Typickými pojivovými složkami jsou anorganické oxidy jako je oxid křemičitý a oxid hlinitý, z nichž pro použití podle vynálezu je výhodný oxid hlinitý. Je-li pojivo použito, jeho množství se může pohybovat od 10 do 90 % hmotnostních, výhodně od 20 do 80 % hmotnostních celkové hmotnosti nosiče. Celkový objem pórů nosiče obsahujícího amorfni směs oxidu křemičitého a oxidu hlinitého je vhodně v rozmezí od 0,3 do 1,5 ml/g (stanovený intruzivní porozimetrií se rtutí, ASTM D 4284–88), výhodněji od 0,4 do 1,2 ml/g, přičemž povrchová plocha nosiče je vhodně nejméně 150 m²/g, výhodněji od 250 do 600 m²/g. Je nutné si uvědomit, že po včlenění katalyticky aktivních kovů do nosiče katalyzátoru bude objem pórů a povrchová plocha hotového katalyzátoru nižší než u samotného nosiče.

Kovová složka hydrogenačního katalyzátoru obsahuje nejméně jednu složku tvořenou kovem skupiny VIB a/nebo nejméně jednu složku tvořenou kovem skupiny VIII. Kovová složka skupiny VIII zahrnuje neušlechtilé kovy skupiny VIII jako nikl Ni a kobalt Co stejně tak jako ušlechtilé kovy skupiny VIII jako platinu Pt a paladium Pb. Vhodné kovy VIB jsou například molybden Mo a wolfram W. Hydrogenační katalyzátor vhodně obsahuje kombinaci Mo a/nebo W jako kovu skupiny VIB s Ni a/nebo Co jako kovem skupiny VIII. Alternativně může také vhodně obsahovat Pt a/nebo Pb jako kov skupiny VIII, případně v kombinaci s kovem skupiny VIB jako s W. Výhodné kovové složky hydrogenačního katalyzátoru jsou složky, které obsahují pouze Pt nebo pouze Pb, a složky které obsahují kombinace PtPd, NiW, NiMo, CoMo a PdW. Tyto kovy mohou být obsaženy v elementární formě, ve formě oxidu, v sulfidické formě, nebo ve formě obsahující kombinaci dvou nebo více těchto forem. Obvykle jsou však neušlechtilé kovy alespoň částečně obsaženy v sulfidické formě, protože v této formě mají uvedené kovy nejvyšší odolnost proti sirným složkám přítomným v plynu určenému ke zpracování. Kovová složka skupiny VIB je vhodně obsažena v množství od 1 do 35 % hmotnostních, výhodně od 5 do 25 % hmotnostních, a neušlechtilá kovová složka skupiny VIII je obsažena v množství od 0,5 do 15 % hmotnostních, výhodně od 1 do 10 % hmotnostních. Jsou-li obsaženy ušlechtilé kovy skupiny VIII, Pt a/nebo Pb, jejich vhodné množství je v rozmezí od 0,1 do 10 % hmotnostních, výhodněji v rozmezí od 0,2 do 6 % hmotnostních. Všechna uvedená hmotnostní procenta vyjadřují množství kovu vzhledem k celkové hmotnosti nosiče.

V důsledku použití hydrogenačního katalyzátoru naneseného na nosiči tvořeném amorfni oxidem křemičitým–oxidem hlinitým může být teplota při které se provádí hydrogenace snižena na rozmezí od 150 do 250 °C, výhodněji na 175 až 220 °C, a je tak možné vyhnout se zařízení hořáku pro ohřev vstupního plynu, nebo v případě již stávajících zařízení snížit množství tepelné

energie potřebné pro hořák. V hydrogenačním stupni obvyklý pracovní tlak v rozmezí 0,7 až 2 bary. Redukující plyn by měl obsahovat přinejmenším vodík a/nebo oxid uhelnatý. Z hlediska redukční kapacity je totiž oxid uhelnatý ekvivalentní vodíku, protože je schopen vytvářet vodík in situ při reakci s vodou podle reakční rovnice:

