



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.05.74 (P. 171208)

Pierwszeństwo: 17.05.73 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 01.03.1977

MKP B01d 53/14

Int. Cl.³ B01D 53/14

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bethlehem Steel Corporation Bethlehem, Pensyl-
wania (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób oczyszczania gazów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gazów ze składników powodujących korozję, zwłaszcza oczyszczania gazów technicznych, polegający na usuwaniu kwaśnych gazów zawierających cyjanowodór i gazy zawierające związki siarki przez absorpcję tych gazów w roztworze alkanoloaminowym, następnie przez desorpcję zużytego roztworu w wyniku jego podgrzewania i ponowne używanie zregenerowanego roztworu alkanoloaminowego.

W znanych sposobach usuwania kwaśnych gazów stosuje się zwykle wodne roztwory absorbujące, w których gazy kwaśne płucze się, aby następnie rozpuszczone w wodnych roztworach gazy kwaśne poddać odpędzaniu, czyli desorbowaniu i skierować do ewentualnej dalszej obróbki. Desorpcję gazów kwaśnych wykonuje się przez ogrzewanie roztworu zawierającego rozpuszczone w nim gazy kwaśne. W sposobach tych stosuje się równolegle powtórne użytkowanie roztworu absorbującego.

Przykładowymi gazami zawierającymi kwaśne gazy, poddawany procesowi absorpcji — desorpcji, są: gaz koksowniczy, gaz generatorowy, gaz ziemny i gaz do syntezy. Opisany sposób można stosować także do syntetycznego gazu naturalnego oraz do produktów zgazowania węgla.

Roztworem absorbującym, który zwykle jest alkaliczny, jest często alkanoloamina, na przykład etanoloamina.

Gazy kwaśne, usuwane z gazów przemysłowych,

2

stanowią takie gazy, jak cyjanowodór oraz gazowe związki siarki, takie jak dwutlenek siarki, siarkowodór i merkaptany.

Stwierdzono, że podczas absorpcji gazów kwaśnych zawierających zarówno związki siarki, jak i cyjanowodór, przy użyciu alkanoloamin, roztwór alkanoloaminy staje się stopniowo „zastruty” czyli mniej wydajny, w wyniku tworzenia się termicznie trwałych tiocyjanianów amin, jak na przykład tiocyjanianu etanoloaminy z alkanoloaminy i gazów kwaśnych.

Znane są rozwiązania mające za zadanie uniknięcie trudności podczas regenerowania roztworu płuczącego w obecności termicznie trwałych tiocyjanianów, lecz rozwiązania te nie zdały egzaminu w praktyce. Jedno z tych rozwiązań podane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2137602 polega na zastosowaniu jedynie dwustopniowego przemywania gazu w celu rozpuszczenia substancji absorbującej. W tym rozwiązaniu pierwszy roztwór z płukania odrzuca się po użyciu, gaz techniczny płucze się ponownie i poddaje się regeneracji jedynie drugi roztwór płuczący.

Drugie znane z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2399142 rozwiązanie, które wprawdzie eliminuje trudności związane z obecnością termicznie trwałych, nie rozkładających się związków pośrednich, polega na odpędzaniu zużytej substancji absorbującej pod ciśnieniem, w

celu przyspieszenia ich rozkładu. Rozwiązanie to ze względu na jego kosztowność nie znalazło zastosowania w skali przemysłowej. Trzecie rozwiązanie podane w opisie dodatkowego patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 18959 polega na zastąpieniu niskowrzącej etanoloaminy i dwuetanoloaminy przez aminy alifatyczne i aminy cykloparafinowe, aby w ten sposób uzyskać związek pośredni, łatwiej ulegający rozkładowi.

Żadne z tych znanych rozwiązań nie dało zadowalających wyników regeneracji zużytych absorbujących roztworów alkanoloaminowych.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wyżej wymienionych niedogodności.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu oczyszczania gazów z kwaśnych gazów, przy którym można w prosty i tani sposób regenerować zużyte absorbujące roztwory alkanoloaminowe w tym sposobie oczyszczania gazów i zawracać do obiegu.

