HU 000218157 B

(19) Országkód

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

218 157 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 96 02938
(22) A bejelentés napja: 1996. 10. 24.
(30) Elsőbbségi adatok:
08/543,842 1995. 10. 23. US

(51) Int. Cl.[7]

B 01 D 49/00
A 63 B 43/06

(40) A közzététel napja: 1997. 05. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 2000. 06. 28.

(72) Feltalálók:
Burns, David, The Woodlands, Texas (US)
Epps, Rickey, Houston, Texas (US)

(73) Szabadalmas:
Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp., Danbury, Connecticut (US)

(74) Képviselő:
Schläfer László, DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) **Javított készítmény és eljárás savgázok kezelésére**

KIVONAT

A találmány szerinti javított készítményben és eljárásban savgázok kezelésére hatékony mennyiségben tetraetilénglikol-dimetil-étert és adott esetben más alkilénglikol-alkil-étereket alkalmaznak. A fő tömegében tetraetilénglikol-dimetil-étert tartalmazó elegy jelentős mértékben csökkenti a szén-dioxid mennyiségét például ammóniaszintézisnél. A fő tömegben tetraetilénglikol-dimetil-étert tartalmazó készítmény alkalmazható önmagában, vagy adagolható a keringtetett oldószeráramhoz a tetraetilénglikol-dimetil-éter koncentrációjának a kívánt értékre történő növelése érdekében.

HU 218 157 B

A találmány tárgya javított készítmény és eljárás savgázok kezelésére.

A poli(alkilén-glikol)-dialkil-étereket a gázkezelésben általánosan alkalmazzák a savgázok, így szén-dioxid (CO_2), hidrogén-szulfid (H_2S), karbonil-szulfid (COS), szén-diszulfid (CS_2), merkaptánok és hasonló gázok oldószereként. Az ilyen oldószereket ismertető irodalmakra példaként említhető az US–3.737.392, US–3.824.766, US–837.143, US–4.044.100, US–4.581.154, US–4.741.745 és US–4.946.620 számú irat.

Az irodalmak szerint közismert, hogy a poli(alkilénglikol)-dialkil-éterek, jelen esetben elsősorban a dimetil-éterek, polialkilén adduktumok elegyét tartalmazzák, amelyek általában mintegy 1–9 egység $-(C_2H_4O)-$ képletű etilén-oxid-csoportot tartalmaznak. Ezt a körülményt részletesen ismerteti az US–4.581.154 számú irat, amely a $-(C_2H_4O)-$ homológok eloszlására haranggörbét ad meg, amelynek csúcsát 50 tömeg% értéken a 3-homológ képezi, és mely szerint a 4-homológ maximális mennyisége 40 tömeg%. Az irat kifejti, hogy – legalábbis alacsony hőmérsékleten történő alkalmazáshoz – a legelőnyösebb eloszlás szerint a 3- és 4-homológok egyenként 33 tömeg% mennyiségűek.

A technika állásából ismert készítmények a kívánt felhasználási területen általában hatékonyak, de nem optimálisak. Közelebbről, a gázok kezeléséhez szükség lenne egy olyan készítményre, amely jobban kiegyensúlyozza az illékonyságot és a viszkozitást, és amely legalább egy fontos savas komponens vonatkozásában javítja az eltávolított és a visszamaradt mennyiség arányát. A találmány feladata ilyen készítmény kidolgozása.

A találmány tárgya oldószeres készítmény savas gázszennyeződések gázáramból történő eltávolítására, amely $CH_3O(C_2H_4O)_xCH_3$ általános képletű polietilénglikol)-dimetil-éterek elegyét tartalmazza, a képletben

x értéke 3–9,

ahol az össz-dimetil-éter legalább 50 tömeg%-ában x értéke 4.

