



(19) RU (11) 2 021 004 (13) С1
(51) МПК⁵ В 01 D 53/14, С 01 В 17/04

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4902867/26, 11.10.1990

(46) Дата публикации: 15.10.1994

(56) Ссылки: Авторское свидетельство СССР N 1311764 кл. В 01D 53/14, 1987.

(56) Ссылки: Авторское свидетельство СССР N 1375299, кл. В 01D 53/14, 1988.

(71) Заявитель:

Белорусский технологический институт
им.С.М.Кирова (BY)

(72) Изобретатель: Третьяк Александр
Николаевич[BY],
Новиков Георгий Иванович[BY] , Бутылин
Бронислав Александрович[BY] , Лабуть
Александр Николаевич[BY]

(73) Патентообладатель:
Белорусский технологический институт
им.С.М.Кирова (BY)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в нефтяной, газовой, нефтеперерабатывающей и химической отраслях промышленности. Способ заключается в том, что очищаемый газ контактируют с окислительным раствором, содержащим комплексную соль железа, с этилендиаминтетрауксусной кислотой, взятых

в молярном отношении лигнида к железу не менее 1,1, и последующей регенерацией раствора продувкой воздухом. При этом в исходный раствор вводят серную кислоту в количестве, обеспечивающем pH 2,0 - 2,5. Способ обеспечивает 99%-ную селективность окисления сероводорода до элементарной серы. 1 табл.

R U
2 0 2 1 0 0 4 C 1

R U
2 0 2 1 0 0 4 C 1



(19) RU (11) 2 021 004 (13) C1
(51) Int. Cl. 5 B 01 D 53/14, C 01 B 17/04

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 4902867/26, 11.10.1990

(46) Date of publication: 15.10.1994

(71) Applicant:

Belorusskij tekhnologicheskij institut
im.S.M.Kirova (BY)

(72) Inventor: Tret'jak Aleksandr Nikolaevich[BY] ,
Novikov Georgij Ivanovich[BY] , Butylin
Bronislav Aleksandrovich[BY] , Labut'
Aleksandr Nikolaevich[BY]

(73) Proprietor:

Belorusskij tekhnologicheskij institut
im.S.M.Kirova (BY)

(54) METHOD OF GAS SCRUB FROM HYDROGEN SULFIDE

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology. SUBSTANCE:
gas for scrub is contacted with oxidizing
solution containing complex iron salt with
ethylenediaminetetraacetic acid taken at the
mole ratio ligand:iron at least 1.1
following by regeneration of solution by
blowing through with air. Sulfuric acid is

added to the parent solution at
concentration to make pH 2.0-2.5. Method
provides 99% selectivity of hydrogen sulfide
oxidation to the elemental sulfur. Method
can be used in petroleum, gas and chemical
industries. EFFECT: improved method of gas
scrub. 1 tbl

R
U
2
0
2
1
0
0
4
C
1

R
U
2
0
2
1
0
0
4
C
1

Изобретение относится к очистке газа от сероводорода и может быть использовано в нефтяной и газовой, нефтеперерабатывающей и химической отраслях промышленности.

Известен способ очистки газов от сероводорода, включающий промывку их щелочным раствором комплекса железа (III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) с образованием элементарной серы с последующей регенерацией отработанного раствора воздухом.

Недостатком способа является образование, наряду с элементарной серой, других продуктов окисления сероводорода, например тиосульфатов, что приводит к изменению свойств окислительного раствора. Следует отметить, что по мере накопления этих продуктов окисления сероводорода появляется необходимость их вывода из рабочего раствора.

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности является способ очистки газов от сероводорода путем абсорбции исходным окислительным раствором, содержащим комплексную соль железа (III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой, взятых в мольном отношении лиганда: железо не менее 1,1, с последующей регенерацией продувкой воздухом и добавлением этилендиаминтетрауксусной кислоты в абсорбент, причем этилендиаминтетрауксусную кислоту в абсорбент добавляют в количестве, обеспечивающем мольное отношение добавляемого лиганда к железу, равное 0,5-0,8, и абсорбцию ведут при 10-20%-ном избытке комплексной соли к стехиометрическому количеству сероводорода.

Недостатком способа является низкая селективность реакции окисления сероводорода до серы.

Цель изобретения - повышение селективности реакции окисления сероводорода до серы при сохранении степени очистки газов на высоком уровне.

Поставленная цель достигается тем, что в способе очистки газа от сероводорода путем абсорбции исходным окислительным раствором, содержащим комплексную соль железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой, взятых в молярном отношении лиганда к железу не менее 1,1, с последующей регенерацией продувкой воздухом в окислительный раствор добавляют серную кислоту в количестве, обеспечивающем достижение pH 2,0-2,5;

очистке подвергают газ, содержащий, об.%: метан 40-65, этан 15-30, пропан 9-15, н-бутан 2-7, изо-бутан 1-3, н-пентан 0,2-1,0, изо-пентан 0,2-1,0, гексаны 0,1-1,0, азот 0,3-4,0;

углеводородный газ, содержащий углекислый газ;
углекислый газ.

Изобретение поясняется примерами.

