



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

252452

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 14 05 80
(21) PV 3349-80
(32) (31)(33) Právo přednosti od 14 05 79
(038736), od 17 04 80 (141141),
Spojené státy americké

(51) Int. Cl.⁴

B 01 D 53/34

(40) Zveřejněno 15 01 87

(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu

INKOWSKY ARTHUR ERNEST MARC, KELLER II GEORGE ERNEST,
JONES ROBERT ALLEN jr., CHARLESTON, WEST VIRGINIA (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK, N.Y. (Sp. st. a.)

(54) Způsob čištění průmyslového plynu

Způsob čištění průmyslového plynu jako vodíku, oxidu uhelnatého, vzduchu, kyslíku, helia, argonu, monoolefinů s 2 až 5 atomy uhlíku v molekule, diolefinů s 4 až 5 atomy uhlíku v molekule, parafinů nebo acetylenů, odstraňováním stopových množství jedné nebo několika nečistot ze souboru zahrnujícího vodu, sirovodík, oxid uhlíčitý, karbonsulfid, oxid siřičitý, chlorovodík, kyanovodík, kyselinu dusičnou a mercaptany, při kterém se čištěný plyn uvádí při teplotě 15 až 100 °C do styku s kapalným, bezvodým roztokem obsahujícím 0,5 až 15 % hmotnostních alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, vztaženo na jeho hydroxid nebo sůl slabé kyseliny, v kapalném alifatickém vícemocném alkoholu s poměrem atomů uhlíku k atomům kyslíku 1 až 5 a s alespoň dvěma atomy kyslíku oddělenými nejvýše dvěma následujícími atomy uhlíku.

Vynález se týká způsobu čištění průmyslových plynů a zvláště odstraňování nepatrných množství nečistot z čištěných plynů.

Reakce zásaditých alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin jako takových nebo ve formě hydroxidů nebo solí slabých kyselin je v oblasti chemie známa. Chemismus těchto reakcí je základem významných provozních postupů. Například v oboru čištění průmyslových plynů, jako je vodík, oxid uhelnatý, vzduch, kyslík, dusík, argon, helium, nižší olefiny, nižší diolefiny a podobné plyny se používá vrstev nebo suspenzí pevných částic hydroxidu sodíku nebo draslíku k odstraňování velkého množství kyselých plynů. Tyto procesy jsou však poměrně neúčinné, jestliže se mají odstraňovat stopová množství nečistot, jako je sirovodík, oxid uhlíčitý, karbonylsulfid, oxid siřičitý a merkaptany a podobné nečistoty z plynů. Hydroxidy alkalických kovů se považovaly za vhodné absorpční hmoty pro oddělování acetyleny od ethyleny, jak je zřejmé z amerického patentového spisu číslo 2 742 517.

V americkém patentovém spise číslo 2 185 332 (z. 2.1.1940) se popisuje způsob dehydratace a čištění mrazicích systémů, založený na tom, že se do mrazicího systému dodává alkoholát alkalického kovu, zvláště methylolát sodný. Alkoholát se do systému dodává k odstranění vody podvojným rozkladem, při kterém se získá hydroxid alkalického kovu, například hydroxid sodný. Hydroxid sodný pak v systému zůstává. Následek je zřejmý. Sodný louh je korozním prostředím a jeho přítomnost v chladicím plynu nemůže být při dlouhodobém provozu příznivá. Kromě toho uvedený patentový spis popisuje odstraňování kyselin jako takových.

Například chlorovodík, pravděpodobně ve formě chlorovodíkové kyseliny, se převádí na chlorid sodný, rozhodně však není výhodné ponechávat chlorid sodný v chladicím plynu. Tak se podle uvedeného patentového spisu používá známé chemické reakce k řešení problému jednoho, vytvářejí se však problémy jiné.

Americký patentový spis číslo 2 177 068 z 24.10.1939 popisuje úpravu přírodního plynu k odstranění vody a kyselých plynů. Používá se vícemocných alkoholů spolu s aminy, například alkanolaminu, pro odstraňování vody a kyselých plynů. Tento postup je založen na starém poznatku používání aminů k odstraňování kyselých plynů a polyolů k odstraňování vody.

Podle shora uvedených patentových spisů jsou čištěnými plyny nasycené uhlovodíky, jejichž inertnost je dobře známa. Odstraňované nečistoty nemají nepříznivý vliv na funkci těchto plynů, nepříznivě však ovlivňují životní prostředí.

Používání aminů k odstraňování kyselých plynů podle shora uvedeného patentového spisu má ten nedostatek, že aminové systémy jsou korozivní.

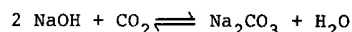
Vývoj čištění průmyslových plynů souvisí se zlepšením způsobů stanovení nečistot v plynech. Zlepšené analytické způsoby pro hodnocení průmyslových plynů vyvolaly potřebu dokonalejších procesů pro odstraňování nově stanovitelných nečistot.

Používaný výraz "nereaktivní" a "inertní" plyny znamená průmyslové plyny, které je možno zpracovávat způsobem podle vynálezu, jelikož nereagují s vybranými roztoky sloučenin alkalických kovů a kovů alkalických zemin a vícemocného alkoholu dále definovanými.

Je obecně známo, že olefiny v důsledku svého způsobu výroby, skladování a/nebo manipulace mohou obsahovat stopová množství řádu ppm vodní páry, sirovodíku, oxidu uhličitého, karbonylsulfidu, oxidu siřičitého a merkaptanu. Pro mnohé syntézy se vyžaduje olefin mající pod 0,5 ppm každé z těchto nečistot.

Například pro výrobu ethyleny vhodné kvality pro výrobu určitých polyethylenů se malá koncentrace oxidu uhličitého, asi 10 až 25 ppm, v olefinu má snížit na méně než 1 ppm. V současné době se k tomuto účelu používá pelet hydroxidu sodného. Hlavními problémy tohoto způsobu je však, že pouze asi 3 % hydroxidu sodného, obsaženého ve vrstvě se převádí na uhličitán

sodný podle rovnice:



a že po převedení povrchu pelet hydroxidu sodného na uhličitan sodný dochází působením uvolněné vody s aglomerací částic za vytváření kanálků za ztuhnutí vrstvy.

Skutečnost, že celá vrstva ztuhne, je obzvláště obtížným problémem, jelikož se v současné době tato vrstva musí odstraňovat ručně. Jakožto alternativní řešení byl navržen roztok hydroxidu sodného. Nevýhodou však je, že se vodní pára z roztoku zavádí do ethylenu a je proto nutno používat zeolitové vrstvy k absorpci vody: instalace této vrstvy je však drahá a její regenerace nákladná.

Při způsobu podle vynálezu se používá kapaliny v podstatě prosté vody, která tedy nezvyšuje obsah vody v upravovaném plynu. Upravovací kapalina má vysokou schopnost přijímat alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin, velmi nízký tlak par, s alkalickými kovy nebo s kovy alkalických zemin vytváří chemicky stálý systém a má dostatečně nízkou viskozitu umožňující dobré smáčení upravovaného plynu.

Podle vynálezu se používá sloučenin alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy a kapalného několikamocného alkoholu ve formě roztoku k odstraňování shora uvedených nečistot obsažených ve stopovém množství a zvláště k současnému odstraňování případně obsažených nečistot ve stopovém množství. Způsob podle vynálezu není tedy zaměřen na odstraňování jedné určité nečistoty, jak bylo dosud běžné.

