



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212693

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 13 03 80
(21) (PV 1716-80)

(51) Int. Cl.³
C 10 K 1/14

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 10 84

(75)
Autor vynálezu

KUBIČKA RUDOLF ing. CSc., LITVÍNOV, DOMALÍP VRATISLAV ing., MOST,
ANDRUS LUDVÍK, LÁNSKÝ JIŘÍ, LITVÍNOV

(54) Způsob vypírky kysličníku uhličitého z generátorového plynu

1

Vynález se týká vypírky kysličníku uhličitého z generátorového plynu, umožňující intenzifikovat výrobu syntetického plynu pro metanol a oxonaci olefinů.

Vhodnou surovinou pro výrobu syntetického plynu je generátorový plyn, vyrobený parciální oxidací ropných zbytků, uhlí, dehtů a dalších paliv.

Při zplyňování mazutu vodní párou a kyslíkem se pracuje např. za tlaku kolem 3,5 MPa a teplotách kolem 1 400 °C. Získaný generátorový plyn se nejprve zbaví obsaženého sirovodíku a karbonylsulfidu. Při selektivní vypírce sirovodíku a karbonylsulfidu se s dobrým výsledkem používá alkazidový louh; v tomto případě se obsažený karbonylsulfid po vypírce sirovodíku z generátorového plynu v prvním stupni hydrolyzuje a vzniklý sirovodík se v druhém stupni opět vypírá alkazidovým louhem. Zbytkový obsah sirovodíku a karbonylsulfidu je ve vypraném generátorovém plynu obvykle nižší než 25 mg/m³n. Takto předčištěný generátorový plyn se zbavuje obsaženého kysličníku uhličitého vypírkou v pračce pomocí vodných roztoků alkanolaminů. Při použití technického trietanolaminu se používá jako prací roztok vodný 30 až 35% trietanolamin.

Používaný technický trietanolamin obsahuje obvykle kolem 10 % dietanolaminu a malé množství monoetanolaminu. Kromě trietanolaminu lze obdobně používat metyldietanolamin, dietanolamin a izopropanolaminy.

Po vypírce kysličníku uhličitého se získává generátorový plyn se zbytkovým obsahem kysličníku uhličitého nižším než 1 % obj. Takto upravený generátorový plyn je výchozí surovinou při přípravě syntetického plynu pro metanol; mísí se se surovým vodíkem v takovém poměru, aby vyhovoval požadavkům syntézy metanolu.

212693

Vypraný generátorový plyn lze přímo použít pro oxonaci olefinů; před použitím v oxonačním zařízení se syntézní plyn odsíří na pevně uloženém adsorbentu a v případě potřeby se obsah kyslíčnicku uhličitého dále sníží.

O výrobu syntézních plynů pro metanol a oxonaci je rostoucí zájem a je také žádoucí zvyšovat výrobu těchto syntézních plynů i na stávajícím instalovaném zařízení bez větších nároků na investiční prostředky.

Nyní bylo zjištěno, že lze na stávajícím výrobním zařízení zvýšit výrobu syntézního plynu pro výrobu metanolu a oxonaci olefinů, a to tím, že se zvýší stávající kapacita instalované vypírky kyslíčnicku uhličitého, ve které se jako prací kapalina používá 28 až 37% vodný roztok techn. trietanolaminu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že při vypírce kyslíčnicku uhličitého z generátorového plynu, získaného parciální oxidací ropných a dehtových surovin vodným roztokem technického trietanolaminu, metyldietanolaminu, dietanolaminu nebo izopropanolaminů, aktivovaným přídatkem aktivátorů, jako např. 1,6-diaminhexanu nebo aminoetyletanolaminu, zejména vodným 28 až 37% roztokem technického trietanolaminu s obsahem 1 až 10 % 1,6-diaminhexanu, vypírací roztok prochází mechanickým filtrem v množství 3 až 10 m³ a dále přes filtr naplněný aktivním uhlím s objemovou rychlostí 1 až 2,5 m³/m³ hod. a přes vrstvu anexu s objemovou rychlostí 1,5 až 4 m³/m³. Z cirkulujícího pracího roztoku se tak pravidelně odstraňují látky mechanické a kyselé povahy, které účinnost vypírky kyslíčnicku uhličitého zhoršují.

