

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65947

Patent dodatkowy
do patentu _____

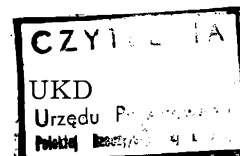
Kl. 26d,9/04

Zgłoszono: 23.IX.1967 (P 122 721)

MKP C10k 1/14

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XII.1972



Twórca wynalazku: Hanna Regulska

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Gazownictwa, Kraków
(Polska)

Sposób oczyszczania gazu od związków siarkowych za pomocą amin aromatycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania od związków siarkowych gazów naturalnych oraz mieszanin gazowych takich jak gaz węglowy, gazy odpadowe z procesów chemicznych, gazy kwaśne kominowe oraz powietrza atmosferycznego za pomocą amin aromatycznych.

Znane jest usuwanie siarkowodoru z gazu za pomocą alkalicznych, około 3% roztworów sody względnie amoniaku z dodatkiem organicznych związków, jako przenośniki tlenu, z grupy chinonów takich jak: hydrochinon i antrachinon. W sposobach tych regeneracja roztworu odbywa się przez utlenianie powietrzem na zasadzie redox.

Znane jest usuwanie siarkowodoru za pomocą alkalicznych około 2% roztworów węglanu sodu względnie amonu z dodatkiem soli kompleksowych niektórych metali jak: wodorotlenku żelaza oraz tioarseninu i tioarsenianu. Regenerację roztworu prowadzi się najczęściej na drodze utleniania tlenem z powietrza, w wyniku czego otrzymuje się siarkę koloidalną.

Znane jest również usuwanie siarkowodoru i związków siarki organicznej z gazu ziemnego oraz gazów nie zawierających dużych ilości CO_2 za pomocą 15—30% roztworów amin alifatycznych. Jako roztwory płuczące są stosowane następujące aminy: MEA (monoetanoloamina), DEA (dwuetanoloamina), TEA (trójetanoloamina) i MDEA (metylodwuetanoloamina). Regenerację roztworu prowadzi się na drodze fizykochemicznej zmiany równowagi reakcji

2

poprzez podniesienie temperatury i odpędzenie gazów kwaśnych z roztworu czyli przez desorpcję.

Poza tym znane są również sposoby oczyszczania gazów kominowych od SO_2 przez zastosowanie monoamin aromatycznych w środowisku wodnym takich jak: dwumetyloanilina, toluidyna i ksylidyny. Podane aminy są stosowane w proporcjach w stosunku do wody jak: 1:1 lub 1:2 i występują jako cieczy nie mieszające się z sobą w wymienionym zakresie stężeń. Regeneracja tych mieszanin odbywa się na drodze desorpcji, najczęściej przez ogrzewanie bezpośrednio parą do temperatury 95—100°C. Opary z desorpcji zawierają parę wodną i pary odpowiedniej aminy. Przy dodaniu do roztworu węglanu sodu, pozostałość po desorpcji roztworu zawiera siarczan sodu.

Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu jako związków organicznych o charakterze tlenu, roztworów amin aromatycznych takich jak: aminodwufenyloaminy, hydroksydwufenyloaminy, nitroanilinę, nitroaminofenol, dwuaminopirydynę, p. aminofenol, toluidynę i toluilenodwuaminy, rozpuszczonych w 2—3% wagowo roztworach wodnych węglanu sodu lub amonu w ilości 0,2—0,5% wagowo.

Roztwory tych amin mogą być regenerowane bardzo łatwo według znanego sposobu, tlenem z powietrza. Roztwory te można stosować zarówno do oczyszczania gazu ziemnego jak do koksowniczego

oraz do innych gazów przemysłowych zawierających związki siarkowe.

Jak wykazały badania, tak niskie koncentracje wymienionych amin w roztworze płuczkowym dają lepsze efekty technologiczne w stosunku do znanych sposobów oczyszczania gazu za pomocą amin alifatycznych. Według badań Lejbusza i Szejnersona przy stosowaniu 2,5 normalnych roztworów etanolaminy stopień wymycia siarkowodoru z gazu zawierającego dwutlenek węgla utrzymywał się w granicy od 55—90%, natomiast w roztworach badanych uzyskiwano ponad 95% usunięcia siarkowodoru z gazu zawierającego dwutlenek węgla.

W sposobie według wynalazku zużycie amin aromatycznych jest kilkakrotnie mniejsze niż w większości metod stosujących roztwory amin alifatycznych do oczyszczania gazu ziemnego. Natomiast w procesach oczyszczania gazów kwaśnych (dwutlenek węgla i siarkowodor) z mieszanin gazowych przeznaczonych do syntezy podkreślono już możliwość stosowania również niższych koncentracji amin alifatycznych. Według polskiego opisu patentowego nr 60469 prowadzi się dwustrefowe usuwanie gazów kwaśnych przez roztwory: gorący i zimny, przy czym pierwszy roztwór wodny zawiera od 4—40% wagowych najkorzystniej 30—35% węglanu potasowego i 1—20% aminy najkorzystniej 2—6%, drugi roztwór zawiera 5—30% mono lub dwu-etanolaminy. Sposób ten jest zalecany dla mieszanin gazowych zawierających duże ilości gazów kwaśnych, których usunięcie jest łatwe do 0,2% objętościowych w gazie oczyszczonym.