5



Vhodně by měl přiváděný redukující plyn poskytovat alespoň stechiometrické množství vodíku a/nebo oxidu uhelnatého potřebného k úplnému převedení SO_2 a S_x přítomných ve vstupním plynu na H_2S . Obvykle se však přivádí plyn obsahující mezi 1,2 až 2,0 násobkem stechiometrického množství vodíku a/nebo oxidu uhelnatého. Lze přivádět i větší podíly těchto složek, ale hlavně z ekonomických důvodů to není praktické. Ačkoliv výstupní plyn z Clausova systému obsahuje určitý podíl vodíku a oxidu uhelnatého, obvykle se přidává další plyn obsahující vodík a/nebo oxid uhelnatý aby se zajistilo, že plyn obsahuje skutečně dostatečné množství vodíku a/nebo oxidu uhelnatého pro úplnou konverzi CS_2 , SO_2 a S_x přítomných ve vstupním plynu na H_2S . Velmi vhodný způsob pro získání tohoto dostatečného zdroje je substechiometrický proces v hořáku, probíhající například v předcházejícím Clausově systému za tvorby vodíku a oxidu uhelnatého.

Ve stupni b) způsobu podle vynálezu probíhá hydrolyza tím způsobem, že alespoň část redukovaného nebo hydrogenovaného plynu získaného ve stupni a) se uvede do styku s katalyzátorem umožňujícím katalyzovat hydrolyzu COS za tvorby H_2S . Z výše uvedeného vyplývá, že mezi stupni a) a b) není zařazeno žádné mezizpracování jako chlazení. Jako katalyzátor hydrolyzy lze použít jakýkoliv katalyzátor známý v oboru pro katalýzu hydrolyzy COS. Výhodně by katalyzátor hydrolyzy neměl podporovat tvorbu COS, například ve smyslu průběhu reakce kyselého plynu:



Je známo, že zejména bazické hydroxylové skupiny, jako jsou skupiny přítomné v anorganických oxidech jako je oxid hlinitý a oxid titaničitý, katalyzují hydrolyzační reakci. Proto lze katalyzátor pro hydrolyzu ve stupni (b) uvedeného způsobu použít neaktivovaný oxid hlinitý, oxid titaničitý nebo jejich směsi. Případně lze přidat bazické sloučeniny, jako je oxid ceritý (CeO_2), oxid zirkoničitý ZrO_2 , oxidy alkalických kovů Na_2O , K_2O a/nebo hydroxidy NaOH , KOH a oxidy kovů alkalických zemin BaO , MgO , CaO a/nebo hydroxidy Ba(OH)_2 , Ca(OH)_2 . Pokud jsou tyto bazické sloučeniny přítomné, jejich obsah tvoří, počítáno jako kov, vhodně od 0,1 do 20 % hmotnostních, výhodně od 1 do 15 % hmotnostních katalyzátoru pro hydrolyzu. Jako zvláště výhodný katalyzátor pro hydrolyzu pro způsob podle vynálezu byl shledán katalyzátor obsahující přísadek draslíku k oxidu titaničitému (tj. obsahující oxid titaničitý a KOH a/nebo K_2O). Výstupní plyn ze stupně a) obvykle obsahuje dostatečné množství vodních par, tj. přinejmenším stechiometrické množství, potřebné pro hydrolyzu COS a případně přítomného CS_2 .

Katalyzátory použité ve stupních a) a b) se před započetím procesu způsobem podle vynálezu výhodně uvedou do sulfidické formy. Tuto presulfidaci lze provést způsoby známými v oboru, například způsoby uvedenými v Evropských patentových přihláškách č. 181 254; 329 499; 448 435 a 564 317 a Mezinárodních patentových přihláškách č. WO 93/02793 a WO 94/25157. Výhodně je, aby při způsobu podle vynálezu byly neušlechtilé katalyticky aktivní kovy v katalyzátoru přítomné alespoň částečně jako sulfidy, tak aby tyto katalyticky aktivní kovy měly vysokou odolnost vůči sirným složkám přítomným v plynu určenému ke zpracování.