Zadanie to rozwiązano zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że gaz przemycywa się w strefie absorbowania w roztworze alkanoloaminowym zawierającym jony amonowe i utrzymuje te jony amonowe przez cały etap absorbowania, po czym jony tiocyjanianowe usuwa się z roztworu przez reakcję z jonami amonowymi, następnie zużyty roztwór alkanoloaminowy desorbuje się, a zanieczyszczony gaz usuwa się, natomiast zregenerowany roztwór alkanoloaminowy zawraca się z powrotem do strefy absorpcyjnej.

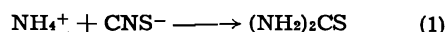
Zgodnie z wynalazkiem jony amonowe stosuje się w postaci roztworu soli amonowej słabego kwasu w ilości 0,2 moli na sto jednostek gazu technicznego i w ilości około 0,2 do 0,1 jednostek wagowych na sto jednostek absorbującego roztworu, przy czym roztwór alkanoloaminowy stosuje się jako roztwór monoetanoloaminowy.

Co najmniej część jonów amonowych doprowadza się do obiegu przez zawracanie zdesorbowanego roztworu. Jony amonowe utrzymuje się zarówno podczas procesu absorpcji jak i desorpcji.

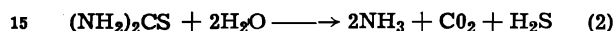
Amoniak stosuje się w nadmiarze w stosunku do ilości molowej jaka teoretycznie jest konieczna do tworzenia tiomocznika z tiocyjanianu, przy czym w fazie desorpcyjnej przeprowadza się rozkład tiomocznika na gazowy dwutlenek węgla i siarkowódór.

Pokróćce sposób według wynalazku polega na wprowadzeniu roztworu wodnego amoniaku do absorbującego roztworu alkanoloaminowego podczas absorpcji gazu kwaśnego. Amoniak może być stosowany w postaci gazowego amoniaku, NH_3 , wodnych roztworów amonowych lub soli amonowej słabego kwasu. Sposób wprowadzania amoniaku do procesu absorpcji może być różny: amoniak można dodawać do gazu kwaśnego, to jest do gazu przemysłowego zanieczyszczonego gazami kwaśnymi, lub też amoniak można dodawać do roztworu absorbującego przed procesem absorpcji. Podczas następnego etapu desorpcji, regeneracja zużytego absorbującego roztworu zachodzi z łatwością. W absorbującym roztworze nie pozostają już termicznie trwałe tiocyjaniany i regenerowany absorbujący roztwór można w sposób ciągły zawracać do kolumny odpędowej i używać ponownie.

W ten sposób może powstać jon tiocyjanianowy jeżeli nie reaguje z amoniakiem i nie odkłada się w postaci termicznie stabilnych składników, takich jak alkanoloaminy tiocyjanianowe. Obecność katalitycznej ilości amoniaku podczas etapu absorpcji powoduje tworzenie się tiomocznika z obecnych tiocyjanianów w roztworze, zgodnie z równaniem:



Tiomocznik jest termicznie nietrwały z powodu reakcji z wodą w środowisku zasadowym, zgodnie z równaniem:



Reakcja przedstawiona równaniem (2) powoduje regenerowanie katalizatora amoniaku i wytwarzanie dwutlenku węgla i siarkowodoru, które opuszczają układ z gazami odlotowymi.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony przy pomocy załączonego rysunku, na którym fig. 1 przedstawia w sposób schematyczny układ do przeprowadzania sposobu według wynalazku, fig. 2 — bardziej szczegółowy układ do przeprowadzania sposobu według wynalazku, a fig. 3 — inny układ do przeprowadzania sposobu według wynalazku.

Następujące określenia stosowane w dalszej części opisu zdefiniowano w następujący sposób. Kwaśny gaz jest to gaz przemysłowy zawierający kwaśne zanieczyszczenia gazowe. Kwaśny gaz staje się gazem odkwaszonym po usunięciu kwaśnych zanieczyszczeń. Gazem odlotowym nazywa się kwaśne zanieczyszczenia gazowe, które usuwa się z kwaśnego gazu.

Zgodnie z fig. 1, kwaśny gaz wchodzi do płuczki, znanej także pod nazwą absorbera, w której kwaśne składniki gazowe zanieczyszczające gaz są absorbowane przez roztwór alkanoloaminy w znany sposób.

