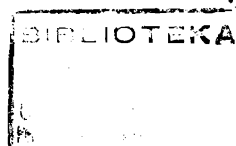


URZĄD PATENTOWY



C106 1/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 23751.

Kl. 26 d, 9/01.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób usuwania z gazów słabych kwasów gazowych.

Zgłoszono 25 stycznia 1935 r.

Udzielono 25 sierpnia 1936 r.

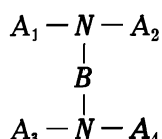
Pierwszeństwo: 1 lutego 1934 r. (Niemcy).

Znany jest sposób usuwania z gazów słabych kwasów gazowych, polegający na tym, że gazy owe przemywa się zasadami organicznymi, które następnie odzyskuje się przez ogrzewanie, przyczem słabe kwasy zostają odpędzone. Jako zasady organiczne stosowano dotychczas przede wszystkim trójetanoloaminę i inne etanoloaminy. Jednakże nie nadają się one do stosowania w przemyśle, ponieważ wykazują zbyt wielką lotność lub też posiadają zbyt małą zdolność wymywania. Tak np. jednoetanoloamina daje naprawdę dobry wynik przy wymywaniu, jednak jest zbyt lotna. Aby zmniejszyć lotność tych związków dodawano do zasady kwasu bornego; w ten sposób zmniejszano jednak jej zasadowość i zdolność wymywania. Propono-

wano również, aby zamiast etanoloamin stosować zasady, zawierające w cząsteczce kilka grup aminowych, a oprócz nich np. też i grupę hydroksylową, jak np. 1,3-dwuaminoizopropanol. Tego rodzaju związki, stosowane obecnie, wykazują jednak tę niedogodność, że ulegają stosunkowo łatwo żywiczeniu, a prócz tego w obecności wody wytwarzają związki cykliczne. Związki te posiadają naprawdę takie same właściwości absorpcyjne, jak i materiały pierwotne, jednak są bardziej lotne, tak iż ich powstanie prowadzi stopniowo do znacznych strat cennych zasad.

Wynalazek niniejszy usuwa powyższe niedogodności przez stosowanie środka przemywającego, dającego dobry skutek przemywania przy małej lotności.

Mianowicie stwierdzono, że słabe kwasy gazowe można z korzyścią usuwać z gazów, przemysławając gazy te zasadami lub roztworami zasad, które zawierają co najmniej dwa atomy azotu w cząsteczce i odpowiadają ogólnemu wzorowi:



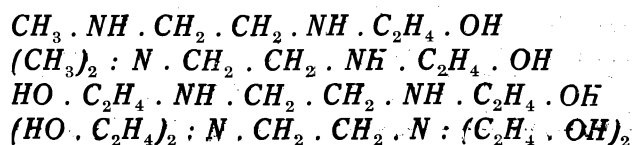
w którym litera *B* jest alifatyczną resztą węglowodoru, która może również zawierać niepodstawioną lub podstawioną grupę aminową, a co najmniej jedna z grup, oznaczonych literą *A*, jest grupą alkylową lub arylową, która może zawierać oksygrupę lub niepodstawioną albo podstawioną grupę aminową albo jest niepodstawioną grupą aminową lub podstawioną grupą aminową, albo wreszcie dwie grupy, oznaczone literą *A*, połączone z różnaitemi atomami azotu, mogą stanowić grupę alkylową, podczas gdy każda z pozostałych grup *A* jest wodorem albo grupą alkylową lub arylową.