V cirkulujícím roztoku techn. trietanolaminu byly nalezeny zejména tyto látky kyselé povahy: kyselina mravenčí, octová, chlorovodíková a N,N-dimetylaminoctová. Kyselina N,N-dimetylaminoctová přechází do cirkulujícího roztoku z alkalizové pračky, ve které se z generátorového plynu selektivně vypírá obsažený sirovodík. Na obsah stržené kyseliny N,N-dimetylaminoctové lze usuzovat také podle obsahu draslíku, poněvadž se z alkalizové pračky strhává draselná sůl této kyseliny.

V cirkulující prací kapalině se nejvíce hromadí kyselina mravenčí, která vzniká ve výrobním zařízení z kyslíčnicku uhelnatého a vodní páry, a jejímu vzniku, zejména v úseku vysokoteplotní a nízkoteplotní konverze, nelze zabránit. Zjištěna byla i přítomnost kyseliny octové; tato kyselina vzniká v úseku nízkoteplotní konverze. Jak bylo zjištěno, obohatí se cirkulující prací roztok kyselinou mravenčí a dalšími kyselými složkami za několik měsíců na hodnotu odpovídající 300 až 350 mval na litr a tento prací roztok vypírá kyslíčnick uhličitý hůře než prací roztok, který kyselé složky neobsahuje anebo jen v malé míře, např. 30 mval/l.

Jak bylo zjištěno, vypírací schopnost prací kapaliny ovlivňuje přídavek vhodného aktivátoru; zvyšuje se vypírací schopnost pracího roztoku, tj. jeho kapacita, a také rychlost vypírky kyslíčnicku uhličitého.

Přídavek aktivátoru má tedy obdobný důsledek, jaký by měla instalace další pračky anebo instalace nové pračky s větším pracovním objemem. Ke zlepšení vypírky kyslíčnicku uhličitého lze k cirkulujícímu pracímu roztoku přidávat jednotlivé aminy anebo jejich směsi v množství až 20 %.

Vhodné vlastnosti mají aminy, které obsahují minimálně jednu primární anebo sekundární anebo terciární aminoskupinu. Při výrobě vhodných aminů je žádoucí přihlížet k jejich bodu varu; pro vypírku kyslíčnicku uhličitého jsou vhodnější ty, které mají za podmínek vypírky nízkou tenzi par, takže do vypraného plynu nepřecházejí anebo jen v minimální míře. Žádoucí je také, aby se přidané aminy v prací kapalině dobře rozpouštěly. Z praktického hlediska budou používány především ty aminy, jejichž výroba je zavedena anebo se snadno zajistí. Vhodné vlastnosti mají alifatické aminy a jejich deriváty, jako C₂, C₃, C₄, C₅, C₆ diaminy, jako např. 1,6-diaminhexan, 3-(2-aminoetyl)aminopropylamin, N,N-bis(3-aminopropyl)etylén-

diamin, dále aminoalkanoly, např. 2-amino-2-metyl-3-pentanol, piperidin substituovaný v poloze 2 (např. 2-piperidinmetanol), aminoetyldietanolamin, aminoetyletanolamin, 1-(2-hydroxyethyl)piperidin a další aminy.

Vhodnou surovinou pro přípravu aktivátorů vypírky kysličníku uhličitého jsou i alkanolaminy, jako trietanolamin, dietanolamin, metyldietanolamin a obdobné izopropanolaminy.

Uvedený výčet nijak neomezuje výběr a použití dalších aminů jako aktivátorů.

Vliv přidaného aktivátoru a kyselých podílů na absorpční schopnost pracího roztoku a na rychlost absorpce kysličníku uhličitého v pracím roztoku je zřejmý z těchto údajů, které byly získány měřením při parciálním tlaku kysličníku uhličitého 75 kPa a při teplotě 70 °C.

