



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGNINGSSKRIFT

73655

C
(45)

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ C 02 F 5/10, 1/50, 1/58
// A 01 N 35/02, C 08 G 6/00

SUOMI-FINLAND

(Fi)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	834046
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	03.11.83
(23) Alkupäivä - Giltighetsdag	03.11.83
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	08.06.84
(44) Nähtävöksiänon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.07.87
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	07.12.82

Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 3245139.3 Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt,
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Wolfgang Merk, Hanau, Karl-Heinz Rink, Hanau,
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Akroleiinin ja formaldehydin polykondensaatiotuotteiden käyttö rikkivedyn ja rautasulfidin poistamiseen vesipitoisista järjestelmistä - Användning av polykondensationsprodukter av akrolein och formaldehyd för avlägsnande av svavelväte och järnsulfid i vattenhaltiga system

(57) Tiivistelmä

Rikkivedyn ja rautasulfidin poistamiseksi vesijärjestelmistä veteen lisätään vesiliukoisia pienimolekyylisiä polykondensaatiotuotteita, jotka on valmistettu kondensoimalla akroleiinia ja formaldehydiä moolisuhteessa välillä 1:1 ja 1:10 vesi- tai vesi-orgaanisessa väliaineessa emäksisen katalysaattorin läsnäollessa. Kondensaatioreaktio voidaan myös suorittaa vesiliukoisen yksi- tai useampiarvoisen alkoholin ja/tai happoamidin läsnäollessa.

(57) Sammandrag

För avlägsnande av svavelväte och järnsulfid i vattensystem insätts vattenlösliga, lågmolekyylära polykondensationsprodukter, vilka framställts genom kondensation av akrolein och formaldehyd i ett molförhållande mellan 1 : 1 och 1 : 10 i vatten- eller vattenhaltigt organiskt medium i närvaro av en basisk katalysator. Kondensationsreaktionen kan även utföras i ytterligare närvaro av vattenlösliga en- eller flervärd alkoholer och/eller syraamider.

Akroleiinin ja formaldehydin polykondensaatiotuotteiden käyttö rikkivedyn ja rautasulfidin poistamiseen vesipitoisista järjestelmistä

5 Keksinnön kohteena on polykondensaatiotuotteiden, jotka on valmistettu kondensoimalla akroleiinia ja formaldehydiä moolisuhteessa välillä 1:1 ja 1:10 vesi- tai vesiorganaisessa väliaineessa emäksisen katalysaattorin läsnäollessa, käyttö rikkivedyn ja rautasulfidin poistamiseksi vesipitoisista järjestelmistä.

10 On jo tunnettua käyttää akroleiinia rikkivedyn poistamiseen vesipitoisista järjestelmistä hajun poiston saavuttamiseksi ja yhteisvaikutuksessa hiilidioksidin kanssa happamien kaasujen aiheuttamien korroosioitten estämiseksi tai pitämiseksi mahdollisimman pienenä. Akroleiinin vaikutus on tosin hyvä, mutta sen käytöllä on kuitenkin myös huomattavia haittoja, ennen kaikkea sen äärimmäisen pistävän hajun vuoksi jo mitättömissä väkevyyksissä ja sen alhaisen leimahduspisteen vuoksi. Myös pienten määrien akroleiinia jakaminen lyhyessä ajassa homogeenisesti veteen tuottaa melkoisia vaikeuksia, vaikka akroleiini onkin noin 18 % vesiliukoinen.

20 Nyt keksittiin, että akroleiinin käyttöön rikkivedyn poistamiseen vesipitoisista järjestelmistä liittyvät haitat voidaan välttää, kun akroleiinin asemesta käytetään pienimolekyylisiä akroleiinin ja formaldehydin polykondensaatiotuotteita.