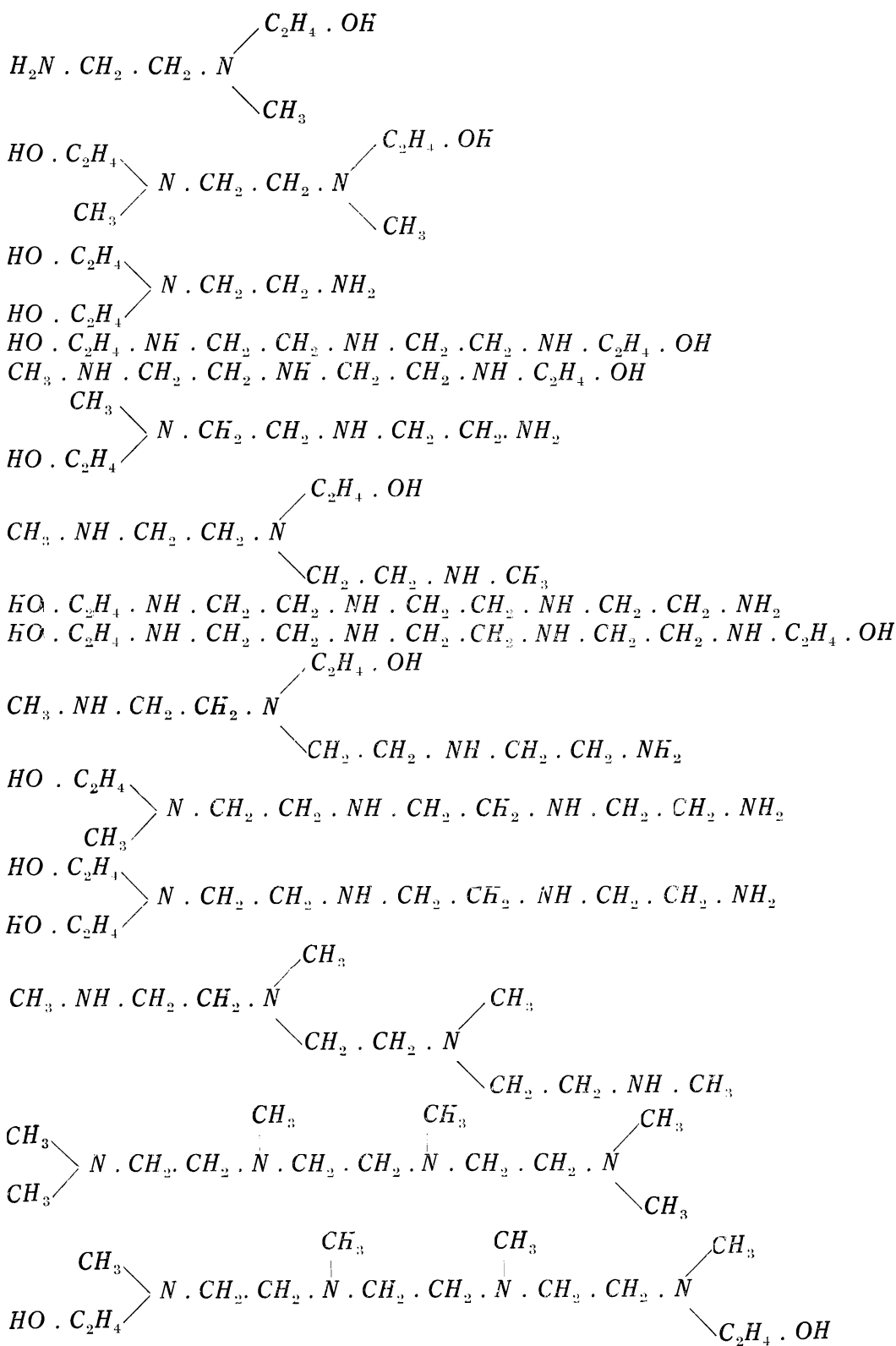
Przez odpowiedni dobór grupy *A* można zmieniać rozpuszczalność zasady w dowolny sposób. Tak np. przez wprowadzenie grup alkylowych powoduje się naogół osłabienie rozpuszczalności związku tego w wodzie, natomiast wzmacnia się rozpuszczalność w olejach i innych materiałach hydrofobowych. Obecność grup alkylowych działa w odwrotnym kierunku. Możliwość zmiany rozpuszczalności ma znaczenie przedewszystkiem w tych przypadkach, gdy roztwór zasady styka się z inną cieczą, z nim nie mieszącą się, która nie powinna wyługować zasady.