50

Podmínky reakce z hlediska teploty a tlaku aplikované ve stupni b) jsou ve stejných rozmezích jako předcházejícím stupni a) a zahrnují pracovní teploty od 150 do 250 °C, výhodněji 175 až 220 °C, a tlaky v rozmezí od 0,7 do 2 barů.

Stupně a) a b) podle vynálezu lze provádět v několika uspořádáních. Například stupeň a) a stupeň b) lze provést ve dvou oddělených reaktorech. Ačkoliv tato varianta je poměrně nákladná, poskytuje maximální flexibilitu z hlediska řízení procesu a může proto být výhodné ji aplikovat. Velmi vhodné může být toto uspořádání v případě, kde lze modifikovat stávající uspořádání dvou reaktorů.

Stupně a) a b) lze také provádět v jednom reaktoru. Je třeba uvést, že z hlediska nákladů je toto provedení velmi atraktivní. Jedním z velmi výhodných uspořádání s jedním reaktorem zahrnuje uspořádané lože obsahující lože katalyzátoru pro hydrogenaci a lože katalyzátoru pro hydrolýzu. Konfigurace obou loží v uspořádaném loži je takové, aby vstupní plyn prošel nejprve ložem obsahujícím hydrogenační katalyzátor a potom aby prošel ložem obsahujícím katalyzátor pro hydrolýzu. Vstupní plyn může procházet reaktorem ve vzestupném nebo sestupném směru, když lze aplikovat i boční průtok. Objemový poměr lože hydrogenačního katalyzátoru k loži katalyzátoru pro hydrolýzu je především určen množstvím sirných složek, které jsou určeny k hydrogenaci na H_2S a množstvím COS určenému k hydrolýze. Obecně je objemový poměr lože hydrogenačního katalyzátoru k loži katalyzátoru pro hydrolýzu v rozmezí od 50 : 50 do 95 : 5, výhodně od 60 : 40 do 90 : 10.

Další vhodné uspořádání s jedním reaktorem je uspořádání, ve kterém tento jeden reaktor obsahuje nejmeně jedno lože, výhodně jedno lože, obsahující směs částic hydrogenačního katalyzátoru a částic katalyzátoru pro hydrolýzu. Tato směs může vzniknout smísením obou katalyzátorů na základě náhodného výběru, ale může to také být směs, ve které koncentrace hydrogenačního katalyzátoru postupně klesá ve směru toku vstupního plynu. Molekuly obsahující síru přítomné ve vstupním plynu, které se mají hydrogenovat za vzniku H_2S , se tak vždy dostanou někde v katalyzátorovém loži do styku s částicemi hydrogenačního katalyzátoru, přičemž případně ve vstupním plynu přítomné molekuly COS (a CS_2), nebo vzniklé redukci CS_2 , SO_2 nebo S_x pomocí CO při styku s hydrogenačním katalyzátorem se dostanou do styku s částicemi katalyzátoru pro hydrolýzu. Objemový poměr částic hydrogenačního katalyzátoru k částicím katalyzátoru pro hydrolýzu je v rozmezí od 50 : 50 do 99 : 1, výhodně od 65 : 35 do 95 : 5, ještě výhodněji od 60 : 40 do 90 : 10. Také je možné použít kombinaci uspořádaného lože a smíšených katalyzátorů. Tato kombinace může například ve směru toku vstupního plynu obsahovat lože hydrogenačního katalyzátoru a lože obsahující směs hydrogenačního katalyzátoru a katalyzátoru pro hydrolýzu, případně s klesající koncentrací hydrogenačního katalyzátoru ve směru toku plynu. Další výhodnou kombinací je směsné lože, výhodně s klesající koncentrací hydrogenačního katalyzátoru ve směru toku plynu, v kombinaci s ložem obsahujícím katalyzátor pro hydrolýzu. U těchto kombinací se použije stejný celkový objemový poměr hydrogenačního katalyzátoru ke katalyzátoru pro hydrolýzu.