Předmětem vynálezu je tedy způsob čištění průmyslového plynu jako vodíku, oxidu uhelnatého, vzduchu, kyslíku, helia, argonu, monoolefinů s 2 až 5 atomy uhlíku v molekule, diolefinů se 4 až 5 atomy uhlíku v molekule, parafinů nebo acetylenů odstraňováním stopových množství jedné nebo několika nečistot ze souboru zahrnujícího vodu, sirovodík, oxid uhličitý, karbonylsulfid, oxid siřičitý, chlorovodík, kyanovodík, kyselinu dusičnou a merkaptany, který je vyznačený tím, že se čištěný plyn uvádí při teplotě 15 až 100 °C do styku s kapalným, bezvodým roztokem obsahujícím hmotnostně 0,5 až 15 % alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, vztaženo na jeho hydroxid nebo sůl slabé kyseliny, v kapalném alifatickém několikamocném alkoholu s poměrem atomů uhlíku k atomům kyslíku 1 až 5 a s alespoň dvěma atomy kyslíku oddělenými ne více než dvěma následujícími atomy uhlíku.

Při způsobu podle vynálezu se kontinuálně zavádí průmyslový plyn, shora definovaný, do popsaného roztoku sloučeniny alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy a vícemocného alkoholu, udržovaného na teplotě asi 15 až 100 °C a plyn se z roztoku odvádí do prostředí, jehož parciální tlak brání vzrůstu obsahu vlhkosti v upravovaném plynu. Při výhodném způsobu provedení způsobu podle vynálezu je koncentrace vody v plynu odváděném z roztoku a v prostředí, do kterého se plyn zavádí menší než je koncentrace vody v plynu zaváděném do roztoku.

Výrazem "alkalický kov a kov alkalické zeminy" se zde vždy míní prvky skupiny IA a IIA periodické tabulky prvků; zvláště se míní lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium, hořčík, vápník, stroncium a baryum. Výhodnými alkalickými kovy jsou sodík a draslík, přičemž obzvláště výhodným je pro způsob podle vynálezu draslík.

Pro zjednodušení je způsob podle vynálezu popisován na příkladu odstraňování stopových množství nečistot z plynného ethylenu.

Alkalická reakce roztoku několikamocného alkoholu se vytváří hydroxidy nebo solemi slabých anorganických kyselin a alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

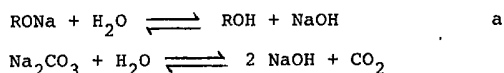
Vícemocné alkoholy zahrnují glycerin alkylenglykoly, jako jsou například alkylenglykoly

s až 12 atomy uhlíku, například ethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, tetraethylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol, 1,2-butylenglykol, di-1,2-butylenglykol a alkylenoxidové adiční produkty, připravované reakcí alkylenuoxidu s polyolem, jako například se shora uvedenými glykoly, glycerinem a jinými trioly, jako jsou například 1,2,6-hexantriol, monomethylether erytritolu a monomethylether pentaerytritolu. Výhodnými jsou ethylenoxidové a propylenoxidové adiční produkty polyolů, přičemž nejvýhodnější jsou samotné adiční produkty ethylenoxidu nebo zreagované s propylenoxidem.

Způsob podle vynálezu je vhodný pro čištění plynu, který obsahuje jakožto hlavní složku inertní plyn, který tedy nereaguje s kapalným roztokem sloučeniny alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy a několikamocného alkoholu vybraným pro tento účel, přičemž čištěný plyn obsahuje ve stopových množstvích další složku, která chemicky reaguje s tímto kapalným roztokem sloučeniny alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy a několikamocného alkoholu. Jakožto příklady nereaktivní složky čištěného plynu se uvádějí: vodík, oxid uhlenatý, vzduch, kyslík, dusík, helium, argon, nižší monoolefiny, nižší diolefiny a jejich deriváty, parafiny, jako je methan, ethan a podobné parafiny a acetyleny. "Olefiny" se zde vždy míní olefiny volené ze souboru zahrnujícího monoolefiny s 2 až 5 atomy uhlíku, diolefiny s 4 nebo 5 atomy uhlíku a jejich deriváty. Takovými typickými olefiny jsou ethylen, propylen, butyleny, pentyleny, 1,4-pentadien, 1,3-butadien a jejich deriváty.

Reakčními složkami čištěných plynů jsou především složky, které ve vodném roztoku vytvářejí kyseliny. Tyto látky reagují se sloučeninou alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy v rozpouštědle za vytváření anorganických nebo organických solí odstranitelných z plynu. Jakožto příklady kyselých nebo reaktivních složek čištěných plynů se uvádějí sirovodík, oxid uhličitý, karbonylsulfid, oxid siřičitý, merkaptany, chlorovodík, kyanovodík, oxid dusičný a podobné nečistoty.

Při provádění způsobu podle vynálezu se zjistilo, že se může současně odstraňovat z čištěného plynu vodní pára i když je obsažena ve větším množství, než jaké by se mohlo označit za stopové. Vodní pára se odstraňuje působením roztoku sloučenin alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy a vícemocného alkoholu pravděpodobně podle zcela odlišného mechanismu než stopová množství reaktivních složek čištěného plynu. Mechanismus odstraňování vodní páry je pravděpodobně založen na schopnosti několikamocných alkoholů přijímat vlhkost, přičemž se může také přidavně uplatňovat schopnost roztoku založená na podvojném rozkladu:



Přidavně se zjistilo, že se může odstraňovat voda roztokem sloučeniny alkalického kovu a kovu alkalické zeminy a vícemocného alkoholu z průmyslových plynů, přičemž voda může být obsažena až do nasycení příslušného plynu (po rosný bod). Hydroskopická schopnost vícemocného alkoholu, která navozuje absorpci vody mechanismem vázání vodíku, přitom nesnižuje kapacitu roztoku sloučeniny alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy a vícemocného alkoholu pro reakci roztoku s jinými shora uvedenými nečistotami, obsaženými ve stopovém množství.

Proto se jakékoliv množství vodní páry obsažené v nereaktivním čištěném plynu, zavedené do nereaktivního plynu před jeho výrobou nebo v průběhu výroby nebo zpracování, odstraňuje několikamocným alkoholem a sloučeninou alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy absorpčním roztoku. Podobně se složkami alkalického roztoku také odstraňuje veškerá reakční voda vytvářená in situ.

Proto se zde absorpční roztok označuje jako "v podstatě nevodný" roztok, který podle vynálezu při čištění plynů odstraňuje stopová množství reaktivních nečistot z nereaktivního čištěného plynu. Pripomíná se, že parciální tlak vody, udržovaný nad absorpčním roztokem, je nižší než nereaktivního čištěného plynu, takže se vodní páry do nereaktivního plynu nestrhují.

Zpravidla se nevodné absorpční roztoky podle vynálezu připravují přidáním sloučeniny alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy do roztoku zvoleného kapalného vícemocného alkoholu, například glycerinu a shora uvedených glykolů. Toto přidání do vícemocného alkoholu ve formě roztoku se může provádět přímým přidáním alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy ve formě jejich hydroxidů, uhličitánů nebo hydrogenuhličitánů nebo jiných solí podobných anorganických slabých kyselin. Kov nebo hydroxid nebo sůl mohou reagovat za vzniku vícemocného alkoholátu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy. Je možné, že se uhličitánová forma nejdříve hydrolyzuje vodou na hydroxid před vznikem alkoholátu.

Roztoky sloučeniny alkálie a vícemocného alkoholu se připravují jednoduchým míšením alkalické složky se složkou vícemocného alkoholu až do vytvoření roztoku obou složek. Toto míšení se může provádět při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě například při teplotě varu použitého vícemocného alkoholu. Zpravidla se obě složky mísí při teplotě asi 30 až 250 °C, s výhodou při teplotě asi 40 až 220 °C.

