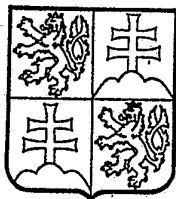


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 453

(21) PV 5601-88.P
(22) Přihlášeno 15 08 88

(40) Zveřejněno 12 07 90
(45) Vydáno 10 02 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
B 01 D 53/14

(75) Autor vynálezu

ANDRUS LUDVÍK, KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc., KUBAL PETR ing.,
MACEK VLADIMÍR ing., POKORNÝ PAVEL ing., LITVÍNOV,
BRZOBOHATÝ PAVEL ing., MOST

(54)

Způsob vypírky oxidu uhličitého
z odsířeného generátorového plynu

(57) Způsob vypírky oxidu uhličitého z odsířeného generátorového plynu vyrobeného parciální oxidací ropných zbytků pro výrobu vodíku nebo syntézních plynů, při kterém se zlepšuje známý postup vypírky vodním roztokem technického triethanolaminu s obsahem 1,6 diaminohexanu přidavkem technického diethanolaminu v množství 4 až 12 % hmot. a odstraňováním kyseliny mravenčí a octové na nejvýše 50 až 100 mval/l o sobě známým způsobem.

Vynález se týká zlepšení vypírky oxidu uhličitého pomocí vodného roztoku triethanolaminu.

Vypírka oxidu uhličitého je obvyklým technologickým stupněm při výrobě syntézních plynů a vodíku z generátorového plynu, získaného parním reformováním nebo parciální oxidací zemního plynu, ropných zbytků a dalších surovin. U řady procesů se z generátorového plynu před vypírkou oxidu uhličitého odstraní sirovodík a karbonylsulfid, takže se z kyselých složek vypírá jen oxid uhličitý. Při vypírce oxidu uhličitého je důležitým ukazatelem zbytkový obsah oxidu uhličitého ve vypraném plynu. Při výrobě syntézního plynu určeného k výrobě methanolu se obvykle požaduje, aby ve vypraném plynu byl zbytkový obsah oxidu uhličitého 1 až 1,5 % obj. Takto upravený generátorový plyn z parciální oxidace ropných zbytků se smísí se surovým vodíkem v takovém poměru, aby vyhovoval poměr H_2/CO požadavkům syntézy methanolu.

Při výrobě syntézního plynu určeného k oxonaci propylenu se dále požaduje, aby zbytkový obsah oxidu uhličitého byl u některých postupů oxonace nižší, například 0,01 až 0,05 % obj.

Při vypírce oxidu uhličitého se používá celé řady rozpouštědel. Osvědčila se vypírka pomocí vodných roztoků alkanolaminů jako monoethanolaminu, diethanolaminu, triethanolaminu a methyldiethanolaminu.

Tento vynález je zaměřen na vypírku oxidu uhličitého na zařízení vyprojektovaném pro vypírku oxidu uhličitého pomocí 30 až 35 % hmot. technického triethanolaminu z generátorového plynu s cílem získat plyn obsahující 1 až 1,5 % obj. oxidu uhličitého určeného pro syntézu methanolu.

Rozdílné požadavky na zbytkový obsah oxidu uhličitého v syntézním plynu pro výrobu methanolu a oxonaci mohou mít za důsledek, že se vypírka oxidu uhličitého provádí ve dvou za sebou začleněných vypírkách, vyhovujících kapacitně i úrovni vypírky jednomu nebo druhému procesu. Tento způsob se řadu let aplikoval při výrobě syntézního plynu pro methanol a oxonaci propylenu z generátorového plynu získaného parciální oxidací ropných zbytků při tlaku cca 3,6 MPa.

Při výrobě syntézního plynu určeného pro oxonaci propylenu se plyn vypíral na zbytkový obsah oxidu uhličitého 0,01 až 0,05 % obj., obvykle 0,01 % obj. ve výrobně oxonace vodným roztokem monoethanolaminu.

Nyní bylo zjištěno, že lze syntézní plyn pro oxonaci zajišťovat jen vypírkou pomocí triethanolaminu a provozně energeticky náročnější vypírku pomocí monoethanolaminu odstavit, a to za předpokladu, že se účinnost vypírky pomocí triethanolaminu zvýší na požadovanou hodnotu zbytkového oxidu uhličitého 0,01 až 0,05 % obj.

Způsob vypírky oxidu uhličitého z odsířeného generátorového plynu, vyrobeného parciální oxidací ropných zbytků, začleněné do výroby vodíku a syntézních plynů, zejména syntézního plynu pro oxonaci propylenu, při které se oxid uhličitý vypírá vodným roztokem technického triethanolaminu, obsahujícím jako aktivátor vypírky 1,6 diaminohexan a jehož obsah kyseliny mravenčí a octové se snižuje výměnnou iontů, spočívá podle vynálezu v tom, že se k vodnému roztoku technického triethanolaminu přidá kromě aktivátoru 1,6 diaminohexanu v množství 3 až 10 % hmot., s výhodou 5 % hmot. ještě technický diethanolamin v množství 4 až 12 % hmot., s výhodou 5 % hmot. a z této cirkulující prací kapaliny se odstraňují kyseliny mravenčí a octová na obsah nejvýše 50 až 100 mval/l jako kyselina mravenčí.