Místo fyzikální směsi částic hydrogenačního katalyzátoru a částic katalyzátoru pro hydrolýzu jako je uvedeno výše, směs obou katalyzátorů může být ve formě jednoho katalyzátoru majícího jak funkci hydrogenačního katalyzátoru tak funkci katalyzátoru pro hydrolýzu. Tímto způsobem se projevují příslušné katalytické účinky na molekuly již v mikroměřítku. Při tomto uspořádání je výhodné zařadit lože katalyzátoru pro hydrolýzu ve směru toku lože „směsného“ katalyzátoru. Vhodný způsob přípravy katalyzátoru, ve kterém jsou spojeny hydrogenační účinky a účinky na hydrolýzu je koextruze uvedeného hydrogenačního katalyzátoru naneseného na amorfním oxidu křemičitém–oxidu hlinitém a uvedeného katalyzátoru pro hydrolýzu.

V určitých případech může být žádoucí uvést vstupní plyn do styku s katalyzátorem pro hydrolýzu před jeho zpracováním ve stupni a) podle vynálezu. To lze například snadno provést zařazením lože, které obsahuje katalyzátor pro hydrolýzu, proti směru toku před lože obsahující hydrogenační katalyzátor. Toto hydrolytické předzpracování může být zvláště prospěšné v případech, kdy plyn obsahuje významná množství (například více než 500 ppmv) CS_2 . Při styku s hydrogenačním katalyzátorem totiž může CS_2 reagovat s vodíkem za tvorby merkaptanů, které se obtížně převádějí dále na H_2S . Z hlediska nepříjemného zápachu merkaptanů a také proto, že při následném spalování přispívají ke zvýšení množství SO_2 uvolněného do vzduchu, je výhodné

udržovat hladinu vytvořených merkaptanů tak nízkou, jak je to jen možné. Jestliže se vstupní plyn obsahující CS_2 uvede nejprve do styku s katalyzátorem pro hydrolýzu, CS_2 se hydrolyzuje a vzniká COS, který snadno dále hydrolyzuje na H_2S . Tímto způsobem se výrazně sníží obsah CS_2 před kontaktem s hydrogenačním katalyzátorem, a účinným způsobem se zabrání případné tvorbě merkaptanů. V případě uspořádání s jedním reaktorem lze hydrolytické předzpracování vhodně provést v uspořádání, ve kterém lože obsahující katalyzátor pro hydrolýzu, výhodně stejný katalyzátor jaký se použije ve stupni b) podle vynálezu, je umístěno proti směru toku před ložem obsahujícím hydrogenační katalyzátor. V případě procesu s uspořádaným ložem z toho vyplývá, že v tomto případě je uspořádané lože rozšířené o třetí lože, které je umístěné před původním uspořádáním dvou loží proti směru toku. Objem tohoto případně zařazeného lože s katalyzátorem pro předzpracování hydrolýzou vzhledem k následujícím ložím je určený obsahem CS_2 ve vstupním plynu, ale obvykle je v rozmezí od 1 : 99 do 30 : 70, výhodně od 5 : 95 do 20 : 80.

Velikost částic katalyzátoru pro použití podle vynálezu může být v širokém rozmezí a zahrnuje běžně používané a obchodně dostupné typy. Vhodné velikosti částic zahrnují částice o průměru od 0,5 mm do 15 mm, výhodněji od 1 do 5 mm. Použité částice katalyzátoru mohou mít jakýkoli tvar známý v oboru jako jsou kulový, kruhový, trojcípý, čtyřcípý, avšak katalyzátor může být použit i v drcené formě.

