

Anna Huszat

*Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Zmiany składu wodnych roztworów nadtlenu wodoru w procesach absorpcji tetrahydrotiofenu z gazu

Wyniki prowadzonych przez INiG-PIB badań nad opracowaniem skutecznej metody „mokrej” usuwania tetrahydrotiofenu (THT) z gazu nawonionego wskazały na nadtlenek wodoru jako najbardziej efektywny utleniacz THT w procesach jego chemicznej absorpcji z gazu. Oceny skuteczności  $H_2O_2$  w tych procesach można dokonać jedynie na podstawie analizy wyników badań laboratoryjnych oraz prób wykonanych w skali wielkolaboratoryjnej, ćwierćtechnicznej bądź w docelowych instalacjach pilotażowych. W celu określenia skuteczności opracowywanej metody chemisorpcji THT z gazu przeprowadzono szereg badań, obejmujących m.in. ocenę stopnia chłonności wodnych roztworów nadtlenu wodoru w stosunku do THT, zdolności sorpcyjnej roztworów  $H_2O_2$  w zależności od składu roztworu absorpcyjnego i temperatury prowadzenia procesu czy też prezentowaną w niniejszym artykule ocenę zmian składu roztworów nadtlenu wodoru towarzyszących procesowi.

Słowa kluczowe: tetrahydrotiofen, absorpcja, nawanianie paliw gazowych, nadtlenek wodoru.

### Changes in the composition of hydrogen peroxide solutions in tetrahydrothiophene absorption process

The results of (Oil and Gas Institute) researches conducted to develop the effective "wet" method of tetrahydrothiophene (THT) removal from odorized natural gas, indicated hydrogen peroxide as the most effective THT oxidant in chemical absorption processes. The effectiveness of  $H_2O_2$  in these processes can be done only on the basis of the results of laboratory tests and trials carried out in a laboratory and quarter-target scale, or in a pilot plant. In order to determine the efficacy of THT chemisorptions methods a number of studies were performed involving i.a. assessing the absorption level of hydrogen peroxide solutions for THT, the influence of absorbing solutions and process temperature changes on their sorption capacity or presented in this article, assessment of changes in the composition of hydrogen peroxide solutions accompanying the process.

Key words: tetrahydrothiophene, absorption, gas odorization, hydrogen peroxide.

### Wprowadzenie

Absorpcyjne procesy oczyszczania gazów za pomocą roztworów wodnych nadtlenu wodoru stanowią przedmiot kilkuletnich badań prowadzonych w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego w zakresie ich skuteczności w procesach usuwania tetrahydrotiofenu (THT) z gazu nawonionego [4, 5].

Podjęte badania wpisują się w całokształt zagadnień związanych z odsiarczaniem paliw gazowych, realizowanych przez INiG – PIB od wielu lat [np. 8, 9]. Technologie mokrego odsiarczania paliw gazowych z zastosowaniem różnorodnych absorbentów były wielokrotnie badane przez warszawski oddział INiG – PIB, jednak analizowane dotychczas procesy absorpcji związków siarki w gazie odnosiły się

zasadniczo do usuwania z niego siarkowodoru i prostych merkaptanów alifatycznych.