W opracowanym sposobie usuwania związków siarkowych stwierdzono, że obecność grup aminowych zapewnia szybką reakcję gazu z roztworem, przy czym grupa NH_2 stabilizuje pH słabo alkaliznego roztworu jaki w tym sposobie jest polecany. Grupa NH_2 w podstawniku zmniejsza zużycie alkaliów i zwiększa rozpuszczalność aminy w wodzie. Dwuaminy są znacznie łatwiej rozpuszczalne w wodzie niż monoaminy, co nie zostało dotąd wykorzystane w żadnym ze znanych sposobów. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono najkorzystniejsze działanie związków pierścieniowych zawierających więcej niż jedną grupę NH_2 .

Opracowany sposób nie wymaga stosowania czystych surowców a daje również możliwość wykorzystania produktów technicznych, względnie odpadów z procesu oczyszczania i wydzielania amin i poliamin aromatycznych, otrzymanych na drodze katalitycznej czy też klasycznej redukcji związków nitrowych. Substancje te charakteryzują się silną aktywnością w stosunku do tlenu z powietrza i szybko ciemnieją podczas magazynowania. Zachodzą trudne do identyfikacji reakcje wtórne, w wyniku których powstaje łatwo przegrupowanie związku do formy chinolu, który posiada strukturę zbliżoną do samego chinonu.

Przykład podstawowej reakcji przegrupowania podano na rysunku.

Wskazane jest stosowanie pewnych połączeń siarkowych do stabilizacji amin podczas ich magazynowania ze względu na ich szybki rozkład. Dlatego w procesie oczyszczania gazu od związków siarkowych stosuje się odpady produkcyjne pochodzące

z oczyszczania amin aromatycznych, względnie produktów, które uległy już częściowo rozkładowi przy dłuższym przechowywaniu pod wpływem powietrza, wody, światła lub temperatury.

W przypadku zastosowania czystych dwuamin względnie poliamin aromatycznych badania wykazały, że należy analogicznie jak w procesach opartych na zasadzie Redox, stosować do wymywania gazu roztwory „dojrzałe” czyli odpowiednio utlenione tlenem z powietrza. W badaniach stwierdzono, dużą aktywność tych amin również pod wpływem światła słonecznego.

Jak wykazały badania proponowane roztwory amin i poliamin aromatycznych po utlenieniu przyjmują barwę żółto-brunatną i są znacznie jaśniejsze od roztworów chinonów o analogicznych stężeniach. Jest to korzystniejsze ze względu na dogodniejsze warunki analizy roztworu roboczego w płuczce i regeneratorze.

Przykład I. Przygotowano 10 litrów 2% roztworu sody (Na_2CO_3) rozdzielono na 5 równych części i dodano do każdej z próbek kolejno: do pierwszej dla porównania 4 g hydrochinonu, do czterech następnych po 4 gramy odpowiednich amin i poliamin aromatycznych. Przygotowane roztwory nasycano około 2 godzin powietrzem a następnie oczyszczano gaz zawierający siarkowodor. Oczyszczanie prowadzono do punktu wytrącenia się siarczku w płuczce kontrolnej z octanem kadmu. Przygotowane roztwory pochłonęły następujące ilości siarkowodoru:

1. 4 g hydrochinonu	48 mg H_2S
2. 4 g toluidyny	51 mg H_2S
3. 4 g produktu z oczyszczania toluilenodwuamin	56 mg H_2S
4. 4 g nitroaminofenolu	48 mg H_2S
5. 4 g toluilenodwuaminy	53 mg H_2S

Przykład II. Użyto 30 gramów produktu z procesu oczyszczania toluilenodwuamin, rozpuszczono w 10 litrach 3% wagowo roztworu sody. Równocześnie sporządzono o analogicznym stężeniu roztwór z hydrochinonem. Przeprowadzono oznaczenia porównawcze. Przeprowadzono 5-ciokrotne oczyszczenie gazu miejskiego zawierającego około 350 g siarki ogólnej w 1000 Nm^3 gazu oraz po każdym jednorazowym oczyszczaniu gazu regenerowano roztwór, około godziny, powietrzem. We wszystkich 5-ciu cyklach oczyszczania gazu uzyskano do 20% lepszy stopień wymywania związków siarkowych dla roztworów dwuamin niż dla hydrochinonu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oczyszczania gazu od związków siarkowych za pomocą amin aromatycznych, **znamienny tym**, że stosuje się roztwory amin aromatycznych takich jak: aminodwufenyloaminy, hydroksydwufenyloaminy, nitroanilinę, nitroaminofenol, p-aminofenol, dwuaminopirydynę, toluidynę i toluilenodwuaminy, rozpuszczanych w 2—3% wodnych roztworach węglanu sodu lub amonu, w ilościach najkorzystniej 0,2—0,5% wagowo.