30 Näiden polykondensaatiotuotteiden käyttö on toteutettavissa hyvin yksinkertaisesti, koska ne ovat helposti vedellä ohennettavia. Sitä paitsi ne ovat oleellisesti hajutomia kuin akroleiini. Niiden vaikutus rikkivedyn poistamiseen ylittää suunnilleen akroleiinin vaikutukseen, samoin on reaktionopeus rikkivetyä lisättäessä sama kuin akroleiinin. Sitä paitsi on polykondensaattien myrkyllisyys oleellisesti pienempi kuin akroleiinin, mitä osoittaa LD₅₀-arvojen vertailu, molemmat laskettuina 100 % vaikuttavasta aineesta:

akroleiinin LD_{50} : 42 mg/kg (rotta, suun kautta)

akroleiinin ja formaldehydin polykondensaation moolisuhteessa 1:4 LD_{50} : 830 mg/kg (rotta, suun kautta)

5 Keksinnön mukaisesti käytettävät polykondensaatiotuotteet valmistetaan kondensoimalla akroleiinia ja formaldehydiä moolisuhteessa välillä 1:1 ja 1:10, edullisesti välillä 1:2 ja 1:4, vesi- tai vesi-orgaanisessa väliaineessa emäksisen katalysaattorin läsnäollessa.

10 Sopivia emäksisiä katalysaattoreita ovat esimerkiksi natriumin tai kaliumin hydroksidit tai karbonaatit ja ammoniakki. Erikoisen soveltuvia ovat primaariset, sekundaariset ja tertiääriset amiinit. Edullisesti käytetään piperidiiniä. Katalysaattoreita käytetään määrässä välillä 0,1 - 5 paino-%, edullisesti välillä 0,5 - 1 paino-%, laskettuna 15 käytettyjen akroleiinin ja formaldehydin painosta.

Formaldehydi voidaan lisätä sekä formaldehydin vesiliuoksen että paraformaldehydin, tällöin vettä lisäämällä, muodossa.

20 Monissa tapauksissa on edullista suorittaa kondensaatioreaktio lisäksi vesiliukoisten yksi- tai useampiarvoisten alkoholeiden ja/tai happoamidien läsnäollessa. Alkoholeja ja happoamideja voidaan lisätä määrissä enintään yksi mooli käytettyä akroleiinimoolia kohti ja ne liittyvät ainakin osittain muodostuvaan polykondensaatiotuotteeseen. Sopivia 25 alkoholeja ovat esimerkiksi metanoli, etanoli, n-propanoli, isopropanoli, etyleeniglykoli, 1,4-butaanidioli, trietyleeniglykoli ja muut vesiliukoiset polyglykolit. Erikoisen sopiva on allyylialkoholi. Sopivia amideja ovat esimerkiksi asetamidi, urea tai kaprolaktaami. Erikoisen sopiva on 30 formamidi.

Edullista on sekä taloudellisin että tehokkuusperustein käyttää polykondensaatteja, joitka on valmistettu pelkästään akroleiinista ja formaldehydistä moolisuhteessa 1:4.

35 Kondensaatioreaktio on vahvasti eksoterminen. Suhteellisen pienessä mitassa reaktio voidaan kyllä suorittaa sillä tavalla, että reagoivat aineet sekoitetaan ja sitten lisätään katalysaattori, suuremmassa mittakaavassa on kuitenkin

suositeltavampaa aloittaa vain osasta reagoivia aineita tai vettä tai yhtä alkoholia yhdessä katalysaattorin kanssa ja lisätä loput reagoivista aineista hitaasti annoksittain tai jatkuvasti sellaisella nopeudella, että vapautuva reaktio-

5

lämpö ongelmitta voidaan johtaa pois.
Keksinnön mukaista käyttöä varten rikkivedyn sitojaksi, johon myös jo mahdollisesti muodostunut rautasulfidi sitoutuu, käytetään kondensaatioreaktiossa muodostuneet polykondensaatiotuotteet välittömästi saatujen vesi- tai vesi-

10

orgaanisten liuosten muodossa. Käyttöväkevyydet ovat kuiva-aineesta laskettuna alueella välillä noin 1 - noin 2000 ppm. Tämä toimintaväkevyyden, joka alkaa jo muutamasta ppm:stä, on käytännön käyttövaatimus, jotta korroosioilmiöt voidaan tuloksellisesti estää.