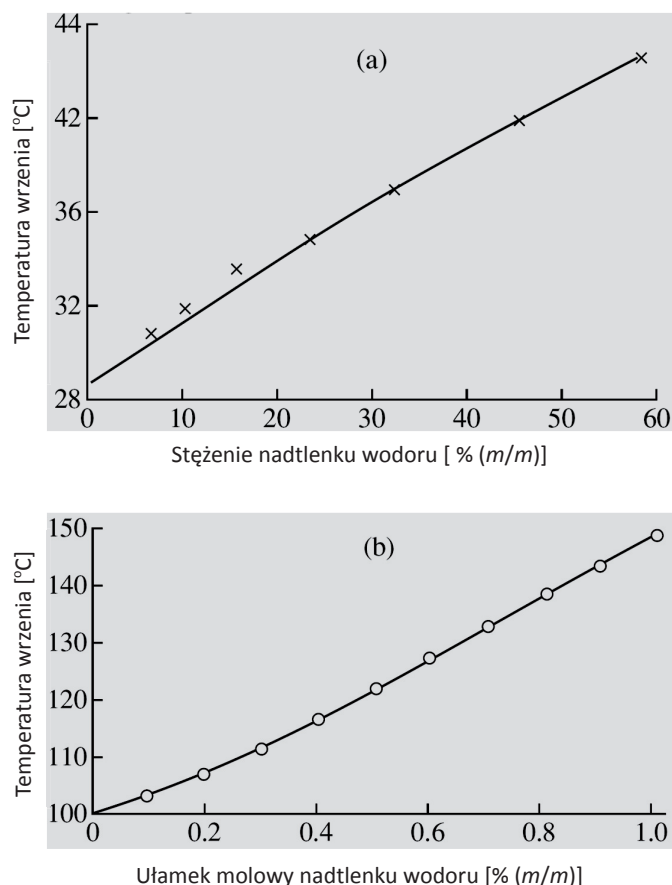
Z uwagi na fakt, iż usuwanie THT z gazu metodami absorpcyjnymi było dotąd procesem stosunkowo mało zgłębnym, uniemożliwiającym zastosowanie go w instalacjach na skalę przemysłową, podjęto badania zmierzające do opracowania wytycznych eksploatacyjnych nowej, skutecznej metody absorpcyjno-utleniającej. Zgodnie z uzyskanymi wynikami najbardziej efektywnym absorbentem odpowiednim do realizacji chemisorpcji THT z gazu metodami mokrymi okazał się nadtlenek wodoru [5].

Zastosowanie nadtlenu wodoru jako cieczy absorpcyjnej w procesach odsiarczania gazu było sporadycznie opisywane w literaturze dotyczącej procesów aplikacyjnych. Brak w niej również informacji odnoszących się do właściwości

chłonnych sorbentu. Oceny skuteczności  $H_2O_2$  w metodach absorpcyjnego usuwania THT z gazu nawonionego rozprzodzanego siecią gazową średniego i niskiego ciśnienia można zatem dokonać jedynie na podstawie analizy badań laboratoryjnych oraz prób wykonanych w skali ćwierćtechnicznej bądź w instalacjach pilotażowych.

W związku z powyższym niezbędne okazało się podjęcie badań w zakresie zmian składu oraz objętości roztworu sorpcyjnego towarzyszących procesowi, z uwzględnieniem jego zużywania na potrzeby reakcji utleniania THT – będącej podstawą chemisorpcji nawianacza z gazu. Do badań zmian składu absorbentu wytypowano 10-proc. wodny roztwór  $H_2O_2$ , który wykazał się największą sprawnością sorpcyjną w stosunku do THT w kolejno zwiększanej skali prowadzenia procesu – od laboratoryjnej do ćwierćtechnicznej.

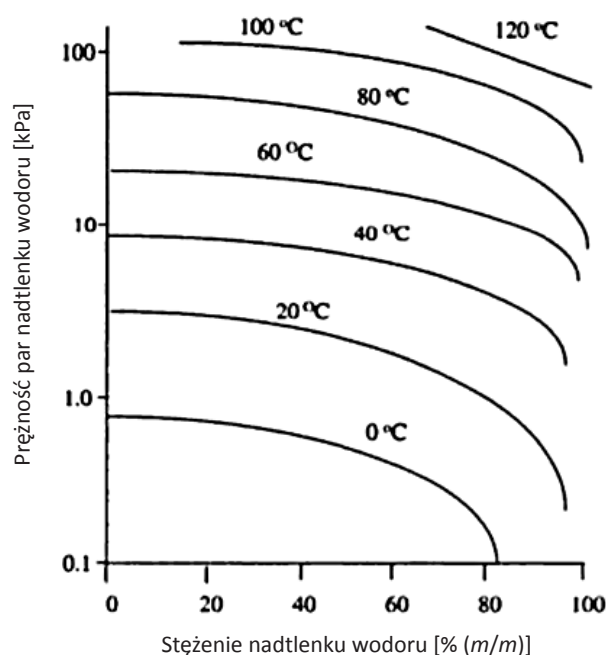
### Nadtlenek wodoru i jego roztwory wodne



Rys. 1. Zależność temperatur wrzenia wodnych roztworów nadtlenu wodoru od stężenia  $H_2O_2$  [7] – warunki izobaryczne: a)  $p = 4 \text{ kPa}$ , b)  $p = 0,1 \text{ MPa}$

Nadtlenek wodoru określa się często mianem utleniacza ekologicznego – bardzo skutecznego, zaliczanego do najsilniejszych znanych utleniaczy. W warunkach normalnych jest on diamagnetyczną słabo kwaśną cieczą o gęstości i lepkości

zblizonych do tych, jakie posiada woda (zależnie od stężenia).  $H_2O_2$  miesza się z wodą w każdym stosunku, nie tworząc z nią mieszaniny azeotropowej. Rysunki 1–3 [7] przedstawiają podstawowe właściwości mieszanin  $H_2O_2/H_2O$ .



