

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 945

Patent dodatkowy
do patentu

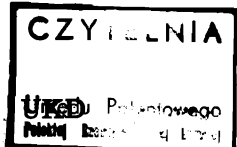
Kl. 26d,9/01

Zgłoszono: 13.IX.1969 (P. 135 816)

Pierwszeństwo: 14.IX.1968 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C10k 1/14

Opublikowano: 2.VII.1973



Właściciel patentu: Badische Anilin — und Soda-Fabrik A. G., Ludwigshafen (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób usuwania CO_2 i/albo H_2S z gazów, zawierających olefiny i związki acetyleny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania CO_2 i/albo H_2S z gazów, zawierających olefiny i acetyleny, przez skontaktowanie tych gazów w strefie absorpcyjnej z wodnym roztworem soli metalu alkalicznego aminokwasów.

Usuwanie dwutlenku węgla i siarkowodoru z mieszanin gazu syntezowego, które zawierają zasadniczo dwutlenek węgla, wodór i tlenek węgla, przez wymywanie za pomocą wodnych roztworów soli aminokwasów, stosuje się od dawna w technice chemicznej. W ten sposób można oczyszczać, np. gaz ziemny, gaz skonwertowany, gaz wodny lub gazy, które otrzymuje się w wyniku zgazowania oleju albo zgazowania ciśnieniowego z węgla kamiennego.

Znany jest również sposób usuwania CO_2 i H_2S z gazów krakingowych, które otrzymuje się w wyniku rozszczepiania węglowodorów na olefiny, przez przemycanie rozcieńczonym ługiem sodowym. Wyłaniają się przy tym trudności wskutek wytrącania w ługu po przemycaniu polimerów o dużej lepkości, które trzeba usuwać, np. przez odsączenie, oddzielenie albo traktowanie organicznymi rozpuszczalnikami nie mieszającymi się z wodą, aby lepiej wykorzystać ług sodowy przez powtórne użycie. Sposób ten ma jednak tę poważną wadę, że zużyty ług sodowy trzeba poddać bardzo kłopotliwej wstępnej obróbce ściekowej.

Proponowano już także usuwanie CO_2 i/albo

2

H_2S z gazów, które zawierają olefiny i acetyleny przez obróbkę wodnym roztworem soli metalu alkalicznego kwasów aminowych, przy doprowadzeniu gęstości tego roztworu w temperaturze 20°C do wartości 1,15—1,25, w temperaturze leżącej w granicach 20 — 50°C pod normalnym lub podwyższonym ciśnieniem.

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania CO_2 i/albo H_2S z gazów, które zawierają olefiny i acetyleny, w którym gazy te kontaktuje się z wodnym roztworem soli metalu alkalicznego aminokwasów, przy czym gęstość tego roztworu doprowadza się w temperaturze 20°C do wartości 1,10—1,25, w temperaturze leżącej w granicach 20 — 60°C , korzystnie 35 — 50°C , pod normalnym lub podwyższonym ciśnieniem w strefie absorpcyjnej, roztwór opuszczający tę strefę, ewentualnie po uprzednim rozprężeniu, uwalnia się od CO_2 i/albo H_2S w strefie desorpcji przez ogrzewanie do temperatury 95 — 110°C i ten roztwór zawraca się do strefy absorpcji.

Sposób według wynalazku polega na tym, że przed i/albo po strefie desorpcji wodny roztwór soli metalu alkalicznego aminokwasów kontaktuje się z mieszaniną węglowodorów, która składa się zasadniczo z benzenu i jego homologów, i mieszaninę węglowodorów po tej obróbce oddziela się ponownie od roztworu wodnego.

Obróbkę węglowodorową roztworu wodnego

przeprowadza się na ogół w temperaturze 20–70°C, korzystnie 40–70°C.

Szczególnie korzystnie można stosować ten sposób do oczyszczania gazów, które wytwarza się przez termiczne rozszczepianie benzyny, oleju do silników wysokoprężnych lub surowej ropy naftowej w temperaturze 700–950°C, ewentualnie w obecności pary wodnej. Gazy takie zawierają, oprócz stosunkowo małych ilości siarkowodoru i CO₂, głównie olefiny jak etylen, propylen i buteny, wodór, metan, obok związków acetylenowych, jak acetylen, metyloacetylen i winyloacetylen, butadienu i innych dwuolefin.