Alkalická složka se může do vícemocného alkoholu zavádět ve formě hydroxidu a ve formě soli slabých anorganických kyselin, například kyseliny uhličité. S výhodou se alkalický kov nebo kov alkalické zeminy zavádí ve formě hydroxidu, uhličitanu a/nebo hydrogenuhličitanu. Jak bude dále uvedeno, dosahuje se největší účinnosti při odstraňování nečistot, jestliže se alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy použije ve formě hydroxidu, nejstálejšího systému se však dosahuje při použití uhličitanu. Jakožto příklady vhodných sloučenin alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy se uvádějí hydroxid lithný, uhličitán nebo hydrogenuhličitán lithný, hydroxid, uhličitán nebo hydrogenuhličitán sodný, hydroxid, uhličitán nebo hydrogenuhličitán draselný, hydroxid, uhličitán nebo hydrogenuhličitán rubidný, hydroxid, uhličitán nebo hydrogenuhličitán cesný, hydroxid, uhličitán nebo hydrogenuhličitán hořečnatý, vápenatý, strontnatý nebo barnatý.

Podle vynálezu se používá 0,5 až 15 % hmotnostních alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy k vytvoření absorpčního roztoku s dostatečnou koncentrací alkoholátu po reakci s malým podílem vícemocného alkoholu, například glycerinu nebo vybraného glykolu.

Pro zjištění technologických hodnot a pro studium pracovních charakteristik systému podle vynálezu se konstruuje vysokotlaká poloproduční jednotka. K tomuto účelu se používá skleněná kolona o vnitřním průměru 28 mm s 20 patry. Skleněná kolona se začleňuje do tlakové jednotky pro vysokotlaké operace. Zaváděný plyn - ethylen se přehřívá na žádanou teplotu kolony ve výměníku tepla typu plášť a trubka. Jiného výměníku tepla se používá mezi oběhovým čerpadlem a kolonou k řízení teploty kapaliny zaváděné ve víku kolony.

Za teploty 50 až 75 °C za proplachování dusíkem se míchají pelety hydroxidu sodného v glykolu: k dokonalému rozpouštění pelet stačí 3 hodiny. Roztok se pak převede do zásobníkové části skleněné kolony pro stripování vody. Roztok se nechá cirkulovat za teploty 50 °C a za přetlaku 345 kPa za protiproudného vedení dusíku. Stripování se provádí až do poklesu koncentrace vody v promývacím dusíku pod 10 ppm.

Používaná skleněná kolona má tři jednoduché kohouty k analýze zaváděného plynu do kolony a odváděného z kolony. Ve vzorcích plynu se kontinuálně zjišťuje obsah oxidu uhličitého a vodní páry. Periodicky se také odebírají kapalně vzorky pro stanovení viskozity.

Kolona se zkouší za různých technologických podmínek:

Rozpouštědla	ethylenglykol
	triethylenglykol (TEG)
Reakční složky ⁺	2% nebo 5% hydroxid sodný
	2% pyrogallol
	2% chlorid manganatý
zaváděný plyn	dusík nebo ethylen

Přetlak v koloně, kPa	690 až 2 518,5
Teplota v koloně, °C	38 až 60
Hmotnostní poměr kapaliny k plynu	0,023 až 0,167
Rychlost plynu, m/s	0,045 až 0,09
Koncentrace oxidu uhličitého v zaváděném plynu, ppm	1 až 110
Koncentrace vody v zaváděném plynu, ppm	1 až 1 000
Koncentrace kyslíku v zaváděném plynu, ppm	0 až 50
Koncentrace sirovodíku v zaváděném plynu, ppm	0 až 20

+ hmotnostní % reakční složky se zřetelem na hmotnost veškerého roztoku

Pro dobrý kontakt plynu a kapaliny a pro stálý provoz nemá rychlost plynu přestoupit rychlost zahlcení kolony. Rychlost zahlcení kolony se vypočte pro 5% roztoky hydroxidu sodného a triethylenglykolu podle tabulky I:

T a b u l k a I

Rychlost zahlcení kolony za použití 5% roztoku hydroxidu sodného a triethylenglykolu, ethylenu jako plynu a při průměru kolony 28 mm

Hmotnostní poměr toku kapaliny k plynu	Přetlak v koloně	Teplota v koloně	Rychlost, kterou kapalina klesá kolonou proti stoupajícímu plynu +
	kPa	°C	m/s
0,1	2 070	20	0,324
0,2	2 070	20	0,291
0,1	2 760	20	0,339
0,2	2 760	20	0,315
0,1	103,5	75	1,500
0,2	103,5	75	1,350
0,1	793,5	40	0,540

+ Vzataženo na celou plochu příčného průřezu kolony

Pro kolonu pracující za přetlaku 1 725 kPa vypočtena rychlost zahlcení asi 0,3 m/s. Uvedená hodnota představuje nejčastější průmyslové operace s vodnými roztoky, a proto není zahrnuta viskozita absorpční kapaliny. Na viskozitu absorpční kapaliny při použití sodného louhu a glykolu však nutno brát zřetel.

Výsledky zkoušek odstraňování oxidu uhličitého jsou uvedeny v tabulce II.

T a b u l k a II

Odstraňování oxidu uhličitého za použití roztoku glykolu a hydroxiidu sodného

Rozpouštědlo	Hydroxid sodný % hmot.	Přetlak kPa	Teplota °C	Poměr ka- palina/plyn ++	RP m/s	Obsah vo- dy v roz- toku	Počet pater	Koncentrace oxidu uhličitého v plynu zaváděném ppm	odváděném ppm
EG	5	690	38	0,046	0,045	vysoký	20	40	0,46
EG	5	690	38	0,069	0,087	vysoký	20	80	2,0
EG	2	690	55	0,023	0,087	vysoký	20	45	1,25
EG	2	690	40	0,137	0,045	vysoký	20	85	1,0
TEG	5	690	42	0,046	0,045	vysoký	20	95	0,50
TEG	2	690	52	0,069	0,087	vysoký	10	45	0,27
TEG	2	690	52	0,069	0,087	vysoký	10	112	0,22
TEG	2	690	52	0,069	0,087	vysoký	10	50	0,12
TEG	5	690	50	0,167	0,039	vysoký	10	1,1	0,20 ⁺
TEG	5	1 380	51	0,109	0,045	nízký	10	> 50	0,30 ⁺
TEG	5	1 380	50	0,143	0,045	nízký	10	> 50	0,60 ⁺
TEG	5	1 656	50	0,125	0,051	nízký	10	43	1,60 ⁺
TEG	5	1 656	53	0,05	0,063	nízký	10	12	3,0 ⁺
TEG	5	2 518,5	57	0,036		nízký	10	41	1,1
TEG	5	2 518,5	57	0,036		nízký	10	13	0,65

⁺ Některé dávky běžely kontinuálně po dobu tří dnů

++ ve hmotnostních jednotkách

RP znamená rychlost plynu v koloně

EG znamená ethylenglykol

TEG znamená triethylenglykol

Na základě výsledků, uvedených v tabulce, je možno konstatovat: Jakmile směs ethylenglykolu a hydroxidu sodného tak směs triethylenglykolu a hydroxidu sodného jsou velmi účinné při odstraňování stop oxidu uhličitého: triethylenglykol je však výhodnější pro svoji nižší tenzi par. Koncentraci oxidu uhličitého v ethyleny je možno snížit na hodnotu nižší než 0,5 ppm v koloně s 10 patry za předpokladu udržení dobrého kontaktu plynu a kapaliny. I nízký poměr kapaliny k plynu, například 0,05 je dostatečný k účinnému odstranění v triethylenglykolu mají dobrou tekutost při teplotě 40 až 50 °C za velmi dobré účinnosti pater. Viskozita tohoto roztoku při teplotě 40 °C je 110 mPa. Po třech týdnech kontinuálního provozu s jednou dávkou 5% roztoku hydroxidu sodného v triethylenglykolu se nepozoruje žádné zvýšení viskozity i když roztok obsahuje uhličitán sodný jako vedlejší produkt. V nádobě není patrné žádné usazování pevného uhličitánu sodného, avšak určité množství pevných látek zůstává na filtrech po filtraci kapaliny. Rychlost usazování uhličitánu sodného je velmi malá. Odstraňování oxidu uhličitého je stejně účinné jak před odstraněním vody tak po odstranění vody stripováním roztoku.