Пример 1. Известный способ (по прототипу) испытывают на лабораторной установке для очистки газа. Абсорбент - раствор комплекса сульфата железа (III) с динатриевой солью

этилендиаминтетрауксусной кислотой концентрацией 0,2 мас.%. Отношение лиганда к железу составляет 1,1 - 1,5 моль/моль железа. Абсорбент подают в абсорбционную колонку диаметром 30 мм и высотой абсорбционной зоны 150 мм. Расход абсорбента 5,5 л/ч. Расход очищаемого газа 600 л/ч. Состав очищаемого газа: сероводород 6,6 об.%, метан - остальное. После окисления сероводорода раствор выводится из абсорбционной колонки и направляется на фильтр для отделения образующейся серы. Затем абсорбент регенерируется продувкой воздуха в отдельной барботажной колонке и насосом подается на очистку газа.

В опытах определяют содержание сероводорода в очищаемом и очищенном газе по ГОСТу 22387.2-83, концентрацию железа - объемным методом (бихроматометрией с индикатором дифениламином), состав очищаемого газа (метан, этан, пропан, н-бутан, изо-бутан, н-пентан, гексаны, азот) - хроматографическим методом по ГОСТу 14920-79, содержание углекислого газа - хроматографическим методом, количество образующейся серы - весовым методом, pH абсорбента - потенциометрическим методом со стеклянным индикаторным электродом.

Известный способ испытывали без добавления серной кислоты при pH 8,0-9,0. Из данных, представленных в таблице, видно, что селективность процесса окисления сероводорода до серы низкая и составляет менее 75%.

Приведенная методика является общей для известного и предлагаемого способов очистки газов.

Пример 2. Предлагаемый способ выполняется аналогично примеру 1, но при добавлении в исходный абсорбент серной кислоты в количестве, обеспечивающем pH абсорбента 2,0-2,5 и запредельные количества.

Как видно из таблицы, селективность реакции окисления сероводорода до серы по мере снижения pH повышается и при достижении pH 2,0 - 2,5 достигается 99%. Дальнейшее понижение pH (менее 2,0) позволяет добиться высокой селективности, но требует затрат большого количества серной кислоты.

Остальные примеры (3, 4 и 5) выполнены аналогично примеру 2 и отличаются составом очищаемого газа. Полученные результаты представлены в таблице.

Таким образом, селективность процесса окисления сероводорода до серы в заявляемом способе повышается, по

R U 2 0 2 1 0 0 4 C 1

сравнению с прототипом, от 75 до 99% за счет обеспечения рН 2,0-2,5 в исходном окислительном абсорбенте путем добавления серной кислоты. Степень очистки газа от сероводорода по предлагаемому способу остается на высоком уровне.

Формула изобретения:

СПОСОБ ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА, включающий окисление его раствором, содержащим комплексную

соль железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой, взятых в молярном отношении лиганда к железу не менее 1, 1, и последующую регенерацию раствора продувкой воздухом, отличающейся тем, что, с целью повышения селективности окисления сероводорода до элементарной серы при сохранении высокой степени очистки, в исходный раствор вводят серную кислоту в количестве, обеспечивающем рН 2,0 - 2,5.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

R U 2 0 2 1 0 0 4 C 1

Способ	Состав очищаемого газа, об. %	Состав комплекса, линганд (моль)/железо (моль)	pH абсорбента
Пример 1(по прототипу)	H ₂ S 6,6 CH ₄ остальное	0,9–1,2	8,0–9,0
Пример 2	H ₂ S 6,6	0,9–1,2	4,0–8,0
Предлагаемый	CH ₄ остальное		2,5–4,0 2,0–2,5 1,0–2,0
Пример 3	H ₂ S 0,1–10 CH ₄ 40–65 C ₂ H ₆ 15–30 C ₃ H ₈ 9–15 н-C ₄ H ₁₀ 2–7 изо-C ₄ H ₁₀ 1–3 н-C ₅ H ₁₂ 0,240 изо-C ₅ H ₁₂ 0,2–1,0 Гексаны 0,1–1,0 N ₂ 0,3–4,0	0,9–1,2	2,5–40 2,0–2,5 1,0–2,0
Пример 4	H ₂ S 0,1–10 CH ₄ 40–60 C ₂ H ₆ 10–20 C ₃ H ₈ 5–10 н-C ₄ H ₁₀ 1–5 изо-C ₄ H ₁₀ 1–2 н-C ₅ H ₁₂ 0,1–1,0 изо-C ₅ H ₁₂ 0,1–1,0 Гексаны 0,1–1,0 CO ₂ 0,1–10 N ₂ 0,3–4,0	0,9–1,2	2,5–4,0 2,0–2,5 1,0–2,0
Пример 5	H ₂ S 0,1 – 10 CO ₂ 90–99,9	0,9–1,2	2,5–4,0 2,0–2,5 1,0–2,0

Продолжение таблицы

Способ	Окислено серо-водорода, г	Выделено серы, г	Селективность, %	Степень очистки газа, %
Пример 1 (по прототипу)	5,112	3,607	75	99,75
Пример 2	4,986	3,75	75–85	99,80
Предлагаемый	4,850	4,106	85–95	99,80
	5,112	4,760	99	99,80
	5,082	4,732	99	99,75
Пример 3	6,231	5,451	85–95	99,80
	6,820	6,351	99	99,80
	6,862	6,390	99	99,75
Пример 4	5,343	4,574	85–95	99,75
	4,861	4,527	99	99,80
	6,132	5,710	99	99,80
Пример 5	4,976	4,351	85–95	99,75
	4,622	4,304	99	99,80
	5,127	4,774	99	99,75

R U 2 0 2 1 0 0 4 C 1

R U 2 0 2 1 0 0 4 C 1