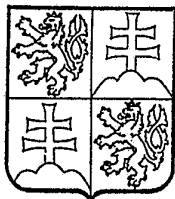


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

273 619

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
B 01 D 53/14

(21) PV 6474 - 86.Z

(22) Přihlášeno

08 09 86

(30) Právo přednosti od

14 09 85 DE
(P 35 32 955.6)

(40) Zveřejněno

14 08 90

(45) Vydáno

13 03 92

(72) Autor vynálezu

KÖNKOL WERNER dr., OBERHAUSEN, BAHRMANN HELMUT dr., HAMMINKELN-
BRÜNEN, DÄMBKES GEORG dr., DINSLAKEN, GICK WILHEM dr., DUISBURG,
WIEBUS ERNST, OBERHAUSEN, BACH HANSWILHELM dr., DUISBURG (DE)

(73) Majitel patentu

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, OBERHAUSEN (DE)

(54)

Způsob čištění plynů

(57) Řešení se týká způsobu čištění plynů znečištěných sirovodíkem a/nebo kyanovodíkem a/nebo karbonylsulfidem. Čištění se provádí promýváním plynu nasycenými alifatickými aldehydy s přímým nebo rozvětveným řetězcem, obzvláště se 4 až 10 uhlíkovými atomy, při tlaku 1 až 10 MPa a teplotě 30 až 100 °C.

Vynález se týká způsobu čištění plynů, obsahujících sirovodík a/nebo kyanovodík a/nebo karbonylsulfid. Čištění se provádí promýváním plynu nasycenými přímými nebo rozvětvenými alifatickými aldehydy. Nový pracovní způsob je vhodný pro čištění všech plynů, které jsou za provozních podmínek indiferentní vůči aldehydům. Obzvláště se tento postup osvědčuje při odstraňování uvedených nečistot z vodíku, oxidu uhelnatého a směsí těchto plynů, především ze syntézního plynu.

Syntézní plyn obsahuje oxid uhelnatý a vodík v ekimolárním množství nebo v přibližně ekimolárním množství, zřídka se vyskytují odchylné poměry. Ve velikém rozsahu se používá v rozličných technicky provozovaných postupech. Tak je syntézní plyn surovinou pro výrobu methylalkoholu, uhlovodíků podle Fischera a Tropsche a aldehydů hydroformylací olefinů. Dále se používá pro výrobu methanu, ethylalkoholu a kyseliny octové a pro homologisaci alkoholů, to znamená k prodloužení uhlíkatého řetězce alkoholu o člen $-CH_2-$ na nejbližší vyšší alkohol.

V přibývajícím míře nacházejí pro tyto syntézy použití vysoce aktivní katalyzátory. Tak bylo zjištěno uplatnění například měděných katalyzátorů při výrobě methylalkoholu a rhodiových katalyzátorů při hydroformylaci, homologizaci a výrobě ethylalkoholu. Tyto katalyzátory jsou nesmírně citlivé na působení různých jedů, mezi kterými má obzvláštní význam sirovodík, kyanovodík a sirník karbonylu (karbonylsulfid). Je proto potřebné takovéto nečistoty pokud možno úplně odstranit, aby se vyloučila předčasná desaktivace používaného katalyzátoru.

Vždy podle druhu svojí výroby a podle použitého výchozího materiálu - topný olej, zemní plyn, černé uhlí nebo hnědé uhlí - obsahuje syntézní plyn v různě vysokých koncentracích velký počet znečištěnin. K těm patří obzvláště sloučeniny síry, jako je například sirovodík, karbonylsulfid, sirouhlík, merkaptany a oxid siřičitý. Vedle těchto sloučenin se zde nachází též chlorovodík a kyanovodík. Obzvláště silně znečištěný je syntézní plyn vyrobený z uhlí, menší koncentrace znečištěnin je v syntézním plynu získaném z ropy nebo ze zemního plynu.

Pro čištění surových plynů se používají především chemické a fyzikální absorpční postupy. V obou případech jsou absorpce a desorpce většinou reversibilní procesy. Vymyté součásti plynu se při regeneraci absorpčního prostředku opět uvolňují. Jako absorpční prostředky nacházejí použití při chemické absorpci mimo jiné vodné roztoky monoethanolaminu, diethanolaminu a triethanolaminu, uhličitanu draselného, hydroxidu sodného nebo thioarsenitanu sodného. Při fyzikálních absorpčních postupech se především prosazuje čištění plynu methylalkoholem při nízkých teplotách. Ostatní způsoby jsou založeny na použití propylenkarbonátu, N-methylpyrrolidonu nebo směsi více polyethylenglykoldimethyletherů jako rozpouštědel. Konečně se také kombinuje chemická absorpce, při které se kyselé komponenty plynu vážou na basicky reagující promývací prostředek, s fyzikální absorpcí v organických rozpouštědlech. Příkladem takovéto kombinace je promývání směsí z diisopropanolaminu, tetrahydrothiofendioxidu (sulfolanu) a vody.