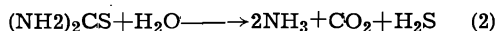
W wyniku reakcji chemicznej kwaśnych gazów z roztworem absorbującym i amoniakiem tworzy się tiomocznik. Kwaśny gaz, po zaabsorbowaniu jego zanieczyszczeń, opuszcza płuczkę jako gaz odkwaszony. Zużyty roztwór absorbujący, który zawiera tiomocznik i zaabsorbowane gazy kwaśne, przechodzi do kolumny odpędowej (desorbera), w którym następuje regeneracja roztworu absorbującego przez ogrzewanie, a cała ilość tiomocznika ulega rozkładowi na dwutlenek węgla i siarkowódór, które opuszczają układ razem z innymi desorbowanymi gazami, oraz na amoniak, który pozostaje w roztworze. Ten ostatni korzystnie zawraca się do desorbera i/lub absorbera z absorbującymi roztworami alkanoloaminowymi.

Zgodnie z fig. 2, kwaśny gaz przemysłowy, wchodzący do absorbera 16 przewodem 10 miesza się z amoniakiem, który wchodzi do strumienia gazu przewodem 12 ze zbiornika amoniaku 14. Mieszanina kwaśnego gazu i amoniaku wchodzi do płuczki 16 przewodem 12. Gaz przemysłowy wychodzi z płuczki 16 przewodem 18, jako gaz odkwaszony. Absorbujący lub płuczający roztwór alkanoloaminy wchodzi do płuczki 16 w pobliżu jej szczytu przewodem 36. Zużyty absorbujący roztwór alkanolo-

aminy opuszcza płuczkę 16 przewodem 20 i jest pompowany pompą 22 do podgrzewacza 24 zasilanego z kotła destylacyjnego. Podgrzewacz ten 24 stanowi zbiornik zasilany regenerowanym roztworem absorbującym, opisanym bardziej szczegółowo w dalszym ciągu opisu, a przez wymianę ciepła jednocześnie ogrzewa zużyty absorbujący roztwór i chłodzi absorbujący regenerowany roztwór.

Tak więc zużyty roztwór absorbujący przepływający przewodem 20 ogrzewa się podczas przechodzenia przez podgrzewacz 24 zasilany z kotła destylacyjnego. Opuszczając ten podgrzewacz 24, zużyty roztwór absorbujący przechodzi przez filtr 26, a następnie do kolumny odpędowej (desorbera) 28. Kolumna odpędowa 28 współpracuje z reboilerem 32, a desorbowany roztwór, zawierający katalizator amonowy, przechodzi z kolumny odpędowej 28 przewodem 30 do reboilera 32, w którym roztwór ogrzewa się, a pary zawraca do kolumny odpędowej 28 przewodem 34. Płomień 33 lub inne odpowiednie urządzenie ogrzewające służy do ogrzewania reboilera 32. Przelew z reboilera 32 przepływa do podgrzewacza 24 zasilanego z kotła destylacyjnego, gdzie jest chłodzony przez absorbujący roztwór przewodem 20, a następnie opuszcza ten podgrzewacz 24 przewodem 36, przez pompę 38 do chłodnicy 40, skąd zostaje zawracany, jako regenerowany roztwór absorbujący do płuczki 16.

Kolumna odpędowa 28 i reboiler 32 łącznie regenerują absorbujący roztwór przez desorbowanie kwaśnych gazów z roztworu, a także przez hydrolizowanie całej ilości tiomocznika znajdującego się w roztworze za pomocą wody będącej w roztworze, według równania:



Gazy odlotowe, zawierające dwutlenek węgla i siarkowodór, które powinny powstawać w wyniku reakcji według równania (2), razem z parą absorbującego roztworu opuszczają kolumnę odpędową 28 przewodem 42, przechodzącą przez chłodnicę 44 i wchodzi do zbiornika 46. Gaz odlotowy opuszcza układ poprzez zbiornik 46 przewodem 48, natomiast skondensowane pary, zawierające regenerowany katalizator amoniak w zbiorniku 46 pompuje się przewodem 50 przy użyciu pompy 52 z powrotem do kolumny odpędowej 28.