Zlepšení vypírky pomocí triethanolaminu lze tedy podle vynálezu zajistit i při sníženém prosazení generátorového plynu, jestliže selepší vypírací schopnost pracího roztoku tím, že se v pracím roztoku sníží obsah mastných kyselin (kyseliny mravenčí a octové) z obvyklých cca 300 mval/l jako kyselina mravenčí na hodnotu pod 100 mval, s výhodou pod 50 mval/l, dále tím, že se k vodnému 30% roztoku technického triethanolaminu přidá jako aktivátor 1,6 diaminohexan, s výhodou v množství 5 % hmot. a dále 5 % hmot. technické-

ho diethanolaminu, takže celkový obsah aminů je kolem 40 %, a z toho celkový obsah diethanolaminu kolem 8 % hmot.

V dnes používaném vodném roztoku technického triethanolaminu je obsah diethanolaminu kolem 3 % hmot., pro zlepšení vypírací schopnosti je tedy nutné zvýšit obsah diethanolaminu na 6 až 12 % hmot. s výhodou na 8 % hmot.

Obě opatření jsou realizovatelná bez dalších úprav zařízení vypírky. Odstranění mastných kyselin a dalších nežádoucích přísad z cirkulujícího pracovního roztoku lze vhodně kombinovat s odstraněním mastných kyselin z další vypírky oxidu uhličitého, začleněného do výroby vodíku, určeného například k syntéze čpavku, k hydrogennační rafinaci a hydrogennačnímu štěpení ropných surovin k dalším procesům.

Přídavek 1,6 diaminohexanu jako aktivátoru byl již provozně ověřen a osvědčil se. Jak byla nově prokázáno, další zvýšení vypírací kapacity pracovního roztoku lze dosáhnout přídavkem diethanolaminu, tedy kombinací přídavku 1,6 diaminohexanu a diethanolaminu. Aplikace tohoto způsobu vypírky oxidu uhličitého je vhodná například při inovacích stávajícího provozu vypírky, kdy je na základě rozhodnutí o zrušení výroby methanolu k dispozici nevyužitá zařízení pro vypírku oxidu uhličitého roztokem triethanolaminu.

Zlepšení vypírací schopnosti vodného roztoku triethanolaminu bylo provozně odzkoušeno. Výsledky laboratorních i provozních zkoušek jsou uvedeny v příkladech.

V příkladu 1 jsou uvedeny údaje o vypírce oxidu uhličitého z generátorového plynu bez přídavku aktivátorů k vodnému roztoku triethanolaminu a demonstruje účinek snižování obsahu mastných kyselin.

Příklad 1

Generátorový plyn z parciální oxidace ropných zbytků zbavený sirných sloučenin, byl dodáván o tlaku 3 MPa a 30 °C teplý. Jeho složení před a po vypírce bylo následující:

		vstup	výstup
CO ₂	% obj.	3,52	1,2
CO	"	46,05	47,0
H ₂	"	48,75	50,18
CH ₄	"	0,25	0,26
N ₂ + A	"	1,41	1,44

Cirkulující vodný roztok v množství 70 m³/h obsahoval 30 až 35 % hmot. technického triethanolaminu. K přípravě jeho vodného roztoku se použil technický triethanolamin o tomto složení: 89 % hmot. triethanolamin

10 " diethanolaminu
1 " monoethanolaminu.

Nasycený prací roztok se po snížení tlaku regeneroval při 98 °C v regenerační koloně, ve které se stripoval vodní parou získanou ve vařáku, vytápěném středotlakou parou. Stripovací pára se tedy získala částečným odpařením pracovního roztoku.

V cirkulujícím pracovním roztoku se po delší době nahromadí nežádoucí příměsi. Hromadí se také kyselina mravenčí a octová. Například po 18 měsících obsahoval cirkulující prací roztok 300 mval/l kyselin jako kyselina mravenčí. Tyto kyseliny zhoršují vypírací schopnost prací kapaliny. Po začlenění filtrační stanice se část prací kapaliny, například 6 % z cirkulujícího množství, vedla do této filtrační stanice, ve které jsou instalovány 3 filtry. První je naplněn křemelinou. Zde se zachycují obsažené pevné podíly procesních nečistot a z koroze zařízení. Druhý filtr je naplněn aktivním uhlím a zde se zachycují výšemolekulární látky z pracovního roztoku. Třetí filtr je naplněn silně bazickým anexamem, na kterém se zachycují obsažené mastné kyseliny. Po snížení obsahu mastných kyselin na hodnotu 50 až 100 mval/l cirkulujícího pracovního roztoku se filtr vyčlení z provozu. Pro udržení

ní uvedeného sníženého obsahu mastných kyselin stačí, aby byl filtr v provozu z jedné čtvrtiny fondu pracovní doby. Při snížení obsahu mastných kyselin na hodnotu 50 až 100 mval/l se sníží zbytkový obsah oxidu uhličitého ve vypraném plynu z 1,2 % obj. na 0,9 % obj.