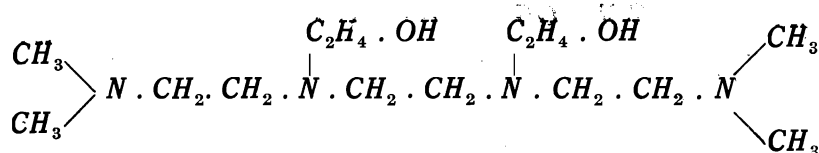
Wybór grupy *A* ma również znaczenie pod względem zasadowości. Daje to możliwość systematycznego osłabiania lub wzmacniania charakteru zasadowego związków przez zmianę grupy *A*. Naprzykład wprowadzenie grupy alkylowej na miejsce atomu wodoru, związanego z atomem azotu, bardziej osłabia zasadowość, niż wprowadzenie grupy alkylolowej. Grupy aromatyczne jeszcze bardziej zmniejszają charakter zasadowy. Takie stosunkowo słabe zasady mogą znaleźć zastosowanie, gdy chodzi o usuwanie z gazu nieco mocniejszych kwasów gazowych, a pozostawienie w nim słabszych kwasów gazowych. Tak np. dwutlenek siarki, który jest w roztworze wodnym bardziej zdysocjowany, niż dwutlenek węgla, może być wymywany w obecności tego gazu, przyczem zasada nie zużywa się na absorbcję dwutlenku węgla. Zasada, stosowana do tego celu, musi być tak słaba, aby mogła jeszcze absorbować dwutlenek siarki, lecz aby nie absorbowwała dwutlenku węgla, a przy ogrzewaniu zaś ponownie oddawała dwutlenek siarki.

Liczba zasad, które można stosować według wynalazku niniejszego, jest bardzo duża. Jako produkt wyjściowy do ich otrzymywania stosuje się najlepiej łatwo dostępne węglowodory nienasycone, takie jak etylen, propylen lub acetylen, albo też chlorowane węglowodory lub alkohole. Głównie chodzi tu o produkty podstawienia etylenodwuaminy, dwuetylenotrójami i trójetylenoczteroaminy i ich wyższych homologów, następnie o odpowiednie pochodne trójaminopropylenu, trój- i czteroaminobutylenu.

Zastosowanie mogą znaleźć np. związki o następujących wzorach:







Można też stosować odpowiednie związki, zawierające grupę arylową np. grupę benzylową, naftylową lub pirydylową. Następnie należy wymienić piperazyny, pyrazyny i ich pochodne.

Liczne z zasad, które mogą być stosowane, są cieczami i mogą być użyte bezpośrednio, jako takie. Przeważnie wydzielają się przytem sól absorbowanych kwasów słabych i zasady w postaci stałej. Proces ten można przeprowadzać dopóty, aż cała ilość zasady zestali się i gazu nie można już przepuszczać. Jednakże wydzielanie stałej soli daje możliwość odzyskiwania zasady w sposób prosty, polegający na ciągłym lub okresowym usuwaniu wydzielającej się soli, z której przez ogrzewanie odzyskuje się wolną zasadę, doprowadzaną w miarę usuwania soli ponownie do części zasady, służącej do przemysłu gazu. Ten sposób odzyskiwania jest szczególnie prosty, gdy sól wypada w postaci, dającej się dobrze oddzielać. Powstawanie osadu w postaci pożądanej można spowodować przez odpowiednie poruszanie zasady, np. mieszanie zasady, zebranej w dolnej części wieży płóczki, lub przez dodanie odpowiedniego środka rozcieńczającego, polepszającego warunki powstawania osadu ziarnistego.

W celu uniknięcia wypadania stałej soli lub jego utrudnienia, albo w przypadku, gdy przemysłu poddaje się wielkie ilości gazu, zawierające jednak niewiele kwasu, należy stosować zasady rozcieńczone lub rozpuszczone. Środek rozcieńczający dobiera się w zależności od celu, jakiemu ma służyć. Stosowanie roztworów wodnych ma tę zaletę, że wskutek lepszej możliwości jonizacji charakter zasadowy zostaje lepiej zaznaczony; z tego powodu za-

sada, rozpuszczona w wodzie, posiada największą zdolność absorbcyjną.