Jedna dávka 5% roztoku (procenta jsou stále míněna hmotnostně, pokud není jinak uvedeno) hydroxidu sodného v triethylenglykolu vydrží po dobu tří týdnů až do vzrůstu koncentrace oxidu uhličitého v plynu odváděném z kolony v důsledku poklesu obsahu hydroxidu sodného. Pro zjištění, zdali je pokles účinnosti odstraňování oxidu uhličitého způsoben nedostatkem volné vody v systému nebo poklesem obsahu hydroxidu sodného, se přidá 0,75 litru triethylenglykolu obsahujícího 0,1 % vody do zásobníku kapaliny a kolona se znovu uvede do provozu. Nepozoruje se žádné zlepšení v odstraňování oxidu uhličitého, což dokládá, že ztráta účinnosti kolony je způsobena poklesem obsahu hydroxidu sodného.

V průběhu kontinuální operace se odebraly tři vzorky kapaliny pro měření viskozity. Nepozorují se žádné změny viskozity, z čehož vyplývá, že dimerizační a oligomerizační reakce jsou bezvýznamné.

Roztok se filtruje k odstranění uhličitánu sodného v pevné formě, i když v zásobníku nedochází k žádnému znatelnějšímu usazování. Pozorované usazování je ve shodě s výpočtem usazování za použití Stokesovy rovnice. Tyto výpočty například udávají pro částice uhličitánu sodného o průměru jeden mikrometr v 5% roztoku hydroxidu sodného v triethylenglykolu rychlost usazování 0,0017 m/den při teplotě 40 °C. Z měření řádkovacím elektronovým mikroskopem vyplývá, že částice uhličitánu sodného mají velikost 1 až 10 mikrometrů, přičemž většina částic má rozměry ve spodní části tohoto rozmezí. Proto může být filtrace pro odstraňování pevných podílů nutná.

Vedle použití sodíku a lithia jakožto alkalických kovů pro reakci in situ s vybraným glykolem ke vzniku nevodného absorpčního roztoku se prováděly zkoušky stanovení účinnosti různých hydroxidů alkalických zemin pro přípravu glykolátů. V tabulce III se uvádí přídavek ekvivalentního procentového množství hydroxidu strontnatého, barnatého a vápenatého do diethylenglykolu a pokles oxidu uhličitého a procento teoretického odstranění oxidu uhličitého při devíticyklové regeneraci za použití těchto hydroxidů kovů alkalických zemin (tabulka IV).

Na obr. 3 jsou grafy účinnosti nevodného reversibilního odstraňování oxidu uhličitého pro systémy na bázi barya, vápníku, draslíku a sodíku za devíticyklové regenerace. Systém na bázi sodíku představuje vysoce účinný způsob v průběhu všech devíti cyklů.

T a b u l k a III

Počáteční obsah oxidu uhličitého v různých glykolátech (% jsou míněna vždy hmotnostně)

Rozpouštědlo	Rozpouštědlo g	Vázání CO ₂ g
5% roztok Sr(OH) ₂ v diethylenglykolu	125	1,95
5% roztok Ba(OH) ₂ v diethylenglykolu	125	2,80
5% roztok Ca(OH) ₂ v diethylenglykolu	125	4,50

Podmínky: teplota místnosti, tlak oxidu uhličitého odpovídá tlaku okolí

T a b u l k a IV

Regenerace glykolátů kovů alkalických zemin (% hmotnostní)

Rozpouštědlo	Regenerační cyklus	Pokles CO ₂	% teoretického odstranění CO ₂
		g	%
5% roztok Sr(OH) ₂ v diethylen glykolu	1	0,8	44
	2	0,3	17
	3	0,5	28
	4	0,9	50
	5	0,4	22
	6	0,4	22
	7	0,4	22
	8	0,3	17
	9	0,35	19
5% roztok Ba(OH) ₂ v diethylen glykolu	1	0,5	39
	2	0,5	39
	3	0,35	27
	4	0,45	35
	5	0,4	31
	6	0,5	39
	7	0,5	39
	8	0,45	35
	9	0,5	39
5% roztok Ca(OH) ₂ v diethylen glykolu	1	1,5	51
	2	1,1	37
	3	1,2	40
	4	1,05	35
	5	1,0	34
	6	1,2	40
	7	1,0	34
	8	0,9	30
	9	0,95	32

Podmínky: oxid uhličitý při přípravě zkušební roztoku zaveden za tlaku 0,1 MPa a za teploty místnosti, regenerace při teplotě 200 °C, hmotnost rozpouštědla 125 g.

Způsob podle vynálezu objasňují připojené výkresy, které jsou dále podrobně popsány:

- obr. 1 zjednodušené průtokové schéma zařízení pro provádění čištění plynu podle vynálezu,
 obr. 2 průtokové schéma podobného zařízení jako podle obr. 1 majícího přídavné prostředky pro regeneraci nevodného absorpčního roztoku a pro recyklování regenerovaného roztoku do kontaktoru kapaliny a plynu pro další použití;
 obr. 3 křivka účinnosti odstraňování oxidu uhličitého pro počet cyklů tepelné regenerace, přičemž na ose x jsou vyneseny cykly tepelné regenerace a na ose y účinnost odstraňování oxidu uhličitého a křivka 1 platí pro systém 7 % hmotnostních uhličitanu draselného/triethylen glykol, křivka 2 pro systém 5 % hmotnostních hydroxidu sodného/diethylen glykol, křivka 3 pro systém 5 % hmotnostních hydroxidu vápenatého/diethylen glykol a křivka 4 pro systém 5 % hmotnostních hydroxidu barnatého/diethylen glykol;
 obr. 4 zjednodušené průtokové schéma poloprovozního zařízení s kontinuálním čištěním plynu a s regenerací absorbentu, kdy se nevytvoří žádná sraženina kovového uhličitanu,
 obr. 5 zjednodušené průtokové schéma poloprovozního zařízení s kontinuálním čištěním plynu a s cyklickou regenerací absorbentu, kdy se vytvoří nerozpustná sraženina kovového uhličitanu.

Podle obr. 1, 2, 4 a 5 se potrubím 1 zavádí vždy čištěný plyn obsahující nečistoty do kontaktoru 2 plynu a kapaliny, ze kterého se potrubím 3 odvádí vyčištěný plyn do zařízení 4 k odstranění stop nevodného roztoku, ze kterého se vyčištěný plyn odvádí potrubím 5. Podle obr. 2 a 4 se v zařízení 4 z plynu odstraněný nevodný roztok potrubím 9 zavádí do potrubí 6, kterým se podle obr. 1 a 2 zavádí nevodný upravovací roztok do kontaktoru 2. Použitý roztok se za účelem regenerace může z kontaktoru 2 podle obr. 1 a 2 odvádět potrubím 7 přes čerpadlo 8 do stripovací kolony 10, do kterého se popřípadě podle obr. 2 potrubím 11 zavádí dusík, přičemž se podle obr. 1 ze stripovací kolony 10 potrubím 12 odvádějí absorbované pevné nečistoty, potrubím 13 odpadní roztok, podle obr. 2 potrubím 14 plynné nečistoty a potrubím 15 se podle obr. 1 a 2 vyčištěný roztok pomocí čerpadla 8 vrací do potrubí 6, kterým se podle obr. 1 a 2 zavádí nevodný upravovací roztok do kontaktoru 2. Podle obr. 2 se tento vyčištěný roztok zavádí do potrubí 6 přes chladič 16.