Rozwiązanie, według którego w procesie absorpcji — desorpcji stosuje się roztwór amoniaku, przedstawiono częściowo na fig. 3. Na fig. 2 kwaśny gaz przemysłowy wchodzi do płuczki 16 przewodem 10. W płuczce 16 usuwa się zanieczyszczenia przez absorpcję i odkwaszony gaz przemysłowy opuszcza układ przewodem 18. Podobnie, jak na fig. 2, regenerowania lub świeża alkanoloamina wchodzi do płuczki 16 przewodem 36, lecz na fig. 3 katalizator w postaci jonu NH_4^+ pochodzącego ze zjonizowanego związku amonowego, wchodzi do płuczki 16 przewodem 36 ze zbiornika 14' poprzez przewód 12'.

W obydwu powyższych przykładach, przedstawionych na fig. 2 i 3, korzystne jest zawracanie regenerowanego amoniaku do absorbera 16 razem z regenerowaną alkanoloaminą przewodem 16, a jedynie dodatkowo uzupełniająca ilość amoniaku lub jonów amonowych wchodzi do strumienia gazowego lub strumienia absorbującego roztworu ze zbiornika 14. Jest jednakże oczywiste, że gdyby amoniak nie był zawracany razem z roztworem, to zbiornik 14 powinien dostarczać całą ilość katalitycznego amoniaku koniecznego do postępowania zgodnie z wynalazkiem, poza tym amoniakiem, jakie ewentualnie byłoby obecny w początkowym strumieniu gazu odlotowego.

Szczegółowy przykład zastosowania sposobu według wynalazku, w którym gaz koksowniczy odsiarcza się etanoloaminą i w którym stosuje się amoniak NH_3 , podano poniżej:

W odniesieniu do fig. 2, gaz koksowniczy o przybliżonym składzie, w % objętościowych: 53,0 H_2 , 28,5 CH_4 , 2,0 CO_2 , 6,2 CO , 4,7 wyższych węglowodorów o 2—6 atomach węgla, 0,6 H_2S , 0,1 HCN , 0,4 H_2O , 4,2 N_2 i 0,1 argonu, wchodzi przewodem 10 w temperaturze w zakresie 10—38°C z szybkością 0,8—3 m^3/min i pod ciśnieniem 0,45—0,6 kg/cm^2 . Amoniak ze zbiornika 14 dodaje się przewodem 12 z taką szybkością, aby jego zawartość wynosiła około 0,2% objętościowych, co dla gazów odpowiada także % molowym w stosunku do całej mieszaniny gazów.

Gaz odkwaszony opuszcza płuczkę przewodem 18 w warunkach: 0,75 m^3/mm , 24—43°C i 0,07—0,4 kg/cm^2 ; ma on następujący skład: (w % objętościowych) 54,0 H_2 , 29,1 CH_4 , 0,8 CO_2 , 6,3 CO , 4,8 wyższych węglowodorów o 2—6 atomach węgla, 0,0 H_2S , 0,0 HCN , 0,6 H_2O , 4,3 N_2 , 0,1 argonu, 0,0 NH_3 . Zużyta alkanoloamina odbierana z absorbera przewodem 20 ma temperaturę około 27—54°C i następujący skład (w % wagowych): 11,5 etanoloaminy, 0,7 H_2S , 4,3 CO_2 , 0,1 HCN , 0,2 NH_3 , reszta — woda.

Po przejściu przez podgrzewacz 24 zasilany z kotła destylacyjnego, temperatura roztworu zużytej etanoloaminy przed wejściem do kolumny odpędowej 28 wynosi około 54—66°C. Skład roztworu opuszczającego kolumnę odpędową 28 przewodem 30 jest następujący (w % wagowych): 13,0 etanoloaminy, 0,2 H_2S , 3,7 CO_2 , ślady HCN , 0,2 NH_3 , reszta — woda. Wchodzi on do reboilera 32 w temperaturze około 104—121°C i opuszcza reboiler także w temperaturze 104—121°C, co wynika z zasady działania reboilera, który znajduje się w zasadzie w równowadze cieplnej w wchodzącym strumieniu. Typowe ciśnienie robocze reboilera 32 wynosi 0,07—0,4 kg/cm^2 . Regenerowany roztwór z kolumny odpędowej wchodzi przewodem 16 do chłodnicy 40 w temperaturze około 60—77°C i opuszcza ją w temperaturze około 24—43°C. Utrzymuje się szybkość przepływu około 7,5—22,7 l/min .