Czasami korzystnie jest stosować inne środki rozcieńczające, np. w przypadku, gdy roztwór wodny posiada w silnym stopniu właściwość nagryzania lub gdy gaz, poddawany przemysłu, należy traktować innym środkiem ciekłym, np. krezolem lub olejem przemysłu. Taki przypadek zachodzi np. przy przemysłu gazu koksowniczego, który w celu uwolnienia od benzenu traktuje się jedną z cieczy wymienionych. Jeżeli do tych cieczy dodaje się, według wynalazku niniejszego wymienionych zasad, wówczas w jednym procesie roboczym można jednocześnie wmywać słabe kwasy, stosując tę samą aparaturę płóczkową. Odpędzanie benzenu może się również odbywać w ten sam sposób, jak dotychczas. Jednocześnie w tym jedynym procesie roboczym odzyskuje się zasadę przez odpędzenie kwasu lotnego. W ten sposób, nie powiększając zużycia energii i pracy, można uwalniać gaz koksowniczy nie tylko od siarkowodoru, ale i od benzenu, które następnie w postaci stężonej można stosować ewentualnie do dalszego ich zużytkowania.

Przy wymysłu gazów zasadami rozcieńczonemi stopień rozcieńczenia dobiera się przede wszystkim w zależności od rodzaju i ilości gazu przemysłu i od zdolności absorbcyjnej stosowanej zasady. Stężenie może się wahać w szerokich granicach. Większe stężenia zasady w roztworze wodnym są korzystniejsze pod względem oszczędności ciepła, ponieważ roztwory stężone mają mniejsze ciepło właściwe, niż roztwory rozcieńczone, wskutek czego ogrzewanie i odzyskiwanie wypada taniej. Jeżeli jednocześnie z procesem wymysłu-

nia słabych kwasów należy przeprowadzić i inne zabiegi, np. chłodzenie gazu lub jednoczesne wymywanie innych ciał, wówczas najlepiej jest dobrać takie stężenie zasady, aby jednocześnie z usunięciem słabych kwasów zakończył się również w pożądanej mierze i drugi proces. Jeżeli np. wymywa się jednocześnie benzen, wówczas do oleju przemylającego dodaje się taką ilość zasady, aby jej zdolność absorbowania siarkowodoru wyczerpała się jednocześnie ze zdolnością oleju do wymywania benzenu.

Gazy wymywa się w temperaturze zwykłej, wyższej lub niższej od niej. Wymywanie w temperaturze wyższej daje niekiedy znaczne korzyści. Tak np. dwutlenek węgla wymywa się w wyższej temperaturze (np. do 70°C) znacznie szybciej, niż w temperaturze pokojowej, ponieważ jego zdolność uwadniania się wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Z punktu widzenia techniki cieplnej praca, przeprowadzana w temperaturach wyższych, jest korzystniejsza, ponieważ po odpędzeniu środka przemylającego nie trzeba go ochładzać do temperatury pokojowej. Ciśnienie, które stosuje się podczas przemylania gazów, może być dowolne. Gazy, które znajdują się już pod pewnym ciśnieniem, przemylają się najkorzystniej, wyzyskując to ciśnienie, ponieważ ze wzrostem ciśnienia zwiększa się również szybkość oczyszczania. Niekiedy korzystnie jest gaz o prężności mniejszej, np. równej ciśnieniu atmosferycznemu, sprężać w celu wymywania, jednak zwykle przemylanie pod istniejącym już ciśnieniem jest najoszczędniejsze.

Odzyskiwanie cieczy przemylającej przez ogrzewanie można wykonywać zapomocą każdego sposobu znanego, np. przez bezpośrednie lub pośrednie ogrzewanie parą, bezpośrednim płomieniem, gorącymi gazami, np. gazami spaliniowymi, gorącymi parami, np. parami benzenu, chlorowanych węglowodorów lub zapomocą innych

czynników o wysokiej temperaturze. W celu zaoszczędzenia ciepła podgrzewa się roztwór, który ma być ogrzany, najlepiej w aparatach do wymiany ciepła zapomocą już odzyskanej cieczy gorącej. Odpędzanie słabych kwasów można wykonywać we wszystkich stosowanych do tego celu znanych aparatach, takich jak wieże lub kolumny odpędowe. Odzyskiwanie cieczy przebiega korzystniej dzięki szybkiemu odprowadzaniu wywiązujących się gazów, co się uskutecznia np. w wieżach zraszanych, w których roztwór, ściekający w dół, napotyka czysty gaz lub parę, które są wprowadzane od dołu. Aczkolwiek lotność opisanych zasad, w porównaniu z lotnością dotychczas proponowanych zasad, jest bardzo mała, to jednak należy unikać strat zasady. Szczególnie przy odpędzaniu należy zwracać uwagę, aby nie nastąpiło porywanie roztworu zasady. W przypadku stosowania świeżej pary do odzyskiwania zasady można skraplać parę odlotową i ze skroplin odzyskiwać ponownie odparowane zasady.