15

Luonnollisesti myös suuremmat väkevyydet kuin 2000 ppm ovat ilman muuta käyttökelpoisia, mutta eivät taloudellisista syistä mielekkäitä. Tavallisesti polykondensaatiotuotteita käytetään väkevyydessä välillä 5 - 500 ppm. Vain jos korroosiota jo esiintyy ja rautasulfidia on jo muodostunut, voidaan rikkivedyn poistumisen ja hydrolyysin välityksellä tapahtuvan rautasulfidin hajoamisen ajaksi muutamaksi viikoksi annostelua suurentaa, esimerkiksi alueella 1000 - 2000 ppm. Kun sitten käsittely on joh-

20

tanut haluttuun tulokseen, voidaan väkevyyden jälleen pienentää vastaavasti.

25

Keksinnön mukaisesti käytettävillä polykondensaatiotuotteilla, jotka ovat myös biosidisesti aktiivisia, on kaksi toisiaan täydentävää vaikutusta:

1. Biosideinä ne estävät levien kasvua ja tuhoavat vedessä eläviä mikro-organismeja, niin myös sulfaattia pelkistäviä bakteereja. Kuitenkin vasta tämä bakteerilaji on se, joka muodostaa ylipäättään rikkivetyä rikkiä sisältävistä orgaanisista aineista.

30

2. Rikkivedyn kaappaajina polykondensaatit poistavat mahdollisesti kuitenkin pienissä määrissä muodostuneen rikkivedyn ja estävät täten rautasulfidin muodostuksessa ilme-

35

nevän korroosion.

Tällainen korroosionesto on erittäin tärkeä erikoi-
sesti maaöljyn kuljetusalueella arvokkaitten kuljetuslait-
teistojen suojelemiseksi ja niiden käyttöiän ja esim. kulje-
tusletkujen kohdalla myös maaöljykentän kuljetussaannon li-
säämiseksi.

Ilman mainitunlaisia varotoimenpiteitä muodostuva
rautasulfidi voi mahdollisesti hienoksi jakautuneena huu-
toutua irralleen ja tukkia maaöljykentän geologisesti huo-
koisen esiintymäkilvilajin osittain tai jopa täysin. Tällöin
kuljetuskelpoinen maaöljymäärä pienenee ja kentän täysin
tukkeutuessa estyy kokonaan. Jotta suurin ponnistuksin öl-
jyn kuljetusta varten avattua maaöljykenttää ei menetettäi-
si, ovat korroosiota aiheuttavat kentän happamoittamiset
välttämättömiä rautasulfidin aiheuttaman tukkeutumisen vält-
miseksi, joka ei luonnollisestikaan käytettäessä tässä ku-
vattua menetelmätapaa, ole tarpeen.

Myös muilla käyttöalueilla, joissa mätänemisproses-
seissa voi muodostua rikkivetyä, esim. jäteveden puhdistus-
moissa, voidaan polykondensaatteja lisäämällä sekä estää
rikkivedyn muodostuminen että myös pienissä määrissä siitä
huolimatta muodostunut rikkivety poistaa reaktion avulla
jätevesijärjestelmästä. Luonnollisesti myös tällä alueella
toivotun korroosion estymisen ohella esiintyy vielä muina
toivottuina tuloksina jäteveden puhdistuminen myrkyistä ja
hajusta. Koska kunnalliset puhdistamot useimmiten ovat lä-
hellä asuttuja seutuja, tarkoittaa jäteveden hajuttomaksi
tekeminen paikkakunnalle suuressa määrin ympäristön suojelua.

Seuraavissa esimerkeissä kuvataan keksinnön mukaises-
ti käytettävän polykondensaatiotuotteen valmistusta ja sen
rikkivedyn- ja/tai rautasulfidin poiston tehon tutkimista.
Prosenttiluvut tarkoittavat, ellei toisin ole ilmoitettu,
painoprosentteja.

Esimerkki 1

Sekoittimella varustettuun 250 ml pyörökolvipalautus-
jäähdytyslaitteeseen lisätään 72,6 ml formaldehydin vesi-
liuosta (pitoisuus 37 %, tiheys 1,116) = 1 moolia ja 0,5 ml
piperidiiniä ja seos lämmitetään 70°C:seen. Sekoittaen lisä-

tään tiputtamalla homogeeninen seos, joka sisältää 34,5 ml akroleiinia (puhtaus 96 %, tiheys 0,845) = 1/2 moolia ja lisää 72,6 ml yllä esitettyä formaldehydiliuosta = 1 mooli sellaisella nopeudella, että saavutetaan, mutta ei ylitetä, 80°C maksimilämpötila. Tähän tarvitaan 3 minuutin aika. Lisäksi sekoitetaan vielä 1 tunnin ajan 80°C:ssa ja jäädytetään sitten huoneen lämpötilaan.