A találmány értelmében savas gázszennyeződések gázáramból történő eltávolítása szempontjából előnyösek azok a készítmények, amelyek $CH_3O(C_2H_4O)_xCH_3$ általános képletű poli(etilén-glikol)-dimetil-éterek elegyét tartalmazzák, a képletben

x értéke 3–6,

ahol az össz-dimetil-éter legalább 40 tömeg%-ában x értéke 4, és ahol az össz-dimetil-éter legfeljebb 15 tömeg%-a 3 mol etoxilát és 5 mol etoxilát kombinációja.

A találmány tárgya továbbá eljárás legalább némi szén-dioxidot tartalmazó savgáz oldószerrel történő kezelésére, amelynek során a savgázt megfelelő eszközben (általában abszorberben) olyan oldószerrel érintkeztetjük, amely $CH_3O(C_2H_4)_xCH_3$ általános képletű poli(etilén-glikol)-dimetil-éter elegyet tartalmaz, a képletben

x értéke 3–9,

ahol az össz-dimetil-éter legalább 50 tömeg%-ában x értéke 4.

A találmány tárgya továbbá eljárás savgázokat tartalmazó gázáram kezelésére, amelynek során a gázáramot olyan keringtetett oldószerárammal érintkeztetjük, amely legalább 1 tömeg% dimetil-éter 4 mol etoxilátot tartalmaz és dimetil-éter 3 mol etoxiláttól lényegében mentes.

A találmány keretein belül a „gáz", „savgáz" és hasonló kifejezések természetes gázra, szénhidrogéngázra, szintézisgázra, gőzreformer típusú gázokra és bármilyen más gázra vonatkoznak, amelyek savas-gázos komponenseket tartalmaznak, amiket oldószeres kezeléssel kell eltávolítani. A „lényegében mentes" kifejezés olyan koncentrációt jelent, amely gyakorlatilag nem befolyásolja jelentős mértékben az oldószerelegy szén-dioxid-eltávolító képességét az alkalmazott körülmények között.

A találmány szerinti megoldás előnye a technika állásához képest, hogy növeli a dimetil-éter 4 mol etoxilátkoncentrációját a savgáz, elsősorban a szén-dioxidot tartalmazó savgáz kezelésére alkalmazott oldószerben. Mint a példák igazolják, a dimetil-éter 4 mol etoxilát előre nem látható különleges módon visszatartja a szén-dioxidot, vagyis a kilépő gázokban csökkenti a szén-dioxid mennyiségét. Ennek megfelelően a találmány szerinti megoldás előnyösen alkalmazható az olyan ipari műveleteknél, amelyeknél szükség van a szén-dioxid elválasztására és feltárására, és a szén-dioxid-„csúszás" minimalizálására. Ilyen ipari művelet például az ammóniatermelés, ahol az elválasztott szén-dioxidot az alkil-éter-etoxilát oldószerből kinyerik és feltárják, majd kereskedelmi forgalomba hozzák, vagy iparilag, például karbamid gyártáshoz hasznosítják.

Azt találtuk tehát, hogy a tiszta dimetil-éter 4 mol etoxilát (vagyis a tetraetilénglikol-dimetil-éter) kiválóan alkalmazható savgázok, elsősorban szén-dioxid eltávolítására metánból, természetes gázból, szintézisgázból és szénhidrogéngázból. Egyesül a kiváló savgázaffinitás, a kis viszkozitás és a kis gőznyomás, ami kiemeli a savgáz kezelésére alkalmazott homológ sor más képviselői közül. Összehasonlításul, a trietilénglikol-dimetil-éter viszonylag illékony (viszonylag nagy gőznyomást mutat), és ezért a távozó termékekkel együtt könnyen elillan. Más részről a pentaetilénglikol-dimetil-éter és a magasabb homológok túl viszkózusak, ami különböző problémákat vet fel az érintkeztetés utáni feldolgozás és feltárás során.

A tetraetilénglikol-dimetil-éter előnyösen alkalmazható oldószerként önmagában is, de az alkilénglikol-dialkil-éterek előállítására általánosan alkalmazott módszerek általában nem eredményeznek tiszta termékeket, ezért gazdasági szempontból a tetraetilénglikol-dimeti -éter mellett bizonyos mennyiségben más homológok is elviselhetők. Az ilyen kombinációkban a tetraetilénglikol-dimetil-éter koncentrációja előnyösen legalább mintegy 50 tömeg%, különösen előnyösen legalább mintegy 60 tömeg% elsősorban legalább mintegy 80 tömeg%.