Použitý prací roztok	Obsah kyselých podílů jako HCOOH g/l	Obsah aktivátoru g/l	Absorpční schopnost l _N CO ₂ /l	Rychlost absorpce (poměrná, vyčíslená na původní 35 % trietanolaminu)
1. Vodný roztok obsahující 35% techn. trietanolamin	Ø	Ø	12,80	100
2. Vodný roztok obsahující 35% techn. trietanolamin po 24 měsíčním provozu	13	Ø	7,56	46
3. Vodný roztok 32% techn. trietanolaminu	Ø	30	36,27	283
4. Vodný roztok 32% techn. trietanolaminu po 24měsíčním provozu	13	30	21,99	181
5. Vodný roztok obsahující 32% techn. trietanolamin po 24 měsících provozu a po odstranění kyselých podílů	0,8	30	32,81	242

Při vypírce kysličníku uhličitého je důležité nejen množství prosazeného generátorového plynu, ale i míra odstranění kysličníku uhličitého.

Při vypírce odsířeného generátorového plynu o složení

CO ₂	3,9 % obj.
CO	45,80 % obj.
H ₂	48,70 % obj.
CH ₄	0,30 % obj.
N ₂ + Ar	1,30 % obj.

Je zbytkový obsah v provozně vypraném plynu v závislosti na vlastnostech cirkulující prací kapaliny uveden v následující tabulce I. Je zřejmé, že odstraňování složek kyselé povahy z cirkulující prací kapaliny a současný přídavek aktivátoru má výrazný vliv na zlepšení a umožňuje zvýšení výkonu při uspokojivém stupni vypírky kysličníku uhličitého

T a b u l k a I

Prací kapalina	Prosazené množství gen. plynu m^3/h	Množství prací kapaliny na m^3 n vypraného plynu	Zbytkový obsah CO_2 % obj.
Vodný roztok techn. trietanolaminu 32%, obsah. 13 g/l kyselých podílů (jako HCOOH)	23 500	2,76	1,1
Vodný roztok techn. trietanolaminu 32%, obsah. 3 % hmot. aktivátoru (1,6-diamino- hexanu anebo aminoetyldietanolaminu), zbavený kyselých podílů na 0,8 g/l (jako HCOOH)	30 500	2,28	0,8

Přídavek aktivátoru a pravidelné odstraňování kyselých složek z cirkulujícího pracovního roztoku pomocí nově začleněného filtru a anexové stanice umožní zvýšit výrobu syntézního plynu pro metanol a oxonaci, a to bez větších investičních nákladů a bez zvýšení počtu pracovníků obsluhy výrobního zařízení.

Na míru rozšíření výroby syntézního plynu pro metanol a oxonaci lze usuzovat podle následujících příkladů 1 a 2.

V příkladu 1 je popsána výroba syntézního plynu podle dosud zavedeného postupu a v příkladu 2 je popsána zvýšená výroba syntézního plynu umožněná přídavkem aktivátoru a pravidelným odstraňováním kyselých látek z cirkulačního pracovního roztoku.

P ř í k l a d 1

Generátorový plyn zbavený sirovodíku a karbonylsulfidu na zbytkovou hodnotu kolem $25 \text{ mg}/\text{m}^3$ na dvojestupňové alkazidové pracce se začleněnou hydrolyzou karbonylsulfidu obsahuje na vstupu do absorpční kolony 4,1 % mol. CO_2 . Množství vstupujícího generátorového plynu je $23\,500 \text{ m}^3/\text{N}$. Kysličník uhlíčitý je vypírán cirkulačním pracím roztokem obsahujícím 32 % technického trietanolaminu při 55°C a tlaku 2,7 MPa; obsah kyselých složek, jako kyseliny mravenčí, je až 13 g/l.

Vypraný generátorový plyn v množství $22\,706 \text{ m}^3/\text{h}$ s obsahem 1,2 mol. % kysličníku uhlíčitého se mísí s $11\,794 \text{ m}^3/\text{h}$ surového vodíku, čímž se získá $34\,500 \text{ m}^3/\text{h}$ syntézního plynu určeného pro výrobu metanolu.

Do absorpční kolony se přivádí $62,67 \text{ m}^3$ cirkulačního roztoku, tj. 2,76 l na m^3 n vypraného plynu.