Jednotlivé vztahové značky na obr. 4 a 5 mají stejný význam jako na obr. 1 a 2. Podle obr. 4 se přes čerpadlo 8 zavádí potrubím 17 přes ventil 16 použitý roztok z kontaktoru 2 do stripovací kolony 10, do které se potrubím 18 zavádí podle potřeby horká pára nebo potrubím 19 chladicí voda, přičemž obě prostředí, jak pára tak případně voda se odvádějí potrubím 21. Ze stripovací kolony 10 se odvádí oxid uhličitý a vodní pára potrubím 22, přičemž potrubím 23 se doplňuje organická kapalina, například triethylenglykol a potrubím 24 alkálie, například uhličitán draselný. Vyčištěný a doplněný nevodný upravovací roztok se pak přes čerpadla 25 vede potrubím 26 do zásobníku 27 regenerovaného nevodného upravovacího roztoku a z něho se potrubím 28 přes ventil 29 vrací po smíšení s nevodným roztokem ze zařízení 4 k odstranění stop nevodného roztoku z vyčištěného plynu od kontaktoru 2.

Podle obr. 5 se potrubím 7 odvádí použitý roztok z kontaktoru 2 a vede se přes filtr 30, ze kterého se potrubím 31 odvádí sraženina kovového uhličitánu a potrubím 32 se přes ventil 43 odvádí pevných podílů zbavený použitý roztok do stripovací kolony 10 vybavené míchadlem 34, kterou se potrubím 18 provádí pára, potrubím 35 se do ní zavádí dusík a potrubím 36 se doplňuje hydroxid sodný a triethylenglykol. Plynné produkty se ze stripovací kolony 10 odvádějí potrubím 37, zatímco potrubím 38 se přes čerpadlo 39 potrubím 40 opatřeným ventilem 41 zavádí vyčištěný nevodný upravovací roztok přes čerpadlo 33 potrubím 42 do kontaktoru 2 plynu a kapaliny.

Jak je zřejmé, může být kontaktozem 2 nádoba vyplněná hydroxidem sodným ve formě extrakčního roztoku, do kterého se čištěný plyn zavádí. Při způsobu podle vynálezu obsahuje příkladně zaváděný ethylen jako nečistoty oxid uhličitý, vodu oxid siřičitý, sirovodík, karbonsulfid a merkaptany: mísí se s nevodným roztokem v kontaktozem 2 plynu a kapaliny obsahujícím alespoň jednu reakční zónu. Nečistoty se z plynu odstraňují reakcí se složkami absorpčního roztoku nebo rozpuštěním v roztoku. Po případě se vyčištěný plyn, opouštějící kontaktozem 2 plynu a kapaliny, může dále čistit, například vedením selektivní absorpční vrstvou v zařízení 4 k odstranění stop nevodného roztoku.

V závislosti na koncentraci nečistot v zaváděném plynu a na množství vyčištěného plynu roztok může regenerovat přetržitě nebo kontinuálně odstraňováním pevných reakčních produktů, čištěním použitého roztoku a/nebo oddělováním použitého roztoku a absorbovaných nečistot od aktivního roztoku.

Pro vyrovnání ztrát roztoku jeho strháváním nebo odpařováním do vyčištěného plynu se upravovací nevodný roztok do procesu doplňuje.

Nahoře v koloně může být umístěno zařízení ke strhávání kapek kapaliny. Ethylen ve formě plynu opouští toto zařízení a prochází filtrem k odstranění submikrometrových částic glykolu. Zadržaná kapalina se může vracet do stripovací kolony nebo při malé průtokové rychlosti se může shromažďovat a periodicky odvádět. Ve směru za filtrem může být zachycovač s aktivním uhlím k odstraňování posledních stop triethylenglykolu z ethylenu. Při teplotě 50 °C a za tlaku 3 105 kPa bude koncentrace triethylenglykolu v ethylenu menší než 0,1 ppm.

Je-li odstranění triethylenglykolu žádoucí pod tuto hranici, použije se adsorpce na aktivním uhlí. Aktivní uhlí podle očekávání přijme více než 20 % triethylenglykolu. Při této adsorpční schopnosti stačí 362 kg aktivního uhlí k dokonalému odstranění veškerých stop triethylenglykolu z ethylenu z kolony zpracovávající 18 120 kg.h⁻¹ ethylenu za rok (8 000 hodin) provozu. Proto se použité aktivní uhlí může jednoduše z procesu odvádět a není zapotřebí ho z ekonomických důvodů regenerovat.

K odstranění pevného uhličitánu sodného z roztoku se může použít dvou filtrů. Roztok hydroxidu sodného v glykolu, opouštějící filtry, se dělí na dva proudy. Tlak přibližně 20 % roztoku se upraví na 130 kPa a zavádí se do stripovací kolony a zbylých 80 % se vrací nahoru do absorberu za použití oběhového čerpadla. Pro kolonu, zpracovávající 18 120 kg.h⁻¹ ethylenu se má použít za minutu alespoň 37,8 l kapaliny (poměr kapaliny k plynu je 0,125).

Stripovací kolona pracuje za přetlaku 68,7 až 137,4 kPa, při teplotě 100 °C, přičemž kolona má dva hlavní úkoly: snižovat obsah vlhkosti v čerstvých roztocích hydroxidu sodného v glykolu na méně než 10 ppm v plynné fázi: toho se dosahuje promýváním dusíkem při teplotě 100 °C přetržitě, když se do systému přidává hydroxid sodný. Druhým úkolem je odstraňovat vlhkost adsorbovanou cirkulujícím roztokem kontinuálním promýváním dusíkem při teplotě 100 °C. Přitom odstraňuje roztok hydroxidu sodného v glykolu oxidu uhličitý chemickou reakcí a vodu fyzikální adsorpcí.

Při malém obsahu vlhkosti v zaváděném ethylenu (přibližně 5 ppm), se musí desorbovat jen malý podíl cirkulujícího roztoku. Destilační jednotka má být dimenzována na 456,6 litrů 10% roztoku hydroxidu sodného v triethylenglykolu.

Stripovací kolona je vybavena míchadlem turbinového typu k rozpouštění pevného hydroxidu sodného v glykolovém roztoku. Jakmile se hydroxid sodný ze systému odstraní reakcí s oxidem uhličitým, musí se hydroxid sodný do systému přidat. Pro přidání hydroxidu sodného se v koloně vyrovná tlak s tlakem okolí, kolona se propláchne dusíkem, otevře se a přidají se vločky hydroxidu sodného, aby roztok obsahoval například 15 % hydroxidu sodného. Když je obsah vlhkosti v promývacím dusíku pod 10 ppm, smísí se koncentrovaný produkt postupně s cirkulujícím roztokem. V průběhu přidávání pevného hydroxidu sodného a odstraňování vlhkosti se veškerá kapalina z filtrů vrací do kolony a žádné vedlejší proudy se neodvádějí do striperu.

Zdrojem tepla pro stripovací kolonu může být nízkotlaká pára vedená pláštěm. Musí být schopná zahřát roztok na 150 °C, i když pro odstranění vlhkosti stačí 100 °C.

V následující tabulce V jsou uvedeny typické příklady praktického provádění způsobu podle vynálezu za použití různých zaváděných plynů, absorpčních systémů na bázi sodíku a draslíku, za použití různých průtokových rychlostí a pracovních tlaků.

Z uvedených příkladů je zřejmé, že při způsobu podle vynálezu se roztoku glykolu a glykolátu, jakožto hlavního podílu absorbentu, využívá k čištění plynu, dusíku nebo ethylenu, snižováním obsahu nečistot, jako jsou oxid uhličitý, karbonylsulfid, a sirovodík z poměrně vysoké koncentrace na koncentraci několika ppm.