Különösen előnyösnek bizonyult az, ha az etilénoxid homológok eloszlását a 3–6 mol adduktumokra korlátozzuk, vagyis a 4 mol adduktum képezi a készítmény fő tömegét. Ezen belül különösen előnyös, ha a 3 mol, 5 mol és 6 mol etoxilát homológok együttes kon-

centrációja legfeljebb mintegy 15 tömeg%, elsősorban legfeljebb mintegy 10 tömeg% az össz-dimetil-éter elegyre vonatkoztatva. Így például a 3 mol homológ előnyös mennyisége legfeljebb mintegy 2 tömeg%, különösen előnyösen legfeljebb mintegy 1 tömeg% az össz-dimetil-éter elegyre vonatkoztatva.

A kezelés megindításához előnyösen a lehető legtöbb tetraetilénglikol-dimetil-étert tartalmazó oldószert használunk. Alternatív módon eljárhatunk úgy is, hogy nagy mennyiségű tetraetilénglikol-dimetil-étert tartalmazó oldószert adunk a berendezésben használt oldószerhez, és így a tetraetilénglikol-dimetil-éter átlagos koncentrációját megnöveljük. A tetraetilénglikol-dimetil-éter keringtetett koncentrációja előnyösen legalább mintegy 50 tömeg%. Ha a szomszédos homológok koncentrációját a fent leírt módon korlátozzuk, előnyös hatás biztosítható 50 tömeg%-nál jóval kisebb koncentrációjú 4 mol adduktummal is. Sőt a 3 mol adduktumtól lényegében mentes készítmény esetében kielégítő hatás biztosítható akár mintegy 1 tömeg% koncentrációjú 4 mol adduktummal is. A 4 mol adduktum koncentrációja azonban előnyösen legalább mintegy 30 tömeg%, különösen előnyösen legalább mintegy 60 tömeg% az oldószerelegyre vonatkoztatva. Ideális összetétel esetében a készítményben a tetraetilénglikol-dimetil-éter mennyisége elérheti a 100 tömeg%-ot is. Azt találtuk továbbá, hogy a tetraetilénglikol-dimetil-éter koncentrációjának viszonylag kis növelésével meglepő módon csökken a kilépő gázzal elvesztett szén-dioxid mennyisége. Ezzel összhangban azt találtuk továbbá, hogy a keringtetett tetraetilénglikol-dimetil-éter koncentrációjának növelésével a keringtetési sebesség jelentősen csökkenthető a kilépő gázzal távozó szén-dioxid mennyiségének növekedése nélkül. Ezeket a hatásokat a példák igazolják.

A találmányt közelebbről az alábbi példákkal mutatjuk be anélkül, hogy az oltalmi kör a példákra korlátozódna.

A példákban bemutatott eljárásokat két külön ammóniaszintetizáló berendezésben végezzük, amelyekben a savgáz kezelésére már kereskedelmi forgalomban kapható oldószert használnak, amely polietilén-oxid-dimetil-éterek elegye, és amelynek megközelítő összetétele az etoxilát homológok vonatkozásában:
7 tömeg% 3 mol, 22 tömeg% 4 mol, 29 tömeg% 5 mol, 23 tömeg% 6 mol, és a maradék magasabb homológ. Az átlagos móltömeg mintegy 270, és az átlagos homológszám 5.