Jak chemické, tak také fyzikální čistící postupy se shodují v tom, že jemné čištění, to znamená snížení množství katalyzátorových jedů na takovou koncentraci, která není škodlivá pro jednotlivé typy katalyzátorů, není se zřetelem na hospodárnost procesu možné.

Dále je často zapotřebí, aby byl za první čistící stupeň surového plynu zařazen druhý čistící stupeň. Obzvláštní pozornost se při tom klade na snížení obsahu síry v surovém plynu. V závislosti na druhu odstraňovaných sloučenin síry se používají různé absorpční

prostředky. Tak se například podle postupu popsaného v DE-OS č. 26 50 711 odstraňuje sirovodík pomocí oxidu zinečnatého. Karbonylsulfid se podle postupu popsaného v US patentním spise č. 4 009 009 odstraňuje z plynů neobsahujících arsen pomocí oxidu olovnatého, který je nanesený na oxidu hlinitém. Oxid zinečnatý nachází také použití při odstraňování karbonylsulfidu (EP č. 00 37 157 A2) a kyanovodíku (EP č. 00 37 158 A2). Pentakarbonyl železa, který rovněž v mnoha případech působí jako katalyzátorový jed, se dá odstranit absorpcí na aktivním uhlí nebo na basicém iontoměniči (například DE-AS č. 27 36 278).

Dosavadní známé způsoby nezajišťují vždy bezpečně, že se odstraní všechny rušivé znečištěniny, nebo vyžadují k dosažení tohoto cíle vysoké náklady na aparativní vybavení.

Úkolem vynálezu tedy je vypracování nového způsobu výroby čistého plynu, který by neobsahoval uvedené nečistoty.

Výše uvedené nevýhody byly odstraněny vypracováním postupu čištění plynů, obsahujících jako znečištěniny sirovodík a/nebo karbonylsulfid a/nebo kyanovodík, jehož podstatou spočívá v tom, že se plyn zpracuje při tlaku v rozmezí 1 až 10 MPa a teplotě v rozmezí 30 až 100 °C v extrakční koloně v protiproudu s nasycenými alifatickými aldehydy s přímým nebo rozvětveným řetězcem nebo s jejich směsí, které jsou za uvedených pracovních podmínek kapalné.

Nedalo se předpokládat, že by nový pracovní postup poskytoval plyn o příliš vysoké čistotě. Samotné nejvýše účinné katalyzátorové jedy, jako je například kyanovodík, se odstraní zpracováním plynu postupem podle předloženého vynálezu v takové míře, že je možno je ještě zjistit pouze jako stopy, které jsou pro katalyzátory neškodné.

Podle vynálezu se pro čištění plynů používají s výhodou nasycené alifatické aldehydy se 4 až 10 uhlíkovými atomy s přímým nebo rozvětveným řetězcem. Není zapotřebí používat čisté aldehydy. Pro tento pracovní postup jsou také vhodné směsi aldehydů různé molekulové hmotnosti nebo směsi isomerních aldehydů. S obzvláštním úspěchem je možno také použít surovou směs aldehydů, obsahující n- a isosloučeniny, která odpadá při hydroformylaci olefinů.

Uvažovaný postup je vhodný pro čištění proudů plynů, které jsou inertní vůči aldehydům za uvedených podmínek a které obsahují jako znečištěniny sirovodík a/nebo kyanovodík a/nebo karbonylsulfid. K plynům a plynním směsím, které je možno zpracovávat podle vynálezu aldehydy, patří nasycené uhlovodíky, jako je zemní plyn, oxid uhelnatý, oxid uhlíčitý a vodík. Obzvláště vhodný je navrhovaný způsob pro odstraňování znečištěnin ze syntézního plynu, to znamená ze směsi oxidu uhelnatého a vodíku. Při tom je nepodstatné, ze kterých surovin byl syntézní plyn získán. Jak směs vodíku a oxidu uhelnatého, získaná z ropy, tak také tato směs získaná z černého nebo hnědého uhlí, se může pomocí aldehydů zbavit uvedených znečištěnin.