T a b u l k a V

Systém & hmotn. hydroxid sodný/rozpouštědlo	Zaváděný plyn ⁺ ppm/plyn	Rychlost to- ku plynu $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Teplota v pračce $^{\circ}\text{C}$	Zbylé nečistoty ppm	Poznámky
10 % NaOH/glycerin	$10^4 \text{ CO}_2/\text{N}_2$		60	0,2 až 0,5	trubice s přepážkou z ocelové vlny
10 % NaOH/ethylenglykol	$10^4 \text{ CO}_2/\text{N}_2$		25	0,2 až 0,4	trubice s přepážkou z ocelové vlny
20 % NaOH/ethylenglykol	$10^4 \text{ CO}_2/\text{N}_2$		60	0,3 až 0,5	trubice s přepážkou z ocelové vlny
5,04 % NaOH ⁺⁺ /triethylenglykol	$500 \text{ CO}_2/\text{N}_2$	0,672	75	< 1	kolona Oldershaw 20 pater ⁺⁺⁺
5 % NaOH/triethylenglykol	$500 \text{ CO}_2/\text{N}_2$	0,756	75	< 1	kolona Oldershaw 10 pater ⁺⁺⁺
5 % NaOH/triethylenglykol	$500 \text{ CO}_2/\text{N}_2$	0,364	75	< 1	kolona Oldershaw 10 pater
2 % NaOH/triethylenglykol	$500 \text{ CO}_2/\text{N}_2$	0,756	75	3	kolona Oldershaw 20 pater ⁺⁺⁺
2 % NaOH/triethylenglykol	$500 \text{ CO}_2/\text{N}_2$	0,364	75	1,5	kolona Oldershaw 20 pater ⁺⁺⁺
20 % KOH/ethylenglykol	$10^3 \text{ CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$	0,756	75	5	kolona Oldershaw 10 pater ⁺⁺⁺
20 % KOH/ethylenglykol	$10^3 \text{ COS}/\text{C}_2\text{H}_4$		25	< 1	trubice s přepážkou z ocelové vlny
20 % KOH/ethylenglykol	$10^3 \text{ H}_2\text{S}/\text{C}_2\text{H}_4$		25	17 až 25	trubice s přepážkou z ocelové vlny
20 % KOH/ethylenglykol			25	< 1	trubice s přepážkou z ocelové vlny

⁺ plyn zaváděný za tlaku okolí;⁺⁺⁺ průtok kolonou $100 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$;⁺⁺ přidán jako 2,9% kovový sodík

Na poloprovodním zařízení podle obr. 5 je objasňován další příklad provádění způsobu čištění podle vynálezu.

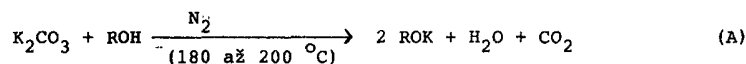
Předběžně vyčištěný ethylen z provozní jednotky pro výrobu ethylenu se vede po dobu 56 dnů nevodným absorpčním roztokem obsahujícím 6 % hydroxidu sodného a 94 % triethylenglykolu. Teplota v pračce se udržuje 30 °C a přetlak zaváděného ethylenu je 3,036 kPa. Obsah oxidu uhličitého v zaváděném plynu je 1 až 6 ppm a v odváděném plynu 0,05 až 0,15 ppm. Zavádí se 13,6 kg ethylenu za hodinu a rychlost plynu v pračce je 0,18 m/min. Poslední den v provozu se v pračce snižuje obsah oxidu uhličitého v zaváděném plynu z 5,35 ppm na 0,10 ppm.

Při prvních zkouškách provádění způsobu podle vynálezu byl zkoumán systém na bázi sodíku, přičemž se absorpční roztok připravoval přidáváním hydroxidu nebo uhličitany sodného nebo kovového sodíku do nadbytku roztoku glykolu nebo glycerinu pro vytvoření žádaných sodných soli glykolu nebo glycerinu v nezreagovaném glykolu nebo glycerinu jakožto rozpouštědla.

Tento systém na bázi sodíku nemusí být při provozu bez problémů. Při použití absorpčních roztoků na bázi hydroxidu sodného a kapalného vícemocného alkoholu může být nutná filtrace použitého roztoku k odstranění velmi jemných částic uhličitany sodného o velikosti 1 až 40 mikrometrů, které se vytvářejí v přítomnosti vlhkosti. Systém na bázi sodíku může pracovat přetržitě a nikoliv kontinuálně.

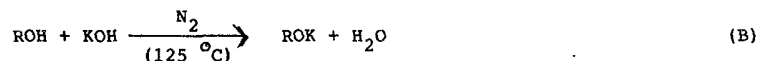
Tento nedostatek nemá absorpční systém na bázi draslíku. Nevodným absorpčním roztokem je glykolát nebo glycerát draselný, vytvořený buď reakcí elementárního draslíku nebo hydroxidu draselného nebo uhličitany draselného s polyolem, například s glykolem a/nebo s glycerinem. Jestliže se použije výhodného uhličitany draselného jakožto zdroje draslíku, je nutné jeho převedení na hydroxid při teplotě asi 200 °C pro optimalizaci vytvoření alkoholátu.

Pro kontinuální systém je charakteristická tepelná regenerace roztoku obsahujícího glykolát nebo glycerát draselný, kterého se používá k odstraňování oxidu uhličitého z nejrůznějších plynů. Zjistilo se, že uhličitany draselný, rozpustný v glykolových roztocích, je dobře rozpustný až do koncentrace 10 % při teplotě okolí nebo při mírně zvýšené teplotě 20 až 25 °C. Zjistilo se také, že zahříváním těchto roztoků obsahujících uhličitany draselný na teplotu asi 160 až 200 °C se uhličitany draselný rozkládá za uvolňování oxidu uhličitého se současným vytvářením glykolátové draselné soli. Reakce probíhá pravděpodobně takto:



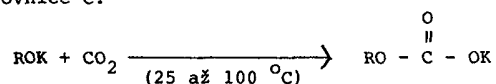
kde ROH znamená jakýkoliv glykol.

Draselná glykolátová sůl obecného vzorce ROK je tedy stejného druhu jako při výrobě z hydroxidu draselného podle rovnice:

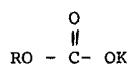


Jestliže se glykolát draselný vzorce ROK připravuje v přítomnosti vody, pro použití hydroxidu draselného jakožto zdroje alkalického kovu (viz rovnice B), vytěsňuje se voda ze systému v regenerátoru použitím plynného dusíku.

Při vytěsňování oxidu uhličitého v nepřítomnosti vody probíhá reakce pravděpodobně podle následující rovnice C:



Produkovaná látka obecného vzorce



je rovněž rozpustná v nadbytku glykolu jakožto rozpouštědla a také se rozkládá při teplotě 180 až 200 °C na oxid uhličitý a na sůl obecného vzorce ROK pro opětovné použití. Jestliže se do pračky zavede stopové množství vody spolu se zaváděným plynem, vytvoří se pravděpodobně organický uhličitán draselný, avšak na rozdíl od uhličitánu sodného, který je obsažen v pevné formě, zůstává uhličitán draselný v roztoku a může se opět tepelně regenerovat. Výhodou tohoto provádění způsobu podle vynálezu je skutečnost, že se za daných podmínek nevytvoří žádná sraženina a veškerý vytvořený uhličitán se může tepelně rozložit, přičemž vznikne opět roztok pro odstraňování oxidu uhličitého po ochlazení.

Při tomto provedení představuje tedy způsob podle vynálezu teplem regenerovatelný systém pro odstraňování oxidu uhličitého, který nepotřebuje žádné filtrační zařízení.

Proces na bázi hydroxidu nebo uhličitánu draselného a glykolu pro odstraňování oxidu uhličitého je založen na použití stálého nevodného rozpouštědla, jako je triethylenglykol, s nízkou tenzí par a s vysokou rozpouštěcí schopností.

Chemismus roztoků hydroxidu a uhličitánu draselného a glykolu není v současné době ještě zcela jasný. Nepředpokládá se, že by uhličitán draselný byl jednoduše fyzikálně rozpuštěn v glykolech. Nejpravděpodobněji dochází k určitým reakcím mezi alkáliemi a například triethylenglykolem; pravděpodobně dochází k parciální alkoholaci.