Ve stupni c) způsobu podle vynálezu se z výstupního plynu ze stupně b) odstraní H_2S a získá se tak produkt se sníženým obsahem síry. Odstranění H_2S z kyselého plynu získaného ve stupni b) lze provést různými způsoby známými v oboru. Široce se používají a pro účely použití podle vynálezu jsou velmi vhodné chemické absorpční způsoby s použitím tekutých H_2S -selektivních absorpčních prostředků. Často aplikované absorbenty zahrnují vodné roztoky alkanolaminů jako je monoethanolamin, diethanolamin, diisopropanolamin, a vodné směsi diisopropanolaminu nebo methyldiethanolaminu a sulfolanu. Obecně zahrnují toto absorpční zpracování absorpční stupeň, ve kterém plyn obsahující H_2S se uvede do styku s tekutým absorpčním prostředkem v absorpční koloně, a regenerační stupeň, ve kterém se H_2S opět z absorpčního prostředku vyjme. Takto získaný desorbovaný H_2S se obvykle vrací do Clausova způsobu regenerace síry, zatímco regenerovaný absorbent se recykluje do absorpční kolony. Konečný výstupní plyn z absorpčního zpracování se potom podrobí tepelnému zpracování nebo katalytickému zpracování spalováním pro převedení malých množství stále ještě přítomného H_2S pomocí kyslíku na SO_2 , a plyn zpracovaný spalováním se potom vypouští do atmosféry.

Alternativně může stupeň c) zahrnovat způsob odstranění H_2S z plynného produktu získaného ve stupni b) reakcí H_2S s vodným roztokem polyvalentního iontu kovu nebo chelátem, kde tato reakce je redoxní a vede k tvorbě elementární síry a polyvalentnímu iontu kovu nebo chelátu v redukovaném stavu, které se pak v následujícím regeneračním stupni převedou zpět na původní polyvalentní iont kovu nebo chelát reakcí s vodným oxidačním prostředkem, jako je kyslík. Jako vhodný polyvalentní kov se obecně aplikuje železo, zatímco vhodné chelatační prostředky zahrnují kyselinu ethylendiamintetraoctovou EDTA a kyselinu nitrilotrioctovou NTA. V počáteční redoxní směsi mohou být přítomné fosforečnanové nebo thiosíranové ionty pro zvětšení velikosti vytvořených krystalů síry. Z vodné reakční směsi se získává vytvořená elementární síra. Příklady takovýchto procesů pro odstraňování H_2S jsou uvedeny například v Evropských patentových přihláškách č. EP 66 310; 152 647; 186 235 a 215 505.

Jak již bylo uvedeno výše, výhodou způsobu podle vynálezu je, že umožňuje použití nižších pracovních teplot účinnou integrací s Clausovým systémem, zejména s třístupňovým Clausovým systémem. Tato integrace může obvykle zahrnovat osazení posledního reaktoru v tomto Clausově systému hydrogenačním katalyzátorem a katalyzátorem pro hydrolýzu používanými v příslušných stupních a) a b) podle vynálezu. To je samozřejmě z hlediska ekonomiky procesu velmi atraktivní.

Vynález je dále objasněn pomocí následujícího příkladu, aniž by rozsah vynálezu byl tímto jednotlivým příkladem nějak omezen.

5 Příklad provedení vynálezu

Plyn obsahující 500 ppmv (počet objemových dílů v celkem milionu objemových dílů) COS, 750 ppmv S_x, 10 000 ppmv H₂S, 250 ppmv CS₂, 2000 ppmv SO₂, 25 % obj. H₂O, 10 000 ppmv H₂ a 5000 ppmv CO se nechá vzestupným způsobem procházet presulfidovaným uspořádaným ložem (celkový objem 625 ml), s hydrogenačním katalyzátorem, které je umístěné pod ložem katalyzátoru pro hydrolyzu v objemovém poměru 90 : 10.

Použitý hydrogenační katalyzátor obsahuje 4,3 % hmotnostního Ni a 13,0 % hmotnostních Mo, které jsou nanášeny na amorfním nosiči tvořeném oxidem křemičitým–oxidem hlinitým s obsahem 55 % hmotnostních oxidu hlinitého. Nosič má celkový objem pórů (Hg) 0,82 ml/g a povrchovou plochu 440 m²/g. Hotový katalyzátor má celkový objem pórů (Hg) 0,64 ml/g a povrchovou plochu 240 m²/g.

Katalyzátor pro hydrolyzu je oxid titaničitý s přísadou draslíku obsahující před presulfidací 2 % hmotnostní KOH.

Částice obou katalyzátorů jsou částice získané rozdrcením o průměru mezi 0,5 až 1,0 mm.