Minden esetben a kezelendő gázt az abszorber alján vezetjük be, és a tiszta oldószert a berendezés tetején adagoljuk. A bevezetett gáz összetétele mintegy 17 mol% CO_2, 0,5 mol% CH_4, 20 mol% N_2, 0,2 mol% CO és 62 mol% H_2. Az oldószert a felfelé áramló gázzal érintkeztetjük, amelynek során az oldószer lefelé áramlik az abszorberoszlopon. A savgázban dús oldószert az abszorberoszlop alján vezetjük el, majd csökkentett nyomáson egy első forralótartályban gyorsan felforraljuk. Az első szakaszban kiforralt gázt visszavezetjük a bevezetett gázba, és így növeljük a hidrogén feltárását és a szén-dioxid tisztaságát az ezt követő forralások során. Az első forralótankból elvezetett oldószer még mindig tartalmaz abszorbeált szén-dioxidot, ezért egy második forralótartályba vezetjük, ahol a szén-dioxidot lényegében teljes mennyiségében kiforraljuk, és termék formájában eltávolítjuk. A második forralótartályból elvezetett oldószerben visszamaradó szén-dioxid-nyomokat egy sztrippelőoszlopban távolítjuk el levegő segítségével, ahol a szén-dioxid-eltávolítás már teljes. Megjegyezzük, hogy az oldószer kívánt esetben újból felforralható, ha a savgázok nagymértékű feltárására vagy a gáz jellemzőinek javítása érdekében nagy tisztaságú oldószeres készítményre van szükség. A szén-dioxidtól mentes oldószert a sztrippelőoszlop aljáról elvezetjük, lehűtjük, és visszajuttatjuk az abszorber tetejére.

1. példa

Találmány szerinti készítményt állítunk elő, amelynek összetétele mintegy 85 tömeg% tetraetilénglikol-dimetil-éter, 1 tömeg% trietilénglikol-dimetil-éter, 8 tömeg% pentaetilénglikol-dimetil-éter, 3 tömeg% hexaetilénglikol-dimetil-éter, 2 tömeg% polietilénglikol-monometil-éter és 1 tömeg% víz. Ezt a kísérleti készítményt adagoljuk a keringtetett oldószerhez olyan mennyiségben, hogy az 1. táblázatban megadott tetraetilénglikol-dimetil-éter koncentrációt érjük el. Kontrollként a keringtetett oldószert használjuk önmagában. Az eredményeket az 1. táblázatban adjuk meg.

1. táblázat

Oldószer	Összehas.	Tal. szer.
4 mol homológ (tömeg%)	22	70
A bevezetett gáz mennyisége (MMSCFD)	23,9	23,9
A bevezetett gáz nyomása (Pa)	$3,86 \cdot 10^6$	$3,93 \cdot 10^6$
A bevezetett CO_2-koncentráció (mól%)	17	17
Elvezetett CO_2-koncentráció (mól%)	1,7	0,89
Oldószer-keringtetés (g/perc)	1008	868
A tiszta oldószer hőmérséklete (°C)	3,9	1,1
A dús oldószer hőmérséklete (°C)	11,1	10,5
1. forralás hőmérséklete (°C)	10,5	8,5
1. forralás nyomása (Pa)	$6,07 \cdot 10^5$	$5,87 \cdot 10^5$
2. forralás hőmérséklete (°C)	7,2	6,1
2. forralás nyomása (Pa)	$6,89 \cdot 10^3$	$6,89 \cdot 10^3$
A sztrippelőlevegő mennyisége (scfm)	840	820

Különösen figyelemre méltó, hogy az elvezetett szén-dioxid-koncentráció mintegy 50%-kal kisebb, míg a keringtetett oldószer mennyisége szintén közel 15%-kal kisebb. Az ammóniaszintézis módszeréből következik, hogy a fokozott szén-dioxid-termelés lényegesen megemelt bejövetelt jelent, és az oldószer-keringtetés csökkentése jelentős energiamegtakarítással jár. Ha az oldószer keringtetését azonos szinten tartjuk, és a gázátvezetést ennek megfelelően növeljük, a találmány szerinti megoldás gazdasági előnyei még jobban látszanak.

2. példa

Az 1. példa szerinti műveletet megismételjük egy másik, de hasonló elven működő ammóniagyártó berendezésnél. Az 1. példában leírtakhoz hasonlóan itt is összehasonlító és találmány szerinti vizsgálatot végzünk, amikor is a készítményt a meglévő kereskedelmi oldószeráramba vezetjük a tetraetilénglikol-dimetil-éter-koncentráció növelése érdekében. Az eredményeket a 2. táblázatban adjuk meg.

