



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 199 374** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **B 01 D 53/14, 53/52, 53/62**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2001116536/12, 13.06.2001

(24) Дата начала действия патента: 13.06.2001

(46) Дата публикации: 27.02.2003

(56) Ссылки: RU 2134148 C1, 10.09.1999. SU 1233922 A1, 30.05.1986. US 4021202 A1, 03.05.1977. WO 9416797 A1, 04.08.1994. US 4369130 A1, 18.01.1983. US 4452766 A1, 05.06.1984.

(98) Адрес для переписки:
420051, г.Казань, ул. Беломорская, 1, КОАО
"Органический синтез", ОРИЗинТИ,
О.В.Куликовой

(71) Заявитель:

Казанское открытое акционерное общество
"Органический синтез"

(72) Изобретатель: Шарифуллин В.Н.,
Файзрахманов Н.Н., Шарифуллин А.В.

(73) Патентообладатель:

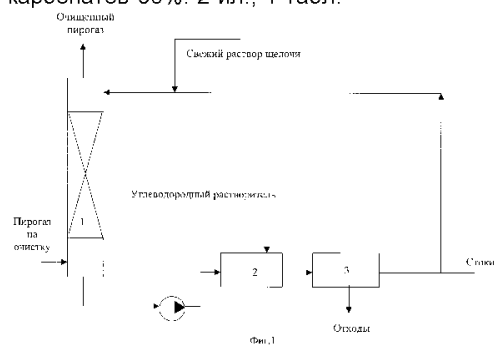
Казанское открытое акционерное общество
"Органический синтез"

(54) СПОСОБ ЩЕЛОЧНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ПИРОЛИЗА

(57) Реферат:

Изобретение относится к процессу очистки газов пиролиза углеводородного сырья от двуокиси углерода и сероводорода и может быть использовано в химической и нефтехимической отраслях промышленности. Способ включает абсорбцию двуокиси углерода и сероводорода водным раствором гидроксида натрия с последующей очисткой отработанного щелочного раствора от эмульгированных жидких полимеров, растворенных углеводородов и карбонатов с последующей рециркуляцией части очищенного раствора на абсорбцию, отличающийся тем, что отработанный щелочной раствор подвергают ступенчатой физико-химической обработке: нейтрализации раствора с помощью минеральной кислоты или дымовых газов до pH 6-7, очистке от растворенных карбонатов, углеводородов и дисперсных примесей путем их осаждения с помощью последовательного дозирования в

раствор известкового молока с дозой извести 50-150 мг/л и сернокислого железа с дозой 10-40 мг/л. Изобретение позволяет удешевить процесс и повысить степень очистки циркуляционного раствора от жидких полимеров и избытка карбонатов. Степень очистки от жидких полимеров 80-93%, от карбонатов 90%. 2 ил., 1 табл.





(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 199 374** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **B 01 D 53/14, 53/52, 53/62**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001116536/12, 13.06.2001

(24) Effective date for property rights: 13.06.2001

(46) Date of publication: 27.02.2003

(98) Mail address:
420051, g.Kazan', ul. Belomorskaja, 1, KOAO
"Organicheskij sintez", ORIZINTI, O.V.Kulikovo

(71) Applicant:
Kazanskoe otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Organicheskij sintez"

(72) Inventor: Sharifullin V.N.,
Fajzrahmanov N.N., Sharifullin A.V.

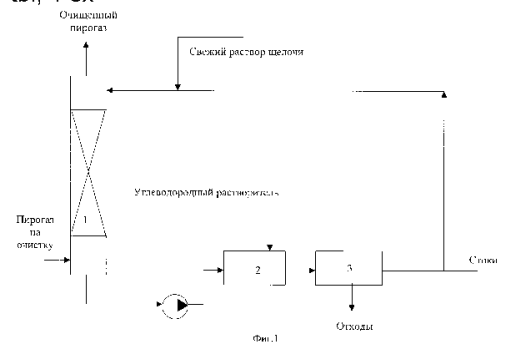
(73) Proprietor:
Kazanskoe otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Organicheskij sintez"

(54) **METHOD OF ALKALI PURIFICATION OF PYROLYSIS GASES**

(57) Abstract:

FIELD: purification of pyrolysis gases of hydrocarbon raw materials from carbon dioxide and hydrogen sulfide; chemical and petrochemical industries. SUBSTANCE: proposed method includes absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide by aqueous solution of sodium hydroxide followed by purification of used alkali solution from emulsified liquid polymers, dissolved hydrocarbons and carbonates at subsequent recirculation of part of purified solution for absorption; used alkali solution is subjected to stepped physico-chemical treatment: neutralizing of solution by means of mineral acid or flue gases to pH=6-7, cleaning from dissolved carbonates, hydrocarbons and dispersed admixtures by settling them with the aid of successive proportioning into lime milk

solution at dose of lime of 50-150 mg/l and ferrous sulfate at dose of 10-40 mg/l. Degree of cleaning pyrolysis gases from liquid polymers ranges from 80 to 93% and degree of cleaning from carbonates reaches 90%. EFFECT: enhanced efficiency. 2 dwg, 1 tbl, 4 ex



Изобретение относится к процессу очистки газов пиролиза углеводородного сырья от двуокиси углерода и сероводорода и может быть использовано в химической и нефтехимической отраслях промышленности. Очистка пирогаза от двуокиси углерода и сероводорода осуществляется методом их абсорбции щелочным раствором. Особенность процесса заключается в том, что отработанный после абсорбции щелочной раствор помимо остатков свободной щелочи, карбонатов и сульфидов содержит еще значительное количество растворенных углеводородов и эмульгированных жидких полимеров в дисперсной и коллоидной формах.

Известен способ щелочной очистки газов пиролиза углеводородного сырья от двуокиси углерода и сероводорода со сбросом образующихся сернисто-щелочных стоков в канализацию (Л.В. Талисман, И.Н. Смирнов, "Химическая промышленность", 1968, 1, с.25). Недостатками этого способа являются образование агрессивных сточных вод и забивка аппаратуры полимерными отложениями.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату (прототипом) к предлагаемому является способ очистки пирогаза от сероводорода и двуокиси углерода щелочным раствором (Патент РФ 2134148 C1, кл. В 01 D 53/14, 53/52, 53/62, С 10 К 1/12), включающий абсорбцию сероводорода и двуокиси углерода из пирогаза водным раствором гидроксида натрия с последующей обработкой отработанного раствора, содержащего углеводороды и полимеры, увлеченные из пирогаза, в количестве 300 мг/л органическим растворителем при объемном соотношении органического растворителя и отработанного раствора, равном (0,5-1):1, с последующим отстоем образовавшихся водной и углеводородной фаз и возвратом части раствора, освобожденного от растворенных в нем углеводородов и полимеров, на смешение со свежим водным раствором гидроксида натрия. При содержании углеводородов и жидких полимеров в отработанном водном растворе гидроксида натрия менее 300 мг/л их отделение осуществляется без растворителя простым отстоем.

Недостатками такого способа являются: 1) большой расход основного реагента - органического растворителя (при концентрации полимеров в растворе более 300 мг/л); 2) образование дополнительных отходов производства (полимерсодержащего органического растворителя), которые необходимо утилизировать или регенерировать; 3) отсутствие нейтрализации сернисто-щелочных стоков с высоким солесодержанием; 4) низкая степень очистки отработанного раствора от полимеров (при их содержании менее 300 мг/л), поскольку коллоидную систему методом отстоя разделить невозможно; 5) забивка аппаратов и труб циркуляционного контура солями и полимерами.

Целью заявляемого способа являются удешевление процесса и повышение степени очистки циркуляционного раствора от жидких полимеров и избытка карбонатов, устранение полимерных и солевых отложений на

оборудовании, снижение загрязненности сточных вод, снижение отходов производства.

Поставленная цель заявляемого способа очистки пирогаза от сероводорода и двуокиси углерода достигается путем их абсорбции водным раствором гидроксида натрия с последующей очисткой отработанного щелочного раствора от эмульгированных жидких полимеров, растворенных углеводородов и карбонатов с последующей рециркуляцией части очищенного раствора на абсорбцию, отличающийся тем, что отработанный щелочной раствор подвергается ступенчатой физико-химической обработке: нейтрализации раствора с помощью минеральной кислоты или дымовых газов до pH 6-7, очистке от растворенных карбонатов, углеводородов и дисперсных примесей путем их осаждения с помощью последовательного дозирования в раствор известкового молока с дозой извести 50-150 мг/л и сернокислого железа с дозой 10-40 мг/л. Степень очистки от жидких полимеров 80-93%, от карбонатов 90%.

Такая обработка позволяет: 1) обеспечить более глубокую очистку от жидких полимеров и карбонатов, 2) снизить затраты на очистку, 3) устранить забивку аппаратов циркуляционного контура полимерами и солями. Предлагаемой очистке может быть подвергнут либо весь отработанный раствор, либо только его часть, выводимая из системы очистки.