Jako ciecz myjącą do oddzielenia H₂S i CO₂ stosuje wodny roztwór soli metalu alkalicznego aminokwasów, zwłaszcza sole potasowe tauryny, N-metylotauryny, glikokolu, α-alaniny, N-/β-etoksy/-tauryny, sarkozyny albo N-/β-aminoetylo/-tauryny. Szczególnie korzystny jest roztwór soli potasowej kwasu N-metylo-α-aminopropionowego. Można je stosować oddzielnie lub w mieszaninie. Wodny roztwór doprowadza się w temperaturze 20°C do gęstości 1,10–1,25, korzystnie 1,15–1,20. Stosowana ilość roztworu zależy, np. od ilości H₂S i CO₂, która ma być usunięta, od stężenia tych substancji w mieszaninie gazów, od wymaganej czystości końcowej, od ciśnienia, temperatury i czasu obróbki mieszaniny gazowej. Najkorzystniejsze warunki można łatwo ustalić dla poszczególnych przypadków.

Stwierdzono dalej, że korzystnie jest także dodawać do wodnego roztworu soli metalu alkalicznego aminokwasów inhibitory polimeryzacji, jak dwuetylohydroksyloamina, trójnonylofenylofosforyn albo pirogalol i w szczególności sole metalu alkalicznego kwasu azotawego w ilościach 5–5000 ppm, korzystnie 50–500 ppm. Korzystny okazał się dodatek 10–5000 ppm, zwłaszcza 50–2000 ppm, mieszaniny, którą otrzymano jako pozostałość po destylacji oktanolu, nonanolu i/abno dekanolu otrzymanego metoda okso.

Mieszanina ta zawiera głównie pochodne alkoholi w postaci eterów, estrów kwasów karboksylowych i ketonów. Ponadto zawiera jeszcze niewielkie ilości alkoholi i soli sodowych lub potasowych kwasów karboksylowych. Liczba kwasowa tej mieszaniny wynosi na ogół 5–40, liczba estrowa 5–40, liczba ketonowa 1–8, liczba wodorotlenowa 50–230. Temperatura zapłonu wynosi około 110–125°C, lepkość 2,5–3,5° Englera. Pod normalnym ciśnieniem w temperaturze około 340°C przedestylowuje około 80% objętościowych. Mieszaninę tę można dodawać samą, lub też razem z wyżej wymienionymi inhibitorami polimeryzacji.

Dzięki tym zabiegom osiąga się to, że wodny roztwór soli metalu alkalicznego aminokwasów nie pieni się i polimeryzacja obecnych w gazach skłonnych do polimeryzacji związków zostaje wstrzymana.

Proces przeprowadza się pod normalnym lub podwyższonym ciśnieniem, korzystnie w zakresie ciśnień 5–50 kG/cm², korzystnie 15–35 kG/cm². Można przy tym pracować jedno lub wielostopniowo.

Mieszanina węglowodorów, którą traktuje się

wodny roztwór, powinna mieć gęstość 0,825–0,885 w temperaturze 15°C. Składa się ona zasadniczo z benzenu, toluenu, ksylenów, etylobenzenu i metyloetylobenzenów. Korzystnie stosuje się mieszaninę węglowodorów, która zawiera 60–90% wagowych związków aromatycznych o 6–9 atomach węgla w cząsteczce. Niewielkie ilości, np. do ogółem około 5% wagowych, polimeryzujących związków, jak styren, cyklopentadien lub metylostyren, nie przeszkadzają w sposobie według wynalazku. Poza tym dopuszczalne są niearomatyczne węglowodory o około 7–12 atomach węgla w cząsteczce w ilości do 35% wagowych.

Obróbkę wodnego roztworu soli metalu alkalicznego aminokwasów mieszaniną węglowodorów można przeprowadzać bezpośrednio po absorpcji CO₂ i/abno H₂S (naładowany roztwór) albo po desorpcji CO₂ i/abno H₂S (regenerowany roztwór). Korzystne jest przy tym intensywne zmieszanie oczyszczanego, wodnego roztworu soli metalu alkalicznego aminokwasów z mieszaniną węglowodorów. Obróbkę węglowodorową można przeprowadzić pod normalnym lub podwyższonym ciśnieniem, np. do 30 kG/cm². Stosowana ilość mieszaniny węglowodorów zależy np. od temperatury obróbki, od ilości usuwanych polimerów i przemieszania mieszaniny węglowodorów z oczyszczanym roztworem. Z reguły stosuje się na 1000 l oczyszczanego roztworu 50–150 l mieszaniny węglowodorów.