Obchodně dostupný triethylenglykol (TEG) obsahuje asi 0,1 % hmotnostních vody. Kromě toho se voda tvoří reakcí hydroxidu draselného a triethylenglykolu. Proto při přípravě glykolátu nebo glycerátu obsahuje směs po přípravě trochu vody. Tato voda se zpravidla odstraňuje stripováním před použitím roztoku k odstraňování nečistot shora uvedených. V průběhu stripování se rovnováha kontinuálně posouvá směrem příznivým pro vytváření alkoholátu, jak se voda ze systému odstraňuje. Jestliže se ze systému odstraní hlavní část vody, obsahuje roztok glykolát draselný, nezreagovaný glykol a malá množství volného, nezreagovaného hydroxidu draselného a/nebo uhličitánu draselného (pokud se jich použije jakožto výchozích látek).

Roztoky hydroxidu draselného a glykolu jsou mimořádně hygroscopické a obsahují vždy něco kondensované vody a vázané s nadbytkem glykolu, přičemž voda zůstává v systému i po vysušení. Tato voda se ze systému odstraňuje zahříváním a propláchnutím inertním plynem nebo obdobným způsobem, jelikož se nesmí v systému hromadit. Takovéto odstraňování vody není však podstatou vynálezu. Roztoky hydroxidu draselného a glykolu mohou tedy také sloužit k odstraňování vody.

Ve shora uvedené tabulce V jsou typické příklady praktického provedení způsobu podle vynálezu za použití různých uaváděných plynů, různých systémů hydroxidu sodného a hydroxidu draselného a rozpouštědla, různých průtokových rychlostí a pracovních teplot.

Z těchto příkladů je zřejmé, že se při způsobu podle vynálezu používá velké množství absorbentu - systému roztoku glykolu a glykolátu k čištění plynů, jako dusíku nebo ethylenu snižování obsahu nečistot, jako je oxid uhličitý, karbonsulfid a sirovodík z poměrně vysoké koncentrace na koncentraci odpovídající několika ppm.

Použití systému na bázi draslíku zlepšuje schopnost systému současně odstraňovat vodu při odstraňování oxidu uhličitého bez vytváření pevných látek. V případě plynného ethylenu, který také obsahuje stopy vody, eliminuje tento systém potřebu absorbentů k odstranění vody nebo alespoň podstatně snižuje jejich objem. Způsob podle vynálezu je ideálně použitelný pro odstraňování atmosferického oxidu uhličitého ze vzduchu používaného pro výrobu dusíku a kyslíku kryogenní separací vzduchu. Jak shora uvedeno, regeneruje se upotřeбенý nevodný absorpční roztok v cyklickém procese, jak je znázorněno na obr. 2.

Pro regeneraci roztoku se používá profukování dusíkem spolu se zahřátím na teplotu 180 až 200 °C k rozkladu vytvořeného uhličitánu v roztoku za vzniku oxidu uhličitého, přičemž se oxid uhličitý odstraňuje spolu s vodní párou a jinými plynnými nečistotami, které se při způsobu uvolňují a odvádějí ze systému.

Jak shora uvedeno, je na obr. 4 zjednodušené průtokové schéma poloprovozního zařízení pro kontinuální čištění ethylenu za použití systému na bázi draslíku nebo jakéhokoliv jiného systému, ve kterém se v absorpčním roztoku netvoří pevná sraženina uhličitánu. Jak je ukázáno, ventily V1 a V2 se otvírají pouze pro přerušení denní kontinuální operace. Cyklus umožňuje přetržitou nebo kontinuální regenerační operaci. V případě kontinuální operace je zapotřebí zařadit do potrubí mezi upravovací a regenerační a zásobníkovou nádobou chladič. Připomíná se také, že se roztok v regenerační nádobě chladí před zavedením do zásobníkové nádoby. Provedení podle obr. 4 je určeno pro čištění ethylenu za použití hmotnostně 6% roztoku uhličitánu draselného v roztoku triethylenglykolu. Použití promývání dusíkem pro odstranění oxidu uhličitého je případným opatřením v případě systému na bázi dusíku.

Použití nevodného absorpčního systému na bázi sodíku po prodloužené době může vést k vytváření jemné sraženiny částic uhličitánu sodného o průměru 1 až 40 mikrometrů, přičemž odstraňování takové sraženiny i za použití filtračního stupně je obtížné. Zjistilo se, že se takové jemné částice mohou aglomerovat na větší částice o průměru 200 až 400 mikrometrů různými způsoby. Takové větší částice se pak mohou odstranit z roztoku použitím jednoduché přímé filtrace, jak je uvedeno na provedení podle obr. 5.

Takové aglomerace se může dosáhnout jedním z četných způsobů, jako je například: přidáním až 15 % hmotnostních vody před tepelným zpracováním při teplotě asi 150 °C; a přidáním až 2 % hmotnostních běžné iontové přísady, jako je například chlorid sodný pro chloridové ionty, se současným přidáním asi 5 % hmotnostních vody nebo bez přidání této vody. Takové přísady do cyklu ovlivňují aglomeraci a jsou znázorněny na zjednodušeném průtokovém schéma podle obr. 5, používá se jich však spolus užitím vyhřívače v potrubí bezprostředně před filtračním lisem.

V pračce s hydroxidem sodným může docházet za určitých pracovních podmínek ke hromadění uhličitánu sodného. Avšak pračka s nevodným roztokem hydroxidu sodného je stále atraktivnější než s peletami hydroxidu sodného jakožto absorpčním systémem. Použití pračky s nevodným roztokem uhličitánu draselného vede k tepelně regenerovatelnému systému. Systém na bázi uhličitánu draselného má dvě přednosti ve srovnání se systémem na bázi hydroxidu sodného: při cyklickém odstraňování oxidu uhličitého se nevytváří žádná sraženina a systém je tepelně regenerovatelný. Uhličitán draselný má však jen poloviční chemickou účinnost ve srovnání s hydroxidem sodným při odstraňování oxidu uhličitého. Systémy na bázi hydroxidu sodného mohou odstranit přibližně 42 % teoreticky obsaženého oxidu uhličitého, zatímco systémy na bázi uhličitánu draselného oddělí asi 20 % oxidu uhličitého.

V tabulce VI jsou shrnuty výsledky cyklického odstraňování oxidu uhličitého za použití roztoků obsahujících 3 % hydroxidu lithného v diethylenglykolu, triethylenglykolu a dipropylenglykolu. Teoreticky se může odstranit 5,5 g oxidu uhličitého použitím 100 g 3% roztoku hydroxidu lithného v těchto rozpouštědlech. Za použití 5,5 g jakožto číselné hodnoty celkové absorpce oxidu uhličitého se může vypočítat teoretické procento oxidu uhličitého odstraněného při každém cyklu absorpce/desorpce oxidu uhličitého.

Při pěti cyklech absorpce/desorpce oxidu uhličitého 3% hydroxidu lithného v diethylenglykolu teoreticky odstraní průměrně 14,7 % teoretického množství oxidu uhličitého na cyklus, zatímco za použití hydroxidu lithného v dipropylenglykolu nebo v triethylenglykolu se jakožto střední množství odstraní 15,7 a 14,3 % teoretického množství oxidu uhličitého na cyklus.

Použití určitého glykolu a hydroxidu lithného má pro odstraňování oxidu uhličitého malý význam. Z tabulky VI je také zřejmé, že účinnost chemického odstraňování oxidu

uhličitého výrazně klesá při každém následujícím cyklu absorpce/desorpce oxidu uhličitého bez zřetele na volbu glykolu. Pro srovnávací účely ukazuje tabulka VII výsledky pro nevodné roztoky diethylenglykolu a hydroxidu sodného, uhličitanu draselného a hydroxidu lithného.