Указанные отличительные признаки предлагаемого способа определяют его новизну и существенные отличия, в сравнении с известным уровнем науки и техники в области очистки пирогаза от кислых компонентов щелочными растворами, так как указанные выше приемы обработки образующихся при очистке пирогаза сернисто-щелочных полимерсодержащих вод в литературе не описаны и позволяют производить их более глубокую очистку от органических и неорганических примесей и значительно сократить количество используемых реагентов и образующихся отходов.

Сущность предлагаемого способа и отличия от прототипа поясняются принципиальными схемами, приведенными на фиг. 1 и 2, а также примерами его конкретного осуществления.

Пример 1 (по прототипу, фиг. 1). Очистка пирогаза в количестве 27000 кг/ч от двуокиси углерода и сероводорода осуществляется в абсорбере 1 щелочным раствором гидроксида натрия (NaOH) при температуре 50°C и давлении 18 кгс/см². Концентрации удаляемых компонентов (мас.%) на входе аппарата: CO₂ - 0,08, H₂S - 0,008, на выходе - CO₂ - 0,002, H₂S - 0,0001. Поглотительный щелочной раствор, поступающий на вход абсорбера 1, получается смешением свежего раствора (10% NaOH) в количестве 625 кг/ч с циркуляционным потоком (2% NaOH) в количестве 1000 кг/ч. Отработанный щелочной раствор в количестве 1625 кг/ч с содержанием NaOH - 2%, Na₂CO₃ - 7%, Na₂S - 0,8%, жидких полимеров - 1%, сухого остатка - 101 г/л, бикарбонатной щелочности - 40 мг-экв/л и органических примесей по ХПК - 5000 мг O₂/л поступает на экстракционную очистку от полимеров в емкость 2, где смешивается с органическим растворителем

в количестве 1,625 кг/ч. После отстоя в емкости 3 часть щелочного раствора (1000 кг/ч) с содержанием полимеров 0,1%, ХПК - 1500 мг O_2 /л, сухим остатком 92 г/л и бикарбонатной щелочностью 40 мг-экв/л идет на рециркуляцию, а оставшая часть (625 кг/ч) выводится из системы. Степень очистки раствора от жидких полимеров 85%. Органические отходы в количестве 1,635 кг/ч также выводятся из системы.

Пример 2. (Заявляемый способ, фиг.2) Очистка пирогаза того же количества и состава, что и в примере 1, проводится в абсорбере с затопленной насадкой 1. В качестве поглотительного раствора используется смесь свежего раствора гидроксида натрия (NaOH), с концентрацией NaOH - 13% в количестве 625 кг/ч с очищенным циркуляционным раствором (2% NaOH) в количестве 1000 кг/ч. Отработанный щелочной раствор из абсорбера 1 подается насосом на очистку в два последовательных аппарата 2 и 3. В первом аппарате 2% щелочной раствор NaOH в количестве 1625 кг/ч нейтрализуется 92% серной кислотой в количестве 0,1 т/ч до pH 6. Во втором аппарате в отработанный раствор последовательно дозируются коагулянты: 15% известковое молоко в количестве 3 л/ч и 5% раствор сернистого железа $FeSO_4$ в количестве 1,5 л/ч, в результате чего раствор осветляется, а жидкие полимеры и часть карбонатов выпадают в осадок и выводятся из аппарата в количестве 17 кг/ч. В очищенном растворе снижено содержание: жидких полимеров до 0,07%, сухого остатка до 38 г/л, бикарбонатной щелочности до 4 мг-экв/л, органических примесей по ХПК до 400 мг O_2 /л. Основная часть очищенного раствора (1000 кг/ч) с pH 8 подается на рециркуляцию, а оставшая (625 кг/ч)

выводится из системы. Степень очистки от жидких полимеров 93%, от карбонатов 90%.

Пример 3. Процесс очистки протекает так же как в примере 2. Отличие в том, что нейтрализация отработанного раствора проводится дымовыми газами с содержанием CO_2 - 40% в количестве 2000 nm^3 /ч в скруббере с временем контакта 0,5 часа.

Пример 4. Процесс очистки протекает по такой же схеме, как в примере 3. Отличие в том, что очистке от жидких полимеров и карбонатов подвергается только часть отработанного раствора: 1) либо рециркулируемого потока в количестве 1000 кг/ч, 2) либо выводимого из системы в количестве 625 кг/ч.

Сравнительные характеристики прототипа и предлагаемого способа приведены в таблице 1.