Na załączonym rysunku dla bliższego objaśnienia wynalazku przedstawiono schemat procesu. Przewodem 1 wprowadza się strumień oczyszczanego gazu do kolumny 2 absorbera. Oczyszczony strumień gazu wyładowuje się przewodem 3. Przewodem 4 wprowadza się regenerowany roztwór soli aminokwasów w przeciwnym kierunku do kolumny 2. Przewodem 5 wyładowuje się naładowany ług z kolumny 2 i miesza się w mieszalniku 6 z mieszaniną węglowodorów, doprowadzaną przewodem 7. W pojemniku 8 oddziela się wodną fazę od fazy węglowodorowej. Przewodem 9 usuwa się mieszaninę węglowodorów. Przewodem 10 przez wymiennik ciepła 11 roztwór naładowany H₂S i CO₂ przechodzi do desorbera 12. Tutaj za pomocą pary przewodem 13, który jest wprowadzony od dołu do desorbera 12, odpędza się pobrany H₂S i CO₂, oraz ewentualnie rozpuszczone jeszcze w roztworze węglowodory. Odpędzone gazy odprowadza się przewodem 14. Przewodem 15 przechodzi regenerowany roztwór do pompy 16 i stamtąd do wymiennika ciepła 11, w którym roztwór oddaje znaczną część swego ciepła strumieniowi cieczy, przepływającej do desorbera 12. Po przejściu przez chłodnicę 17 oziębiony roztwór przechodzi ponownie przewodem 4 z powrotem do kolumny 2 absorbera. Poza opisanym tutaj bezpośrednim ogrzewaniem parą można również kolumnę desorbera 12 ogrzewać parą pośrednio. W tym przypadku zamyka się zawór 18, i otwiera zawory 19, 20 i 21. Przewodem 22 przechodzi roztwór do wężownicy 23 i przewodem 24 napowrót do kolumny 12. Przy tym sposobie pracy otrzymuje się wodę kondensacyjną, która pozostaje w skraplaczu 25 i może być podawana częściowo z powrotem przewodem 26 przez pompę 27 na głowicę kolumny absorbera 2.

Przez dodanie wody w tym miejscu można oczyścić od CO_2 i H_2S strumień gazu uwolnić od ewentualnie porwanych razem kropelek łągu. Przy bezpośrednim ogrzewaniu kolumny 12 parą doprowadza się wodę przewodem 28.

Podczas przeprowadzania procesu według wynalazku w kolumnie absorbera 2 nie mogą skraplać się z surowego gazu żadne węglowodory $\text{C}_3\text{--C}_5$. Można tego uniknąć np. w ten sposób, że stosuje się temperaturę gazu, oczyszczanego od CO_2 i/lbo H_2S , który wchodzi przewodem 1 do kolumny absorbera 2, niższą od temperatury regenerowanego roztworu soli aminokwasów, który przechodzi przewodem 4 do kolumny absorbera 2. Stwierdzono mianowicie, że w przypadku częściowego wykropienia tych węglowodorów ulega pogorszeniu usuwanie polimerów z roztworu soli aminokwasów przez mieszaninę węglowodorów według wynalazku. Poza tym roztwór pieni się znacznie silniej.

5 pomocą trzech przenośników ślimakowych. Poniżej przykład I. 1500 normalnych m^3 gazu z rozszczepienia, który składa się zasadniczo z wodoru, metanu, etylenu, propylenu, 200 ppm H_2S , 50 ppm CO_2 , 2,2% wagowych butadienu i 0,4% wagowych propinu i propadienu podaje się pod ciśnieniem 28 kG/cm^2 w temperaturze 45°C w sposób ciągły w ciągu godziny na dolną część kolumny półkowej. Do górnej części kolumny wprowadza się w sposób ciągły 60 l/godzinę wodnego roztworu soli potasowej kwasu N-metylo- α -aminopropionowego o gęstości 1,18 i o temperaturze 50°C pod takim samym ciśnieniem. W głowicy kolumny wytwarza się mieszanina gazowa, z której CO_2 i H_2S są praktycznie całkowicie usunięte. Resztkowa zawartość CO_2 i H_2S wynosi jeszcze ogółem 4 ppm. Naładowany roztwór przechodzi z odстойnika kolumny przez zawór rozprężający i przestrzeń mieszania, w której roztwór miesza się z 5 l mieszaniny węglowodorów o gęstości 0,854 w temperaturze 15°C , złożonej w ilości do 70% z mieszaniny benzenu, toluenu i ksylenów, do pojemnika pośredniego, w którym utrzymuje się ciśnienie 2 kG/cm^2 . Po upływie około 30 minut wodną fazę (naładowany roztwór) rozpręża się do normalnego ciśnienia i podaje przez wymiennik ciepła na głowicę kolumny desorbera i uwalnia od CO_2 i H_2S przez ogrzanie do temperatury około 100°C . Zawartość polimeru w wodnej fazie została obniżona z 2,1 g/l do 0,45 g/l. Po oziębieniu i zagęszczeniu roztworu przychodzącego z odстойnika kolumny desorbera zwraca się ją z powrotem na głowicę pierwszej kolumny. Stosując zamiast mieszaniny węglowodorów według wynalazku mieszaninę węglowodorów alifatycznych o 5—9 atomach węgla, można obniżyć zawartość polimeru wodnej fazy przy pozostałych niezmiennych warunkach tylko do 1,7 g/l.