W poniżej podanych przykładach opisano przebieg wykonywania wynalazku niniejszego, przyczem wynalazek nie ogranicza się do tych przykładów.

Przykład I. Strumień gazu, zawierającego 10 g siarkowodoru i 5,6% dwutlenku węgla w 1 m³, przemylają się 10%-owym roztworem dwuoksyetyloetylenodwuaminy w oleju, służącym do płókania. Gdy stosunek objętości roztworu zasady do objętości gazu wynosi 1 : 570, gaz zostaje praktycznie ilościowo uwolniony od siarkowodoru, a ilość zawartego w nim dwutlenku węgla wynosi zaledwie 1%. Zużyty olej płóczkowy można odzyskiwać w sposób ciągły przez ogrzewanie i po ochłodzeniu wprowadzać go do procesu płókania.

Przykład II. Olej płóczkowy, służący do wymywania benzenu (frakcja oleju, otrzymywanego przy destylacji węgla kamiennego, wrząca w temperaturze 200° —

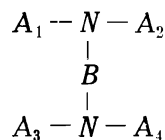
300°C), zadaje się 10%-ami jednooksymetylodwuetylenotrójaminy i otrzymany roztwór stosuje do przemywania gazu koksowniczego. Gaz po przejściu płóczki z kwasem siarkowym zawiera 10 g siarkowodoru, 1 g kwasu cyjanowodorowego i 0,8 g benzenu w 1 m³; przepuszcza się go następnie przez płóczkę wieżową do wymywania benzenu, którą zrasza się mieszaniną oleju płóczkowego i zasady w ilościowym stosunku następującym: 1 litr cieczy na 1 m³ gazu. Przez wieżę płóczkową o pojemności 2 m³ przepływa 20 m³ gazu na godzinę. Gaz po przemyciu jest praktycznie całkowicie wolny od siarkowodoru i kwasu cyjanowodorowego, przyczem jednocześnie wymyto już z niego benzen. Mieszaninę oleju płóczkowego i zasady traktuje się parą w zwykłym aparacie odpędowym. Siarkowodór w gazie uchodzącym spala się na dwutlenek siarki, który przerabia się w znany sposób na kwas siarkowy. Parę odłotową skrapla się i wodę oddziela od benzenu. Mieszaninę oleju płóczkowego i zasady wprowadza się po ochłodzeniu do procesu.

Przykład III. 20%-owym wodnym roztworem jednometylojednooksetylotrójetylenoczteroaminy przemywa się w płóczce wieżowej gaz, zawierający 20 g siarkowodoru w 1 m³. Gdy stosunek objętościowy cieczy do gazu wynosi 1 : 1000 i gdy wieżę płóczki o pojemności 0,9 m³ zrasza się 600 litrami roztworu zasad na godzinę, wówczas siarkowodór zostaje praktycznie usunięty w ilościach, odpowiadających teoretycznym. Zasadę, stosowaną do wymywania gazu, odzyskuje się w sposób podobny, jak w przykładzie I. Otrzymany siarkowo-

dór spala się na dwutlenek siarki i przerabia w znany sposób zapomocą amonjaku na siarczan amonu.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób usuwania z gazów słabych kwasów gazowych przez przemywanie zasadami organicznymi i odzyskiwanie zasad przez ogrzewanie, znamienny tem, że stosuje się zasady, które zawierają conajmniej dwa atomy azotu w cząsteczce i odpowiadają ogólnemu wzorowi



w którym litera *B* oznacza alifatyczną resztę węglowodoru, która może zawierać również niepodstawioną lub podstawioną grupę aminową, a co najmniej jedna z grup, oznaczonych literą *A*, jest grupą alkylową lub arylową, która może zawierać oksygrupę lub niepodstawioną albo podstawioną grupę aminową, albo jest niepodstawioną lub podstawioną grupą aminową, albo wreszcie dwie grupy, oznaczone literą *A*, połączone z rozmaitemi atomami azotu, mogą stanowić grupę alkilenową, podczas gdy każda z pozostałych grup *A* jest wodorem albo grupą alkylową lub arylową.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.