Формула изобретения:

Способ щелочной очистки пиролиза от двуокиси углерода и сероводорода путем их абсорбции водным раствором гидроксида натрия с последующей очисткой отработанного щелочного раствора от эмульгированных жидких полимеров, растворенных углеводов и карбонатов с последующей рециркуляцией части очищенного раствора на абсорбцию, отличающийся тем, что отработанный щелочной раствор подвергают ступенчатой физико-химической обработке: нейтрализации раствора с помощью минеральной кислоты или дымовых газов до pH=6-7, очистке от растворенных карбонатов, углеводов и дисперсных примесей путем их осаждения с помощью последовательного дозирования в раствор известкового молока с дозой извести 50-150 мг/л и сернистого железа с дозой 10-40 мг/л.

40

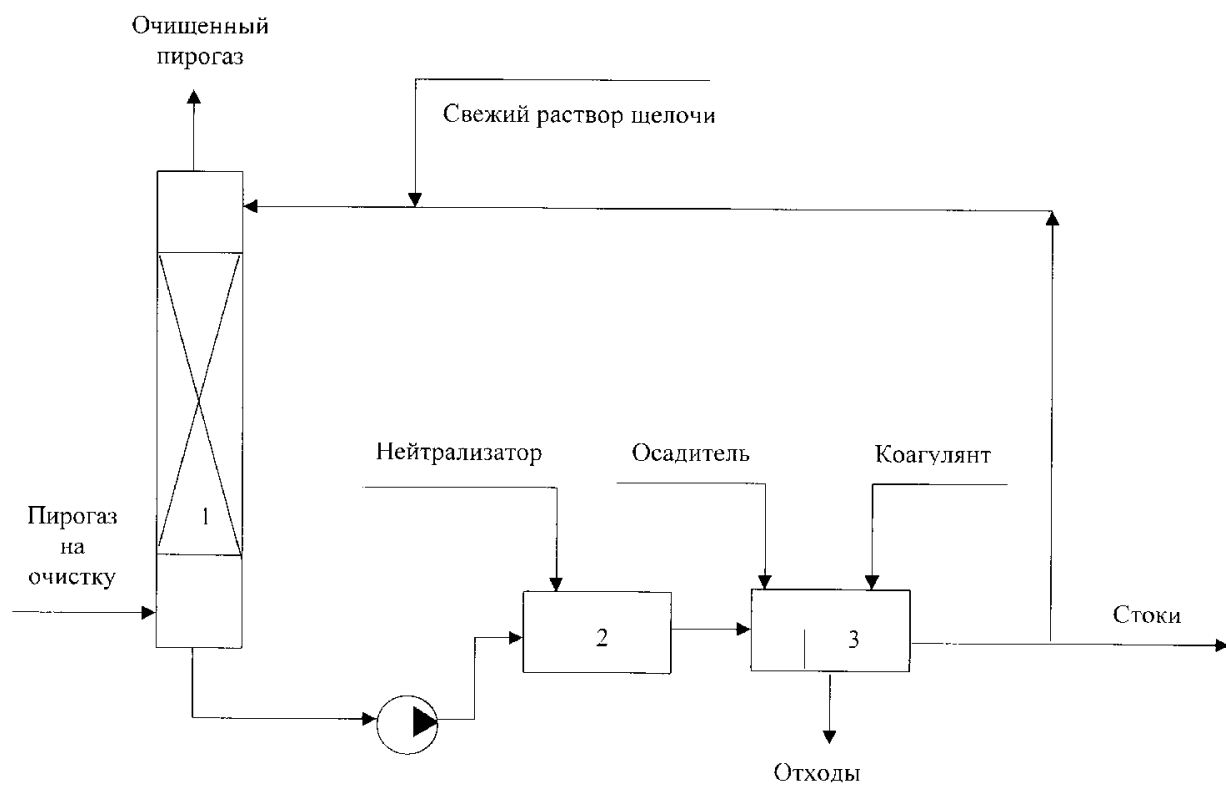
45

50

55

60

Показатель	Прототип	Предлагаемый способ
Расход отработанного раствора на очистку, т/ч	1.625	1.625
Содержание компонентов в растворе до очистки:		
-жидкие полимеры, г/л;	10	10
-сухой остаток, г/л;	101	101
-щелочность бикарбонатная, мг-экв/л;	40	40
-ХПК, мгО ₂ /л.	5000	5000
Содержание компонентов в растворе после очистки:		
-жидкие полимеры, г/л;	1.5	0.7
-сухой остаток, г/л;	92	38
-щелочность бикарбонатная, мг-экв/л;	40	4
-ХПК, мгО ₂ /л.	1500	400
Степень очистки от полимеров, %	85	93
Расход реагента, т/ч	1.625	0.11
Отходы, т/ч	1.635	0.017



Фиг.2