Podmínky zpracování zahrnují teplotu reaktoru 210 °C, tlak 1,2 baru a prostorovou rychlost plynu 1500 h⁻¹.

Složení plynu na výstupu z reaktoru („redukovaný plyn“) se stanoví plynovou chromatografií a infračervenou spektroskopií. Při těchto stanoveních se před analýzou vzorek redukovaného plynu vysuší. Před vysušením měl vzorek redukovaného plynu obsah vody 3,77 % obj. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Po ochlazení se tento redukovaný plyn následně zpracuje v absorpčním systému s použitím vodné směsi methyldiethanolaminu a sulfolanu jako absorpčního rozpouštědla. Tlak vstupního plynu je 1,05 baru a teplota vstupního plynu je 29,5 °C.

Složení plynného produktu se stanoví plynovou chromatografií a infračervenou spektroskopií. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Všechna množství uvedená v tabulce I jsou vztažena na suchý plyn.

Tabulka I

Snížení celkového obsahu síry

složka	vstupní plyn	redukovaný plyn	plynný produkt
COS (ppmv)	667	200	199
SO ₂ (ppmv)	2667	25	—
H ₂ S (ppmv)	13	18 900	528
CO ₂ (% obj.)	0	0,3	27,1
S _x (ppmv)	1000		
CS ₂ (ppmv)	333		

Z tabulky I je zřejmé, že sirné složky přítomné ve vstupním plynu se účinně převedou na H_2S , a 97,2 % z něj se pak odstraní v absorpčním stupni. Navíc redukční reakce a hydrolyza se účinně provedou při teplotě 210 °C, což je teplota výrazně nižší než jsou teploty používané v současně známých způsobech (280–350 °C).

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob snižování celkového obsahu síry v plynu obsahujícím sirovodík a další sirné složky, **vyznačující se tím**, že zahrnuje:
 - a) uvedení tohoto plynu do styku s redukujícím plynem v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru obsahujícího nejméně jednu kovovou složku vybranou ze skupin VIB a VIII periodického systému nanesenou na nosiči obsahujícím amorfni oxid křemičitý–oxid hlinitý,
 - b) uvedení nejméně části plynu získaného ve stupni a) do styku s katalyzátorem pro hydrolyzu umožňujícím katalyzovat hydrolyzu karbonylsulfidu za tvorby sirovodíku, a
 - c) odstranění sirovodíku z plynu získaného ve stupni b), přičemž se získá plyn se sníženým celkovým obsahem síry.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že amorfni oxid křemičitý–oxid hlinitý má obsah oxidu hlinitého v rozmezí od 5 do 75 % hmotn., výhodně od 10 do 60 % hmotn.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že nosič obsahující amorfni oxid křemičitý–oxid hlinitý má celkový objem pórů v rozmezí od 0,3 do 1,5 ml/g, výhodně od 0,5 do 1,2 ml/g.
4. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že hydrogenační katalyzátor obsahuje kombinaci molybdenu a/nebo wolframu jako kovu skupiny VIB s niklem a/nebo kobaltem jako kovem skupiny VIII.
5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že hydrogenační katalyzátor obsahuje platinu a/nebo paladium jako kov skupiny VIII.
6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že katalyzátor pro hydrolyzu použitý ve stupni b) obsahuje oxid ceričitý a oxid hlinitý nebo je to katalyzátor obsahující oxid titaničitý s přísadou draslíku.
7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že stupeň a) a stupeň b) se provedou v jednom reaktoru.
8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že uvedený jeden reaktor obsahuje uspořádané lože obsahující lože s hydrogenačním katalyzátorem a lože s katalyzátorem pro hydrolyzu.

9. Způsob podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedený jeden reaktor obsahuje přinejmenším jedno lože obsahující směs hydrogenačního katalyzátoru a katalyzátoru pro hydrolyzu.

5

10. Způsob podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že plyn obsahující sirovodík se uvede do styku s katalyzátorem pro hydrolyzu před zavedením do stupně a).

10

Konec dokumentu

15