Rys. 2. Zależność prężności par  $H_2O_2$  od jego stężenia w roztworach wodnych [6]

Nadtlenek wodoru i woda wykazują zbliżone właściwości fizyczne, chociaż cząsteczki  $H_2O_2$  są jeszcze bardziej zassocjowane wskutek obecności wiązań wodorowych, a gęstość tego związku jest o 40% większa niż w przypadku wody. Prężność par 30-proc. roztworu  $H_2O_2$  (3,07 kPa) w temperaturze 30°C jest ok. 1,5-krotnie niższa niż dla czystej wody

(4,12 kPa [2, 6]). Całkowitą prężność par dla różnych stężeń wodnych roztworów nadtlenu wodoru w funkcji temperatury prezentuje rysunek 2.

Krzywe równowagowe  $H_2O_2$  zobrazowane na rysunku 3 wskazują, że w przypadku rozcieńczonych roztworów nadtlenu wodoru wzrost temperatury nie ma większego wpływu na jego stopień odparowania. Sugeruje to, że w razie odparowywania wodnych roztworów nadtlenu wodoru, traktowanych jako mieszaniny dwuskładnikowe, ubywającym ich składnikiem jest głównie woda.

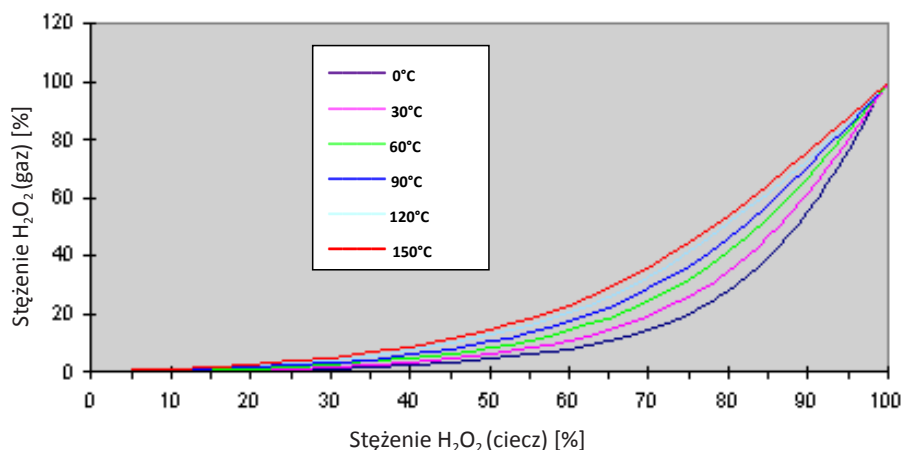
Czyste wodne roztwory nadtlenu wodoru są stosunkowo stabilne. Ich stabilność zwiększa się ze wzrostem stężenia  $H_2O_2$ . W przypadku czystego nadtlenu wodoru zależy ona od pH jego roztworu wodnego. Rozkład  $H_2O_2$  jest powodowany zarówno przez kwasy, jak i zasady (szybkość rozkładu wzrasta wraz z pH roztworu i pozostaje najwyższa w roztworach silnie alkalicznych).

Degradacja  $H_2O_2$  w warunkach środowiska wodnego odbywa się zazwyczaj w obecności katalizatora. Proces jest przyspieszany przez większość metali przejściowych, a zwłaszcza Fe, Mn i Cu.

Zgodnie z deklaracjami producentów [1] handlowo dostępne stabilizowane wodne roztwory nadtlenu wodoru, przechowywane zgodnie z zaleceniami, są stabilne chemicznie. Deklarowany ubytek ze stężenia wskutek rozkładu wynosi nie więcej niż 1% (m/m)/rok.