Gaz odlotowy opuszczający zbiornik 46 przewodem 48 ma temperaturę w zakresie 38—60°C, ciśnienie 7,7—11,2 kg/cm^2 , a szybkość przepływu wynosi 0,016—0,64 $m^3/godz$. Skład gazu odlotowego jest następujący (w % objętościowych), 32,5 H_2S , 64,0 CO_2 , 3,5 HCN .

Skondensowana para ze zbiornika 46 przewodem 50 powraca do kolumny odpędowej 28 w temperaturze 38—60°C z szybkością 3,7 kg/cm². Jej skład jest następujący (w % wagowych): 0,7 etanoloaminy, 0,8 H₂S, 1,1 CO₂, 0,0 HCN, 1,1 NH₃, reszta — woda.

Amoniak można stosować w różnej postaci. Dowlolny związek amonowy, który rozpuszcza się w roztworze absorbującym i dostarcza jonów NH₄⁺, może być zastosowany, o ile tylko towarzyszący anion nie wywiera szkodliwego wpływu na przebieg pożądanych reakcji chemicznych. Odpowiednimi związkami amoniaku lub amonowymi są wodny roztwór amoniaku, to jest wodorotlenek amonowy, lub sole amonowe słabych kwasów, takie jak węglan amonu lub kwaśny węglan amonu.

Ponadto, w wypadku gdyby kwaśny gaz zawierał amoniak, to można by wyeliminować dodawanie amoniaku, a konieczny amoniak dostarczać in situ. Na przykład strumienie gazu koksowniczego zawierają amoniak. Jednakże zwykle usuwano z niego amoniak, ponieważ jego obecność budziła zastrzeżenia, a usuwanie było bardzo łatwe przez stykanie ze związkami typu kwaśnych siarczanów itp. Dlatego, w takim przypadku, aby móc wykonywać sposób według wynalazku, należy albo zaniechać usuwania całej ilości amoniaku i pozostawiać ilość amoniaku wystarczającą do regeneracji roztworu alkanoloaminy, lub też należy z powrotem dodać do układu wystarczającą ilość amoniaku.

Uważa się, że stężenie amoniaku w sposobie według wynalazku nie ma zasadniczego znaczenia, lecz raczej zależy od składu kwaśnych gazów. Można stosować od 0,2 do 1% wagowych amoniaku w roztworze do absorbującego roztworu podczas odkwaszania gazu koksowniczego, lecz ilość ta może się zmieniać dla gazów przemysłowych o innym składzie. Minimalną konieczną ilość można z łatwością ustalić, o ile znane jest stężenie kwaśnych gazów, przy pomocy podanego równania chemicznego odnoszącego się do reakcji tworzenia się tiomocznika.

Przy użyciu nadmiaru amoniaku w stosunku do podanego przez to równanie uzyskuje się także dobre wyniki. Czynnikiem regulującym stężenie amoniaku jest rozpuszczalność amoniaku w absorbującym roztworze w temperaturze absorbującego roztworu, przy czym nadmiar amoniaku jest po prostu usunięty z gorącego roztworu. Odkwaszanie gazu w procesie absorpcji — desorpcji stosuje się obecnie szeroko na skalę przemysłową przy wytwarzaniu gazu i omawiane udoskonalenie tych procesów sposobem według wynalazku może być z łatwością wprowadzane do istniejących urządzeń.

Jakkolwiek zalecanym roztworem absorbującym jest etanoloamina, także inne alkanoloaminy, jak dwuetanoloamina, trójetanoloamina oraz etanoloaminy podstawione grupami alkilowymi lub aryłowymi wchodzą w zakres tego wynalazku.

Nie ma żadnych specjalnych ograniczeń, jeśli chodzi o skład odkwaszonego gazu otrzymywanego sposobem wg wynalazku z gazu przemysłowego. Odpowiednimi gazami są gaz generatorowy, gaz ziemny, syntetyczny gaz ziemny, jak również gaz koksowniczy.

Wynalazek jest jednak użyteczny jedynie wtedy, gdy występuje zarówno gazowy cyjanowodór, jak i gazowy siarkowodór, lub też brak jednego z tych składników jest wyrównywany, zgodnie z równaniem (1).