Příklad 2

V tomto příkladu jsou uvedeny údaje o vypírce oxidu uhličitého, při které se k cirkulovanému pracímu roztoku, popsanému v příkladu 1 přidal jako aktivátor 1,6 diaminohexan. Přídavek tohoto aktivátoru byl zkoušen v množství až 20 % hmot. prací kapaliny.

Zlepšení vypírací schopnosti pracího roztoku se dosáhlo po přídavku 3 až 5 % hmot. 1,6 diaminohexanu. Potom bylo možné zvýšit prosazení generátorového plynu z množství 23 000 m_n^3/h , jak je to uvedeno v příkladu 1, na 28 500 m_n^3/h . Zatížení pračky tedy stouplo na 124 % původního prosazení. Zbytkový obsah oxidu uhličitého ve výstupním plynu se snížil z dřívějších 1,2 % obj. na 0,7 % obj. Také spotřeba tepelné energie potřebné na regeneraci pracího roztoku se snížila o 2 MJ/ m_n^3 vypraného oxidu uhličitého z původní hodnoty 9,1 MJ/ m_n^3 vypraného oxidu uhličitého tj. o 21 %. Jiné úpravy nebyly provedeny. Zvýšení kapacity vypírky o 5 300 m_n^3/h bylo využito k tomu, že se tento navíc vypraný generátorový plyn dodával do výroby oxonace propylenu, kde se vypíral v druhém stupni vodným roztokem monoethanolaminu na zbytkovou hodnotu 0,01 až 0,05 % obj.

Při provozní zkoušce bylo prosazení generátorového plynu sníženo z 28 000 m_n^3/h na 5 550 m_n^3/h a bylo zjištěno, že obsah oxidu uhličitého klesl na zbytkovou hodnotu 0,06 až 0,08 % obj. Tento zbytkový obsah oxidu uhličitého nebyl ještě vyhovující.

Z údajů v příkladu 3 je zřejmé, že další zlepšení vypírací schopnosti pracího roztoku se dosáhne po dalším přídavku diethanolaminu.

Příklad 3

K pracímu roztoku obsahujícímu 30 % hmot. technického triethanolaminu a 5 % hmot. 1,6 diaminohexanu se přidalo 5 % hmot. technického diethanolaminu, takže celkový obsah aminů činil 40 % hmot. a z toho obsah diethanolaminu 8 % hmot. Tento prací roztok má lepší vlastnosti pro vypírku oxidu uhličitého a může se ještě bez dalších úprav regenerovat v potřebné míře. Vzestup účinnosti vypírací schopnosti je patrný z následující tabulky.

Prací kapalina	A 35% roztok TEA-standard	B 35% roztok TEA-provozní	C 30% roztok TEA+5 % di- aminohexanu	D 30% roztok TEA+5 % di- aminohexanu + 5 % DEA
Relativní rychlost absorpce oxidu uhličitého	100	64	124	138
Rovnovážná absorpční kapacita při 70 °C				
a) při parc. tlaku CO ₂ 2,5 kPa l_n/l	3,36	2,4	3,52	5,78
b) při parc. tlaku CO ₂ 70 kPa l_n/l	12,5	8,7	13,28	13,89

Na instalovaném zařízení se vyrábělo 5 300 m_n^3/h syntézního plynu obsahujícího 0,01 % obj. zbytkového oxidu uhličitého, určeného pro oxonaci propylenu, zařízení monoethanolové vypírky bylo mimo provoz.

Prací kapalina o složení "D" se dávkovala do pračky při teplotě nižší než 50 °C. Zbytkový obsah oxidu uhličitého v jednom m_n^3 prací kapaliny byl nižší než 1 $\text{m}_n^3/\text{m}_n^3$. Obsah mastných kyselin byl jako kyselina mravenčí cca 80 mval/l prací kapaliny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob vypírky oxidu uhličitého z odsířeného generátorového plynu, vyrobeného parciální oxidací ropných zbytků, začleněné do výroby vodíku a syntézních plynů, zejména syntézního plynu pro oxonaci propylenu, při které se oxid uhličitý vypírá vodným roztokem technického triethanolaminu, obsahujícím jako aktivátor vypírky 1,6 diaminohexan jehož obsah kyseliny mravenčí a octové se snižuje výměnou iontů, vyznačující se tím, že se k vodnému roztoku technického triethanolaminu přidá kromě aktivátoru 1,6 diaminohexanu v množství 3 až 10 % hmot., s výhodou 5 % hmot. ještě technický diethanolamin v množství 4 až 12 % hmot. s výhodou 5 % hmot. a z této cirkulující prací kapaliny se odstraňují kyseliny mravenčí a octová na obsah nejvýše 50 až 100 mval/l jako kyselina mravenčí.