Nadtlenek wodoru o wysokim stopniu czystości rozkłada się tylko w niewielkim stopniu, przy czym stabilność wzrasta nawet ze zwiększeniem się jego stężenia, a rozcieńczenie na ogół ją zmniejsza. W praktyce jednak nadtlenu wodoru jest

przez wodę dodatkowo zanieczyszczony oraz maleje jeszcze stężenie stabilizatorów. Natomiast znakomita większość



Rys. 3. Krzywa równowagi ciecż–para dla  $H_2O_2$  w zależności od temperatury [11]

handlowo dostępnych roztworów  $H_2O_2$  zawiera znaczne ilości dodatków stabilizujących (czynników chelatujących lub sekwestrujących), mających za zadanie powstrzymanie rozkładu. Mogą one przerywać łańcuch reakcji rozkładu nadtlenu wodoru bądź też dezaktywować katalizator lub tworzyć z nim kompleks.

Jako stabilizatory  $H_2O_2$  proponowane są np. krzemian(IV) sodu ( $Na_2SiO_3$ ), kwas poli- $\alpha$ -hydroksyakrylowy czy kwas dipikolinowy (DPA), a jako kostabilizatory – np. kwas dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA) [1]. Użycie odpowiednich stabilizatorów może nie tylko wydłużyć czas działania mieszaniny absorpcyjnej, ale również znacznie rozszerzyć zakres stosowania roztworów nadtlenu wodoru, zwłaszcza o procesy biegnące w środowisku zasadowym oraz w podwyższonej temperaturze.

Pod względem chemicznym najważniejszą cechą  $H_2O_2$  stanowią silne właściwości utleniające w stosunku do całego szeregu różnorodnych grup związków.

### Badania INiG – PIB zmian składu roztworów nadtlenu wodoru w procesach absorpcji THT

Kolejny etap opisanych we wcześniejszych pracach INiG – PIB [4, 5] badań absorpcyjno-utleniającego procesu chemisorpcji tetrahydrotiofenu z gazu nawonionego stanowiły analizy zmian składu roztworów sorpcyjnych  $H_2O_2$ .

W celu potwierdzenia oczekiwanych zmian składu roztworu sorpcyjnego, stosowanego w absorpcyjnym usuwaniu THT z gazu, wskutek odparowywania wody – przeprowadzono weryfikujące badania stabilności sorbentu poprzez pomiary zmian stężenia  $H_2O_2$  towarzyszące procesowi. Służyły one weryfikacji zachowania się cieczy sorpcyjnej w warunkach badanego procesu oraz określeniu wielkości strat absorbentu podczas procesu.

Zgodnie z przedstawionymi powyżej danymi dotyczącymi właściwości fizykochemicznych roztworów  $H_2O_2/H_2O$  (jak temperatura wrzenia czy prężność par), stosowanych jako roztwory sorpcyjne, założono, że zmiany ich składu w miarę przebiegu procesu chemisorpcji mogą pochodzić z głównej mierze ze stopniowego odparowywania wody.

Należy też oczekiwać, że stopień odparowania wody z tych roztworów rośnie wraz z ich rozcieńczeniem, co dodatkowo potwierdza potrzebę weryfikacji przypuszczeń odnośnie do zmian składu (rozkładu i/lub zużycia) roztworu sorpcyjnego w postaci 10-proc. (m/m)  $H_2O_2$  (zoptymalizowane stężenie sorbentu [4]).

Na potrzeby prowadzenia kontrolnych pomiarów stężenia nadtlenu wodoru w roztworze sorpcyjnym opracowano metodę [3], stanowiącą modyfikację metody znormalizowanej PN-C-84102:1991P [10] w zakresie dostosowania objętości próbki i analitów do warunków eksperymentalnych.

Badania eksperymentalne zmian składu roztworów nadtlenu wodoru prowadzono w warunkach statycznych i dynamicznych. W przypadku badań w warunkach statycznych kontrolowano zmiany stężenia  $H_2O_2$  w 30-proc. (*m/m*) roztworze wodnym (handlowe produkty  $H_2O_2$  stabilizowane i niestabilizowane). Z 30-proc. (*m/m*) roztworów handlowych przygotowano również próbki o stężeniach 5% (*m/m*), 10% (*m/m*) i 15% (*m/m*), które także poddano badaniom stabilności składu w warunkach statycznych. Badania te prowadzono przy dostępie światła słonecznego i bez niego (warunki stałotemperaturowe) przez minimum 3 miesiące. Uzyskane wyniki zestawiono z otrzymanymi dla próbek przechowywanych w INiG – PIB w stabilnych i kontrolowanych warunkach przez okres 3–15 lat.