2. táblázat

Oldószer	Összehas.	Tal. szer.
4 mol homológ (tömeg%)	19	23
A bevezetett gáz mennyisége (MMSCFD)	160	160
A bevezetett gáz nyomása (Pa)	$3{,}21 \cdot 10^6$	$3{,}19 \cdot 10^6$
Bevezetett CO_2-koncentráció (mól%)	18	18
Elvezetett CO_2-koncentráció (mól%)	0,407	0,336
Oldószer-keringtetés (g/perc)	7 516	7 476
A tiszta oldószer hőmérséklete (°C)	2,2	0
A dús oldószer hőmérséklete (°C)	8,9	7,2
1. forralás nyomása (Pa)	$6{,}35 \cdot 10^5$	$6{,}21 \cdot 10^5$
2. forralás nyomása (Pa)	$5{,}0 \cdot 10^4$	$4{,}5 \cdot 10^4$
A sztrippelőlevegő mennyisége (scfm)	17 015	15 914

Az eredmények alapján figyelemre méltó, hogy a tetraetilénglikol-dimetil-éter koncentrációjának 4%-kal történő növelésével jelentős mértékben csökkenthető a szén-dioxid-veszteség.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Oldószeres készítmény savgázszennyeződések eltávolítására természetes gáz-, szénhidrogéngáz- vagy szintetikus gázáramokból, *azzal jellemezve,* hogy $CH_3O(C_2H_4)_xCH_3$ általános képletű polietilénglikol-dimetil-éter elegyet tartalmaz, a képletben
x értéke 3–9,
ahol az összdimetil-éter legalább 50 tömeg%-ában x értéke 4.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, ahol az összdimetil-éter legalább 60 tömeg%-ában x értéke 4.

3. Készítmény savgázszennyeződések eltávolítására természetes vagy szénhidrogéngáz-áramokból, *azzal jellemezve,* hogy $CH_3O(C_2H_4O)_xCH_3$ általános képletű polietilénglikol-dimetil-éter elegyet tartalmaz, a képletben
x értéke 3–6,
ahol az össz-dimetil-éter legalább 40 tömeg%-ában x értéke 4 és az össz-dimetil-éter legfeljebb 15 tömeg%-a 3 mol etoxilát, 5 mol etoxilát és 6 mol etoxilát kombinációja.

4. A 3. igénypont szerinti készítmény, ahol az összdimetil-éter legfeljebb 2 tömeg%-a 3 mol etoxilát.

5. Eljárás legalább kevés szén-dioxidot tartalmazó savgáz oldószerrel történő kezelésére, *azzal jellemezve,* hogy a savgázt olyan oldószerrel érintkeztetjük, amely $CH_3O(C_2H_4)_xCH_3$ általános képletű polietilénglikol-dimetil-éter elegyet tartalmaz, a képletben
x értéke 3–9,
ahol az össz-dimetil-éter legalább 50 tömeg%-ában x értéke 4.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a távozó szén-dioxid mennyiségét csökkentjük az oldószer keringtetési arányának egyidejű csökkentésével.

7. Eljárás savgázszennyeződések gázáramból történő eltávolítására, *azzal jellemezve,* hogy a gázáramot 1. igénypont szerinti oldószeres készítménnyel érintkeztetjük.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az oldószeres készítményt a savgáz kezelésére korábban alkalmazott oldószeres készítményhez adagoljuk.

9. Eljárás savgázokat tartalmazó gázáram kezelésére, *azzal jellemezve,* hogy a gázáramot olyan keringtetett oldószerárammal érintkeztetjük, amely legalább 1 tömeg% dimetil-éter 4 mol etoxilátot tartalmaz, és dimetil-éter 3 mol etoxiláttól lényegében mentes.

Kiadja a Magyar Szabadalmi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Törőcsik Zsuzsanna osztályvezető
Windor Bt., Budapest