Nasyčený cirkulační roztok se zbavuje kysličníku uhlíčitého po uvolnění z pracovního tlaku na 110 kPa na hlavě regenerační kolony a při teplotě 100°C na spodku regenerační kolony.

P ř í k l a d 2

Dosavadní zařízení na vypírku kysličníku uhlíčitého je doplněno o kontinuálně pracující filtr, na kterém se asi 5 % cirkulačního roztoku zbavuje obsažených suspendovaných látek a tím se obsah mechanických nečistot udržuje na hodnotě kolem 0,1 g/l. Dále se vypírka kysličníku uhlíčitého doplní o zařízení, na kterém se z cirkulačního pracovního roztoku odstraňují obsažené kyselé látky.

Toto zařízení se skládá z mechanického filtru, z filtru naplněného aktivním uhlím a z filtru naplněného anexem. Jako anex byl naplněn anex Wofatit SBW; tento anex má kapacitu 0,85 val/l a regeneruje se obvyklým způsobem pomocí 4% sodného louhu.

Pro dobrou funkci anexového filtru je žádoucí, aby ve vstupním pracovním roztoku nebyly obsaženy pevné podíly: proto se dbá na dobrou funkci předřazených filtrů.

Přes filtrační zařízení a anexový filtr prochází část cirkulujícího pracovního roztoku v množství 15 m³/h, a to např. po dobu 3 hodin jednou za týden. Bylo ověřeno, že při tomto dávkování lze udržet koncentraci kyselých podílů (jako kyseliny mravenčí) v cirkulačním roztoku na hodnotě pod 1 g/l. Přitom se pracuje na naplněném aktivním uhlí s objemovou rychlostí 2 m³/m³ . h a na anexovém filtru s objemovou rychlostí 3 m³/m³/h.

Kysličník uhličitý se vypírá cirkulačním pracovním roztokem obsahujícím 32 % techn. trietanolaminu, aktivovaného 3 % hm. 1,6-diaminohexanem a obsahující obvykle pod 1 g/l kyselých podílů (jako kyseliny mravenčí).

Absorpční kolonou prochází 30 350 m³n/h odsířeného generátorového plynu, obsahujícího 4,1 % mol. kysličníku uhličitého.

Vypraného plynu se získá 29 000 m³N/h s obsahem 0,8 % mol. kysličníku uhličitého. Z tohoto množství se oddělí 3 500 m³n/h, odsíří na pevném adsorbentu, např. ZnO, a vede se do výroby oxonace propylenu.

Ke zbývajícím 25 500 m³n/h vypraného plynu se přidá 13 500 m³n/h surového vodíku a tak se získá 39 000 m³n/h syntetického plynu pro výrobu metanolu.

Do absorpční kolony se dávkuje 66,12 m³/h cirkulačního roztoku, tj. 2,28 l na m³n vypraného plynu.

Nasyčený cirkulační roztok se zbavuje kysličníku uhličitého po uvolnění z pracovního tlaku na 130 kPa na hlavě regenerační kolony a při teplotě 106 °C na spodku regenerační kolony.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob vypírky kysličníku uhličitého z generátorového plynu, získaného parciální oxidací ropných a dehtových surovin, umožňující zavést intenzifikovanou výrobu syntetických plynů pro výrobu metanolu a oxonaci olefinů nebo umožňující zvýšit výrobu těchto plynů na stávajícím zařízení, při němž se kysličník uhličitý vypírá vodným roztokem technického trietanolaminu, metyldietanolaminu, dietanolaminu nebo izopropanolaminů, aktivovaným přísadkou aktivátoru, jako například 1,6-diaminohexanem nebo aminoetyletanolaminem, zejména vodným 28 až 37% roztokem technického trietanolaminu, ke kterému bylo přidáno 1 až 10 % 1,6-diaminohexanu, vyznačující se tím, že vypírací roztok prochází mechanickým filtrem v množství 3 až 10 m³ a dále přes filtr naplněný aktivním uhlím s objemovou rychlostí 1 až 2,5 m³/m³h a přes vrstvu anexu s objemovou rychlostí 1,5 až 4 m³/m³.