Z kolei próby prowadzone w warunkach dynamicznych obejmowały doświadczalną ocenę zmian stężenia i objęto-

ści (ubytku) jedynie wodnych roztworów 10-proc. (*m/m*) nadtlenu wodoru [4], towarzyszących procesowi absorpcji THT z mieszaniny gazowej THT/ $N_2$  o stałej zawartości THT. Badania prowadzono w warunkach zoptymalizowanych dla skali wielkolaboratoryjnej [4], z zachowaniem stałej objętości początkowej sorbentu (0,1 l), stałej prędkości przepływu gazu oczyszczanego przez układ (100 l/h) oraz temperatury (10°C i 20°C) i czasu prowadzenia procesu. Ubytek sorbentu oraz zmiany stężenia nadtlenu wodoru w roztworze sorpcyjnym, zachodzące w trakcie procesu sorpcji THT z gazu nawonionego, badano w zestawieniu ze zmianami zachodzącymi w analogicznym układzie bez dodatku THT ( $N_2$ ), stanowiącym układ odniesienia. Wyniki uzyskane z porównania obu układów dynamicznych (z zastosowaniem strumienia  $N_2$  vs. THT/ $N_2$ ) miały zobrazować szybkość i rodzaj zmian składu absorbenta.

W celu sprawdzenia obecności produktów utleniania THT w cieczy poreakcyjnej przeprowadzono (w sposób losowy) analizy jakościowe jej składu, porównując otrzymane wyniki z wzorcami tlenków THT.

## Wyniki badań

Wyniki pomiarów składu roztworów nadtlenu wodoru w produktach handlowych wskazują jednoznacznie na brak wyraźnego spadku stężenia handlowych roztworów stabilizowanych, przechowywanych zgodnie z zaleceniami producenta, w okresie nawet 3 lat.

W przypadku roztworów niestabilizowanych nadtlenu wodoru, mimo ich starannego przechowywania, zaobserwowano znaczny spadek stężenia  $H_2O_2$  w czasie, tj.: ok. 9-proc. ubytek po 3 latach, ok. 30-proc. po 4 latach i ponad 60-proc. po 15 latach składowania. Najniższy stopień rozkładu (ok. 1% w ciągu 3 lat) wykazują świeże stabilizowane roztwory  $H_2O_2$  przechowywane bez dostępu światła. Zaobserwowany w opisanych powyżej warunkach badań statycznych stopień rozkładu tych roztworów wynosił poniżej 1% niezależnie od stężenia  $H_2O_2$ . W przypadku starszych roztworów nadtlenu wodoru (ponad dwuletnich) znaczny spadek ich stężenia następował już w trakcie trzymiesięcznego eksperymentalnego czasu ich przechowywania

w adekwatnych warunkach (roztwory stabilizowane 2÷4%, roztwory niestabilizowane 6÷10%).

Przeprowadzone badania zachowania się sorbentu podczas prowadzenia procesu absorpcyjnego usuwania THT z gazu nawonionego wykazały, że stopień ubytku roztworu sorpcyjnego znacząco spada wraz ze wzrostem stężenia  $H_2O_2$

Tablica 1. Zmiany stężenia wodnego roztworu stabilizowanego 10-proc.  $H_2O_2$  badane w układzie dynamicznym (z użyciem mieszaniny THT/ $N_2$ : 25 mg/m<sup>3</sup> ± 1,8 mg/m<sup>3</sup>)

Czas trwania procesu [h]	Objętość przepuszczonego gazu $N_2$ [dm <sup>3</sup> ]	Oznaczone stężenie $H_2O_2$ [%]	Zmiana stężenia $H_2O_2$ w wyniku zateżenia [%]	Względna zmiana stężenia $H_2O_2$ wynikająca z procesu chemisorpcji* [%]
0	0	10,00	–	–
5	500	10,25	+2,5	–10,78
25	2500	11,18	+11,8	–12,81
45	4500	19,60	+96,0	–18,02
75	7500	25,90	+159,0	–20,44