Näin saadun akroleiinin ja formaldehydin polykondensaatiotuotteen moolisuhteessa 1:4 teho rikkivedyn- ja/tai rautasulfidin poistoon tutkitaan eri väkevyyksissä.

100 ml:aan tislattua vettä liuotetaan astettaisella laimennusmenetelmällä alunperin väkevämmästä liuoksesta 1,2 mg natriumsulfidia. $9 \text{ H}_2\text{O}$ ($M = 240$) ja lisäämällä 0,36 mg suolahappoa ($M = 36$) vapautetaan siitä stokiometrisen määrä 0,17 mg = 1,7 ppm rikkivetyä. Pieni määrä rikkivetyä on tunnistettavissa selvästi hajusta.

Tähän liuokseen lisätään vastaavasti laimentaen nyt 1,76 mg liuospolykondensaattia. Tämä polykondensaattimäärä vastaa alunperin lisättyä akroleiinimäärää 0,56 mg, mutta vapaata akroleiinia ei enää ole käytettävissä.

2-3 päivän kuluessa huoneen lämpötilassa häviää rikkivedyn haju täysin ja muodostuu hajuton liuos. Rikkivety sitoutuu jopa tässä pienessä väkevyydessä käytännöllisesti katsoen kvantitatiivisesti hajun hävitetessä akroleiini/formaldehydi-polykondensaattiin.

Esimerkki 2

Työskennellään analogisissa olosuhteissa kuten esimerkissä 7 käyttäen 100 ml tislattua vettä, siihen liuotetaan kuitenkin 1,2 mg natriumsulfidin $9 \text{ H}_2\text{O}$. ($M = 240$) ja 0,36 suolahapon ($M = 36$) lisäksi sopivasti laimentaen 1,4 mg rautasulfaattia ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, $M = 278$). Näissä olosuhteissa muodostuu rautasulfidia, joka tosin ei saostu, koska käytetyssä pienessä väkevyydessä sen liukoisuustulo ei vielä ylity. Liuos haisee rikkivedylle, jota ilmeisesti esiintyy tasapainossa rautasulfidin kanssa.

Analogisesti esimerkin 1 kanssa lisätään jälleen vastaavasti ohentaen 1,76 mg liuospolykondensaattia, johon si-

sältyy reagoinut akroleiinimäärä 0,56 mg.

Rikkivedyn reaktiossa polykondensaatin kanssa, myös tasapainossa olevasta rautasulfidista, muodostuu 2 päivässä 20°C:ssa hajuton liuos.

5 Esimerkki 3

100 ml:aan tislattua vettä liuotetaan asteittaisella laimennusmenetelmällä alunperin väkevämmästä liuoksesta 12 mg natriumsulfidia $\cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ($M = 240$) ja lisäämällä 3,6 mg suolahappoa ($M = 36$) vapautetaan siitä stokiometrinen määrä 10 1,7 mg = 17 ppm rikkivetyä. Rikkivety on tässä väkevyydessä selvästi tunnistettavissa hajunsa perusteella.

Tähän liuokseen lisätään nyt 17,6 mg esimerkin 1 liuos- polykondensaattia. Tämä määrä vastaa polykondensaatin valmistukseen käytettyä akroleiinimäärää 5,6 mg, vapaata akroleiinia ei kuitenkaan enää ole käytettävissä. 15

2 päivän kuluessa huoneen lämpötilassa rikkivedyn haju häviää täysin ja muodostuu hajuton liuos. Rikkivety sioutuu käytännöllisesti katsoen kvantitatiivisesti hajun hävitessä akroleiini/formaldehydi-polykondensaattiin.