Przykład II. 1500 normalnych m^3 gazu z rozszczepienia, który składa się zasadniczo z wodoru, metanu, etylenu, propylenu, 200 ppm H_2S , 50 ppm CO_2 , 2,2% wagowych butadienu i 0,4% wagowych

propinu i propadienu, poddaje się pod ciśnieniem 28 kG/cm^2 w temperaturze 45°C w sposób ciągły w ciągu godziny na dolną część kolumny półkowej. Do górnej części kolumny wprowadza się w sposób ciągły 60 l/godzinę wodnego roztworu soli potasowej kwasu N-metylo- α -aminopropionowego o gęstości 1,18 i o temperaturze 50°C pod takim samym ciśnieniem. W głowicy kolumny otrzymuje się mieszaninę gazową, z której CO_2 i H_2S są praktycznie całkowicie usunięte. Resztkowa zawartość CO_2 i H_2S wynosi jeszcze ogółem 3 ppm. Naładowany roztwór przechodzi przez zawór rozprężający i przez wymiennik ciepła na głowicę kolumny desorbera. Przez ogrzewanie do temperatury 103°C zostaje uwolniony od CO_2 i H_2S . Z odстойnika kolumny desorbera odciąga się regenerowany roztwór i po przejściu przez wymiennik ciepła miesza się dokładnie z 5 l mieszaniny węglowodorów w temperaturze 55°C i pod ciśnieniem 3 kG/cm^2 . Mieszanina węglowodorów zawiera 40% wagowych benzenu, 30% wagowych toluenu, 20% wagowych węglowodorów aromatycznych C_8 i 10% wagowych węglowodorów aromatycznych C_9 i ma gęstość 0,870 w temperaturze 15°C . Po 40 minutach mieszania w pojemniku pośrednim wodną fazę podaje się ponownie przez pompę tłokową na głowicę kolumny absorbera. Wodny roztwór zawiera jeszcze 0,02 g/l polimeru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania CO_2 i/lbo H_2S z gazów, zawierających olefiny i acetyleny przez skontaktowanie tych gazów w temperaturze $20\text{--}60^\circ\text{C}$ i przy normalnym lub podwyższonym ciśnieniu w strefie absorpcyjnej z wodnym roztworem soli metalu alkalicznego aminokwasów, przy czym gęstość tego roztworu w temperaturze 20°C nastawia się na 1,10—1,25, cpuszczający strefę absorpcyjną roztwór, ewentualnie po uprzednim rozprężeniu, uwalnia się w strefie desorpcyjnej od CO_2 i/lbo H_2S przez ogrzanie do temperatury $95\text{--}110^\circ\text{C}$ i ten roztwór zwraca się z powrotem do strefy absorpcji, **znamienny tym**, że przed i/lbo po strefie desorpcyjnej kontaktuje się wodny roztwór soli metalu alkalicznego aminokwasów z mieszaniną węglowodorów, która składa się zasadniczo z benzenu i jego homologów, i mieszaninę węglowodorów oddziela się po tej obróbce ponownie od wodnego roztworu.

2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że obróbkę węglowodorową wodnego roztworu przeprowadza się w temperaturze $20\text{--}70^\circ\text{C}$.

3. Sposób według zastr. 1 i 2, **znamienny tym**, że do wodnego roztworu soli metalu alkalicznego aminokwasów dodaje się inhibitory polimeryzacji w ilości 5—5000 ppm.

4. Sposób według zastr. 1, 2 i 3, **znamienny tym**, że dodaje się mieszaninę substancji, którą otrzymuje się jako pozostałość po destylacji oktanolu, nonanolu i/lbo dekanolu wytworzonego metodą okso.