\* W stosunku do procesu badanego z użyciem czystego  $N_2$

Warunki prowadzenia procesu:	
absorbent	10-proc. $H_2O_2$
temperatura	10°C
objętość absorbentu	100 cm <sup>3</sup>
układ absorpcyjny	kolumna barbotażowa
gaz wejściowy	THT/ $N_2$ : 25,2 mg/m <sup>3</sup> ± 1,8 mg/m <sup>3</sup>
natężenie przepływu gazu przez absorber	100 l/h



w roztworze. Dowodzi to, że zmiany składu sorbentu w trakcie procesu pochodzą głównie z odparowywania wody z roztworu rozcieńczonego nadtlenu wodoru, stosowanego w badaniach. Przykładowe wyniki prób dynamicznych przedstawia tablica 1.

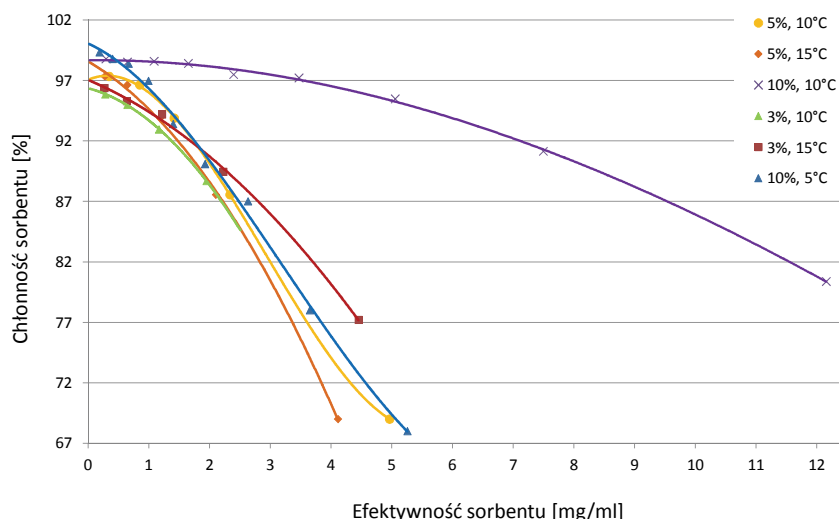
W zależności od obciążenia roztworu (masy THT pochłoniętego przez sorbent) jego chłonność spada w różnym stopniu, uzależnionym od warunków prowadzenia procesu (rysunek 4), przy czym największą sprawnością sorpcyjną odznacza się 10-proc. roztwór  $H_2O_2$ . Spadek chłonności roztworu jest tym powolniejszy, im wyższe stężenie substancji aktywnej w roztworze sorpcyjnym.

Wykresy 5 i 6 obrazują wpływ zmian składu 10-proc. ( $m/m$ ) roztworu  $H_2O_2$  na sprawność absorpcji THT z gazu oraz zależność tych zmian od warunków prowadzenia procesu chemisorpcji. Wykresy te zostały opracowane na podstawie wyników dotychczasowych wieloletnich badań INiG [3, 4, 5].

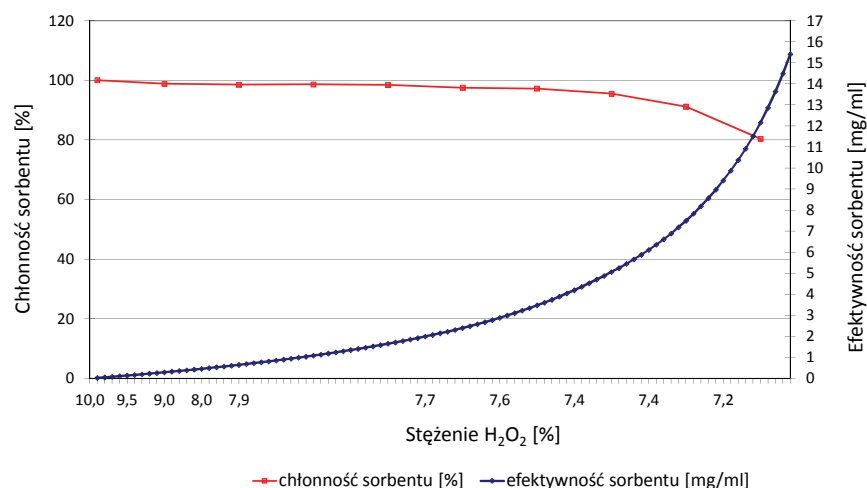
Przedstawione w tablicy 1 różnice pomiędzy wartościami stężeń  $H_2O_2$  w procesie, w którym zastosowano mieszaninę THT/ $N_2$ , w stosunku do procesu z użyciem czystego azotu mogą wskazywać na zużywanie nadtlenu wodoru w reakcji utleniania THT, usuwanego z gazu.