20 Esimerkki 4

Työskennellään analogisissa olosuhteissa kuin esimerkissä 3 käyttäen 100 ml tislattua vettä, siihen liuotetaan kuitenkin 12 mg natriumsulfidin $\cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ($M = 240$) ja 3,6 mg suolahapon ($M = 36$) lisäksi rautasulfaattia 14 mg määrä 25 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $M = 278$) sopivasti laimentaan. Näissä olosuhteissa muodostuu rautasulfidia hienojakoisena mustana sakkana. Liuos haisee myös edelleen rikkivedylle, jota vielä on tasapainossa rautasulfidin ohella.

Analogisesti esimerkin 3 kanssa lisätään jälleen vastaavasti laimentaan 17,6 mg liuospolykondensaattia. Tämän polykondensaattimäärän valmistamiseen tarvittiin 5,6 mg akroleiinia. 30

Rikkivedyn reaktiossa polykondensaatin kanssa, myös tasapainossa olevasta rautasulfidista (FeS), muodostuu 2 35 päivän kuluttua 20°C:ssa hajuton liuos. Rautasulfidi muuttuu tällöin hydrolyysin avulla rautahydroksidiksi, joka pienessä väkevyydessä kuitenkin liukenee käytettävissä olevaan veteen.

Esimerkki 5

100 ml:aan tislattua vettä asteittaisella laimennusmenetelmällä alunperin väkevämmästä liuoksesta 120 mg natriumsulfidia ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $M = 240$) ja lisäämällä 36 mg suolahappoa ($M = 36$) vapautetaan siitä stokiometrinen määrä 17 mg = 17 ppm rikkivetyä. Muodostunut rikkivety on tunnistettavissa voimakkaasta hajusta.

Tähän liuokseen lisätään nyt 176 mg liuospolykondensaattia esimerkissä 1. Tämä polykondensaattimäärän valmistamiseksi tarvittiin 56 mg akroleiinia ($M = 56$), vapaata akroleiinia ei kuitenkaan enää esiinny.

1-2 päivän kuluessa huoneen lämpötilassa häviää rikkivedyn hajua täysin ja muodostuu hajuton liuos. Rikkivety reagoi käytännöllisesti katsoen kvantitatiivisesti hajun hävitessä akroleiini/formaldehydi-polykondensaatin kanssa.

Esimerkki 6

Työskennellään analogissa olosuhteissa kuin esimerkissä 5 käyttäen 100 ml tislattua vettä, kuitenkin mukaan liuotetaan 120 mg natriumsulfidin ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $M = 240$) ja 36 mg suolahapon ($M = 36$) lisäksi rautasulfaattia ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $M = 278$) määrä 140 mg sopivasti laimentaan. Heti muodostuu musta, hienojakoinen rautasulfidisakka. Liuos haisee myös edelleen rikkivedylle, jota vielä esiintyy tasapainossa rautasulfidin ohella.

Analogisesti esimerkin 5 kanssa lisätään jälleen 176 mg liuospolykondensaattia. Tämän polykondensaattimäärän valmistamiseksi tarvittiin 56 mg akroleiinia ($M = 56$). Vapaata akroleiinia ei polykondensaatiassa kuitenkaan enää ole.

Rikkivedyn reaktiossa, myös hydrolysoituvasta rikkisulfidista (FeS), polykondensaatin kanssa muodostuu 1-2 päivän kuluttua huoneen lämpötilassa hajuton liuos, jossa on ruosteenruskea rautahydroksidisakka, joka on muodostunut rautasulfidista.

Patenttivaatimus

Polykondensaatiotuotteiden, jotka on valmistettu kondensoimalla akroleiinia ja formaldehydiä moolisuhteessa välillä 1:1 ja 1:10 vesi- tai vesi-orgaanisessa väliaineessa emäksisen katalysaattorin läsnäollessa, käyttö rikkivedyn ja rautasulfidin poistamiseen vesipitoisista järjestelmistä.

Patentkrav

10

Användning av polykondensationsprodukter, vilka framställts genom kondensation av akrolein och formaldehyd i ett molförhållande mellan 1:1 och 1:10 i vatten- eller vattenhaltigt organiskt medium i närvaro av en basisk katalysator, för avlägsnande en svavelväte och järnsulfid i vattenhaltiga system.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-