Nový pracovní postup dovoluje odstranění sirovodíku, kyanovodíku a karbonylsulfidu, nacházejících se v plynu nebo v plynné směsi v koncentracích běžných z výroby, to znamená zpravidla vždy 100 ppm obj., až na stopy (to znamená koncentrace menší než 1 ppm. obj.), ale také až pod hranici zjistitelnosti. Vždy podle množství znečištěnin se provádí zpracování plynu aldehydy popřípadě ve více stupních. Obzvláště se osvědčil nový způsob pro odstraňování uvedených znečištěnin, nacházejících se v nízkých koncentracích,

to znamená, až do 10 ppm obj., obzvláště 5 až 10 ppm obj. v plynném médiu. V případech s vyššími koncentracemi znečištěnin se musí postup podle vynálezu předřadit všeobecně první čistící stupeň, aby se odstranil hlavní podíl znečištěnin. Pro tento první čistící stupeň jsou vhodné chemické nebo fyzikální postupy, popsané výše v odstavci o současném stavu techniky.

Nový postup čištění podle vynálezu se může provádět v širokém rozmezí teplot a tlaků. Reakční podmínky jsou voleny tak, aby byl aldehyd používán pro absorpci kapalných. Osvědčily se tlaky v rozmezí 1 až 10 MPa, obzvláště 1,5 až 8 MPa, a teplota v rozmezí 30 až 100 °C, obzvláště 50 až 80 °C.

Postup podle vynálezu se může provádět v reaktorech vhodných pro čištění plynů. Obzvláště vhodné jsou extrakční kolony, které jsou naplněny náplněmi, jako jsou například kroužky, sedla nebo ocelové spirály a podobně. Aldehyd se přivádí do hlavy extrakční kolony a uvádí se protiproudě do styku s plynem, přiváděným patou této kolony. Plynná fáze opouští kolonu horem, aldehyd odtéká spodem.

Nezávisle na druhu používaného aldehydu je zapotřebí na jeden m³ čištěného plynu alespoň 0,5 litru aldehydu jako absorpčního prostředku. Horní hranice množství používaného aldehydu je neomezená, ovlivňují ji pouze hlediska hospodárnosti procesu. Výhodně se používá jeden až 4 litry, obzvláště jeden až 2 litry aldehydu na jeden m³ plynu.

Způsob podle vynálezu je možno provozovat jak kontinuálně, tak také diskontinuálně.

Pro regeneraci se aldehyd destiluje. Sirovodík a karbonylsulfid odcházejí hlavou kolony, kyanovodík se váže jako kyanhydrin a zůstává v patě kolony.

V následujících příkladech provedení je postup podle vynálezu blíže objasněn.

Příklad 1

Do hlavy extrakční kolony, naplněné raschigovými kroužky, o výšce 290 mm a průměru 63 mm, se za tlaku 5,2 MPa a při teplotě 35 °C přivádí směs 95 hmotnostních dílů n-butyraldehydu a 5 hmotnostních dílů isobutyraldehydu v množství 8 litrů za hodinu. V protiproudu se přivádí 5 m³ za hodinu syntézního plynu, který obsahuje 1 mg/m³ kyanovodíku, 0,8 mg/m³ sirovodíku a 1,5 mg/m³ karbonylsulfidu. V plynu, opouštějícím hlavu kolony, nejsou již uvedené znečištěniny zjištělné. Vyčištěný plyn se může bezprostředně použít pro hydroformylaci olefinů za přítomnosti rhodiového katalyzátoru. Při použití plynu vyčištěného postupem podle vynálezu se nepozoruje žádné ovlivnění životnosti katalyzátoru. Naproti tomu se aktivita katalyzátoru při použití nedočištěného plynu již po krátké době snižuje.

Příklad 2

Do zařízení popsaného v příkladě 1 se za tlaku 1,5 MPa a při teplotě 40 °C zpracovává za jednu hodinu 10 m³ syntézního plynu, obsahujícího 10 mg/m³ kyanovodíku, v protiproudu 5 litry za hodinu isononanalu. Ve vyčištěném plynu není možno kyanovodík zjištit.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění plynů, obsahujících jako znečištěniny sirovodík a/nebo karbonyl-sulfid a/nebo kyanovodík, vyznačující se tím, že se plyny zpracovávají při tlaku v rozmezí 1 až 10 MPa a teplotě v rozmezí 30 až 100 °C v v extrakční koloně v protiproudu s nasycenými alifatickými aldehydy s přímým nebo rozvětveným řetězcem nebo se směsí takovýchto aldehydů, které jsou za daných pracovních podmínek kapalné.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že plyn se zpracovává nasycenými alifatickými aldehydy s přímým nebo rozvětveným řetězcem se 4 až 10 uhlíkovými atomy.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se použijí směsi aldehydů.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že zpracování plynu se provádí při tlaku 1,5 až 8 MPa a teplotě v rozmezí 50 až 80 °C.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se na jeden m³ čištění plynu použije alespoň 0,5 litru aldehydu.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se na jeden m³ čištěného plynu použije 1 až 4 litry, výhodně 1 až 2 litry aldehydu.