Potwierdzeniem utleniania THT, będącego podstawą jego chemisorpcji z gazu, są wyniki badań chromatograficznych składu roztworu posorpcyjnego. W roztworze tym stwierdzono obecność tlenu i ditlenku THT – produktów utleniania THT. Przykładowy chromatogram został zobrazowany na rysunku 7.

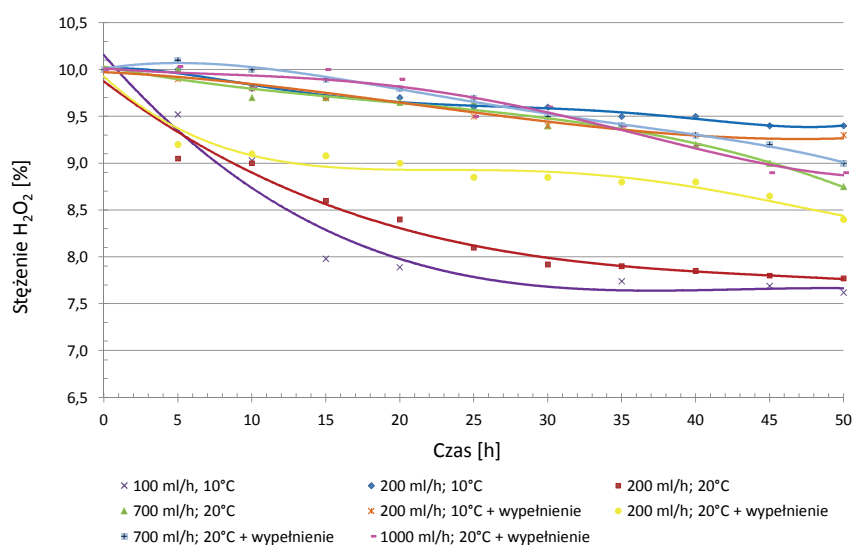
Należy podkreślić, że kontrola składu roztworu sorpcyjnego podczas prowadzenia procesu pozwala nie tylko na określenie potencjału sorpcyjnego roztworu, ale także na ocenę rodzaju i stężenia obecnych w nim utlenionych form THT.



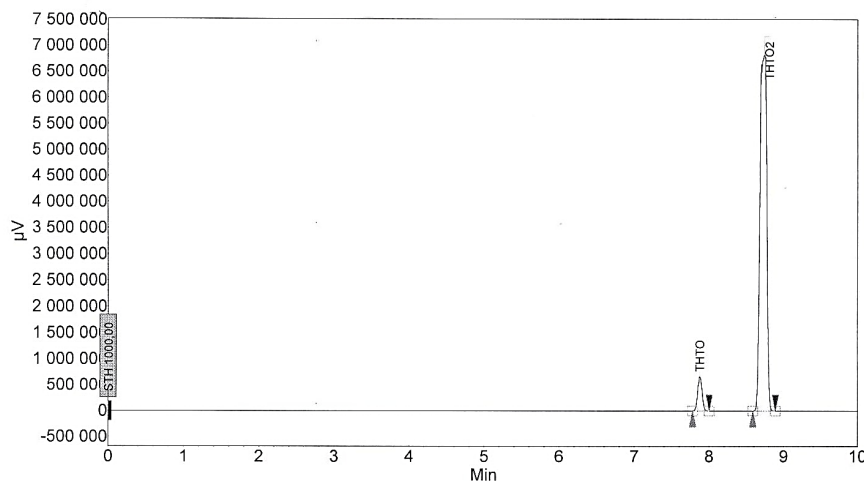
Rys. 4. Zależność sprawności roztworów  $H_2O_2$  od wielkości ich obciążenia (masy pochłoniętego THT)