Zastosowanie opisanego wynalazku umożliwia odkwaszanie gazów przemysłowych w sposób prosty i tani. Sposób ten nie wymaga projektowania nowych urządzeń i nadaje się do metod wielkoprzemysłowych. Nie potrzebne są żadne drogie reagenty w tym sposobie regenerowania, przy czym można pełniej wykorzystać korzyści wynikające z procesów absorpcji — desorpcji roztworów alkanoloaminowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania gazów ze składników powodujących korozję, zwłaszcza oczyszczania gazów technicznych, polegający na usuwaniu kwaśnych gazów zawierających cyjanowodór i gazowe związki siarki przez absorpcję tych gazów w roztworze alkanoloaminowym, następnie desorpcję zużytego roztworu alkanoloaminowego, w wyniku czego podgrzewania i ponowne używanie zregenerowanego roztworu alkanoloaminowego, **znamienny tym**, że gaz przemija się w strefie absorbowania w roztworze alkanoloaminowym zawierającym jony amonowe i utrzymuje te jony amonowe przez cały etap absorbowania, po czym jony tiocyjanianowe usuwa się z roztworu przez reakcję z jonami amonowymi, następnie zużyty roztwór alkanoloaminowy desorbuje się, a zanieczyszczony gaz usuwa się, natomiast zregenerowany roztwór alkanoloaminowy zawraca się z powrotem do strefy absorpcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jony amonowe stosuje się w postaci wodnego roztworu soli amonowej słabego kwasu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jony amonowe stosuje się w ilości 0,2 moli amoniaku na sto jednostek gazu technicznego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jony amonowe stosuje się w postaci wodnego roztworu soli amonowej słabego kwasu w ilości około 0,2 do 1,0 jednostek wagowych na sto jednostek absorbującego roztworu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór alkanoloaminowy stosuje się jako roztwór monoetanoloaminowy.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że co najmniej część jonów amonowych doprowadza się do obiegu przez zawracanie zdesorbowanego roztworu.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jony amonowe utrzymuje się zarówno podczas procesu absorpcji jak i desorpcji.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jony amonowe stosuje się w nadmiarze w stosunku do ilości molowej jaka teoretycznie byłaby konieczna do tworzenia tiomocznika z tiocyjanianu.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w fazie desorpcyjnej przeprowadza się rozkład tiomocznika na gazowy dwutlenek węgla i gazowy siarkowodór.

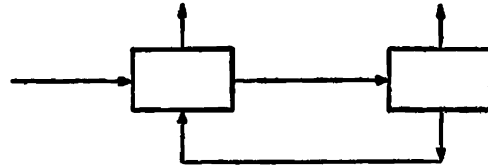


Fig. 1

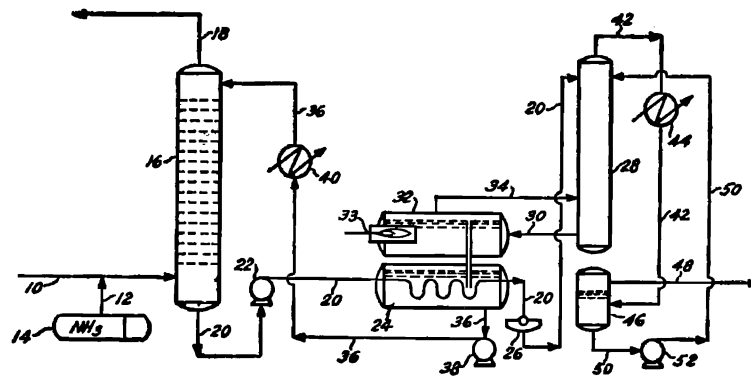


Fig. 2

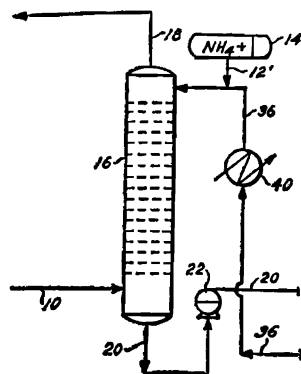


Fig. 3

CZYTELNIA
 Urzędu Patentowego
 Polskiej Rzeczypospolitej