Rys. 5. Wpływ zmian składu 10-proc. ( $m/m$ ) roztworu  $H_2O_2$  na sprawność absorpcji THT



Rys. 6. Zmiany składu 10-proc. ( $m/m$ ) roztworu  $H_2O_2$  w zależności od warunków prowadzenia procesu



Rys. 7. Chromatogram składu roztworu poreakcyjnego uzyskany dla procesu chemisorpcji THT z mieszaniny THT/N<sub>2</sub>

### Podsumowanie

Przeprowadzone przez INiG – PIB badania zachowania się sorbentu (w postaci 10-proc. (m/m) roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) towarzyszące procesowi absorpcyjnego usuwania THT z gazu nawonionego zaświadczyły o jego wysokiej sprawności sorpcyjnej w warunkach prowadzenia eksperymentu. Dowodzą one również, że zmiany składu badanego w układzie dynamicznym sorbentu pochodzą w głównej mierze z odprowadzania wody z roztworu nadtlenu wodoru.

Zaobserwowane różnice pomiędzy wartościami stężeń H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w procesie, w którym zastosowano mieszaninę THT/N<sub>2</sub>, w stosunku do procesu odniesienia – odnotowane

po tym samym czasie ich prowadzenia oraz dla tej samej objętości oczyszczanego gazu – wskazują poziom zużycia nadtlenu wodoru na utlenianie THT usuwanego z gazu nawonionego.

Monitorowanie składu roztworu sorpcyjnego w trakcie procesu umożliwia bieżącą kontrolę potencjału sorpcyjnego roztworu, jak również stężenia obecnych w nim produktów utleniania THT. Jest to niezwykle ważne z uwagi na ocenę szkodliwości oraz ryzyka zanieczyszczenia środowiska roztworem posorpcyjnym w przypadku procesu prowadzonego w warunkach przemysłowych.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 8, s. 528–533

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badanie szybkości i stopnia rozkładu wodnych roztworów H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stosowanych w procesach absorpcji tetrahydrofenu z fazy gazowej* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 49/WN/11, nr archiwalny: DK-4100-49/11.

### Literatura

- [1] Arkema, Inc.: *Arkema in the Americas*, <http://arkema-inc.com> (dostęp: październik 2011).
- [2] Baza IUCLID, 2000 r., <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/iuclid-datasheet/7722841.pdf> (dostęp: październik 2013).
- [3] Huszal A.: *Badanie szybkości i stopnia rozkładu wodnych roztworów H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stosowanych w procesach absorpcji tetrahydrofenu z fazy gazowej*. Praca własna INiG, Warszawa 2011.
- [4] Huszal A.: *Skuteczność metody absorpcyjnego usuwania THT z nawonionego gazu ziemnego, z zastosowaniem nadtlenu wodoru*. Nafta-Gaz 2012, nr 12, s. 1023–1029.
- [5] Huszal A.: *Usuwanie THT z nawonionego gazu ziemnego, rozprowadzanego siecią przesyłową, z użyciem sorbentów ciekłych*. Nafta-Gaz 2010, nr 5, s. 373–378.
- [6] Jones C. W.: *Application of hydrogen peroxide and derivatives*. Royal Society of Chemistry 1999, pp. 1–35.
- [7] Kuznetsov N. M., Frolov S. M.: *The calculation of liquid-vapor phase equilibrium in H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> two-component system*. High Temperature 2008, vol. 46, no. 6, pp. 775.
- [8] Lubas J., Krepulec P., Olowski J.: *Problemy doboru technologii odsiarczania gazu ziemnego dla zrozcianych parametrów złoż występujących w Polsce*. Nafta-Gaz 2000, nr 9, s. 502–506.
- [9] Piskowska-Wasiak J.: *Emisja zanieczyszczeń gazowych w procesie odsiarczania gazu ziemnego metoda IGNiG-Chelate*. Nafta-Gaz 2012, nr 3, s. 191–201.
- [10] PN-C-84102:1991P *Nadtlenek wodoru techniczny*.
- [11] US Peroxide LLC: *US Peroxide – Technologies for a Clean Environment*, [www.h2o2.com](http://www.h2o2.com) (dostęp: październik 2013).



Dr Anna HUSZAŁ  
Adiunkt; kierownik Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: huszal@inig.pl