Z tabulky VII vyplývá největší chemická účinnost pračky s nevodným roztokem hydroxidu sodného ve srovnání s pračkou s nevodným roztokem uhličitanu draselného a hydroxidu lithného. Tento závěr je podepřen skutečností, že po pěti cyklech odstraňování oxidu uhličitého je střední hodnota odstraněného teoretického množství oxidu uhličitého při použití hydroxidu sodného 42,0 % na cyklus, zatímco v případě uhličitanu draselného nebo hydroxidu lithného 19,9 a 17,4 % oxidu uhličitého na cyklus.

T a b u l k a VI

Nevodné reverzibilní vymývání oxidu uhličitého za použití hmotnostně 3% roztoku hydroxidu lithného v glykolu jakožto rozpouštědlo
/regenerační teploty 200 °C/

Rozpouštědlo	Regenerační cyklus	Ztráta oxidu uhličitého g	Teoretické % odstraněného oxidu uhličitého
Diethylenglykol	1	1,60	29,1
	2	1,30	23,6
	3	1,10	20,0
	4	0,50	9,09
	5	0,30	5,45
Triethylenglykol	1	1,00	18,2
	2	0,90	16,3
	3	0,90	16,3
	4	0,60	10,9
	5	0,55	10,0
	6	0,60	10,9
	7	0,90	16,3
	8	0,40	7,27
Dipropylenglykol	1	0,90	16,3
	2	1,10	20,0
	3	1,00	18,2
	4	0,90	16,3
	5	0,50	9,09
	6	0,60	10,9
	7	0,03	18,7
	8	0,50	9,09

Teoretické % oxidu uhliči-
tého odstraněného po 5 cy
klech $\bar{X} = 17,4 \%$

Teoretické % oxidu uhliči-
tého odstraněného po 5 cy
klech
 $\bar{X} = 14,3$

T a b u l k a VII

Srovnání nevodné reverzibilní vymývací účinnosti pro oxid uhličitý systémů na bázi sodíku, draslíku a lithia

Alkalie	Rozpouštědlo	Regenerační cyklus	Ztráta oxidu uhličitého g	Teoretické % odstraněného oxidu uhličitého	Střední hodnota $\bar{x}$ teoretického % odstra- něného oxidu uhličité- ho
5 % hmotn. NaOH	Diethylen glykol	1	2,70	49,1	42,0
		2	2,45	44,5	
		3	2,20	40,0	
		4	2,00	36,4	
		5	2,20	40,0	
7 % hmotn. K_2CO_3	Diethylen glykol	1	0,74	16,6	19,9
		2	1,67	37,4	
		3	0,84	18,8	
		4	0,99	22,2	
		5	0,20	4,48	
3 % hmotn. LiOH	Diethylen glykol	1	1,60	29,1	17,4
		2	1,30	23,6	
		3	1,10	20,0	
		4	0,50	9,07	
		5	0,30	5,45	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění průmyslového plynu, jako vodíku, oxidu uhelnatého, vzduchu, kyslíku, helia, argonu, monoolefinů s 2 až 5 atomy uhlíku v molekule, diolefinů s 4 až 5 atomy uhlíku v molekule, parafinů nebo acetylenů, odstraňováním stopových množství jedné nebo několika nečistot ze souboru zahrnujícího vodu, sirovodík, oxid uhličitý, karbonsulfid, oxid siřičitý, chlorovodík, kyanovodík, kyselinu dusičnou a merkaptany, vyznačený tím, že se čištěný plyn uvádí při teplotě 15 až 100 °C do styku s kapalným, bezvodým roztokem obsahujícím 0,5 až 15 % hmotnostních alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, vztaženo na jeho hydroxid nebo sůl slabé kyseliny, v kapalném alifatickém vícemocném alkoholu s poměrem atomů kyslíku 1 až 5 a s alespoň dvěma atomy kyslíku oddělenými nejvýše dvěma následujícími atomy uhlíku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije koncentrace alkalického kovu 1 až 10 % hmotnostních.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije alkalický kov, a to sodík nebo draslík ve formě hydroxidu.

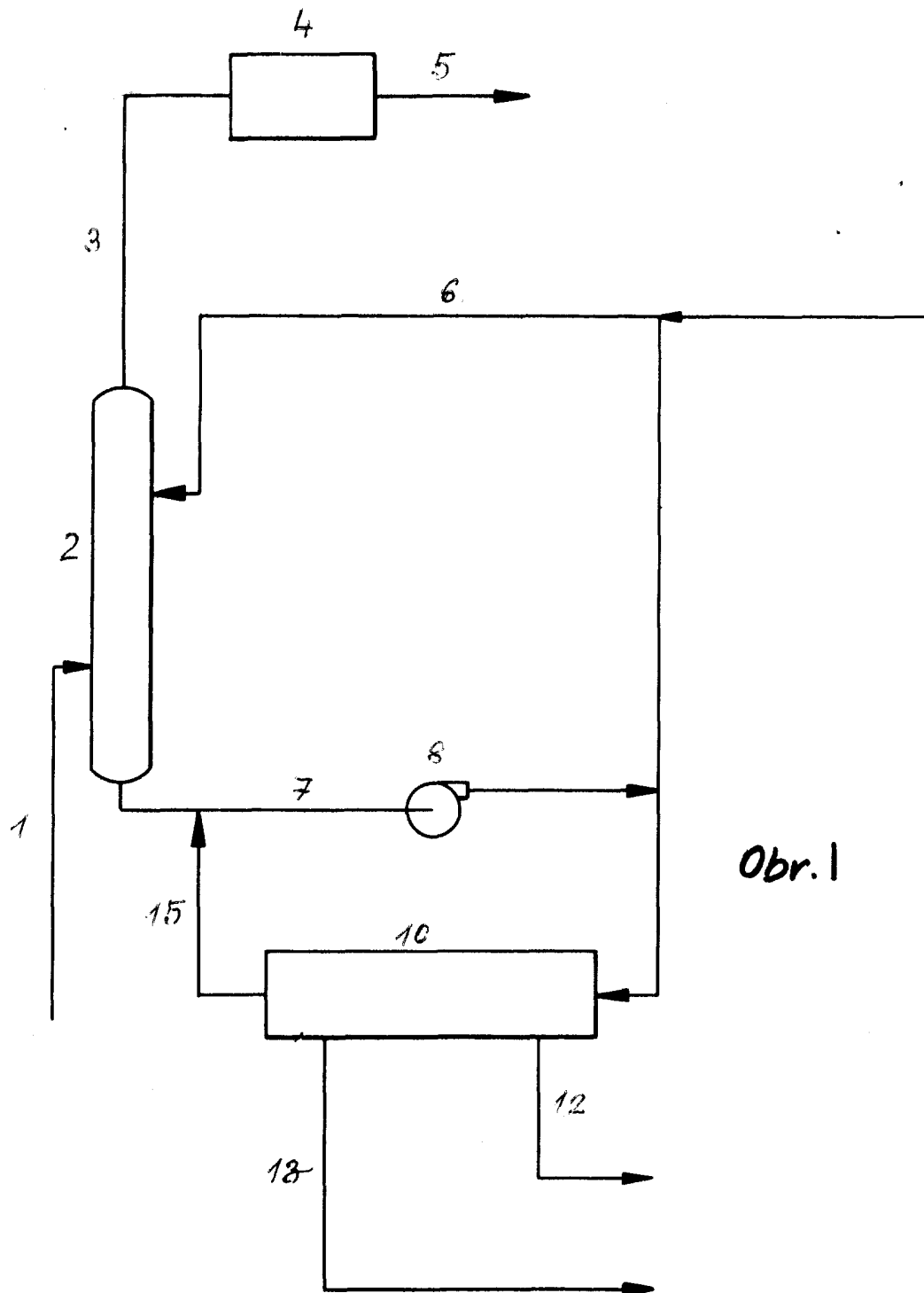
4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že se použije hydroxid alkalického kovu, a to hydroxid sodný.

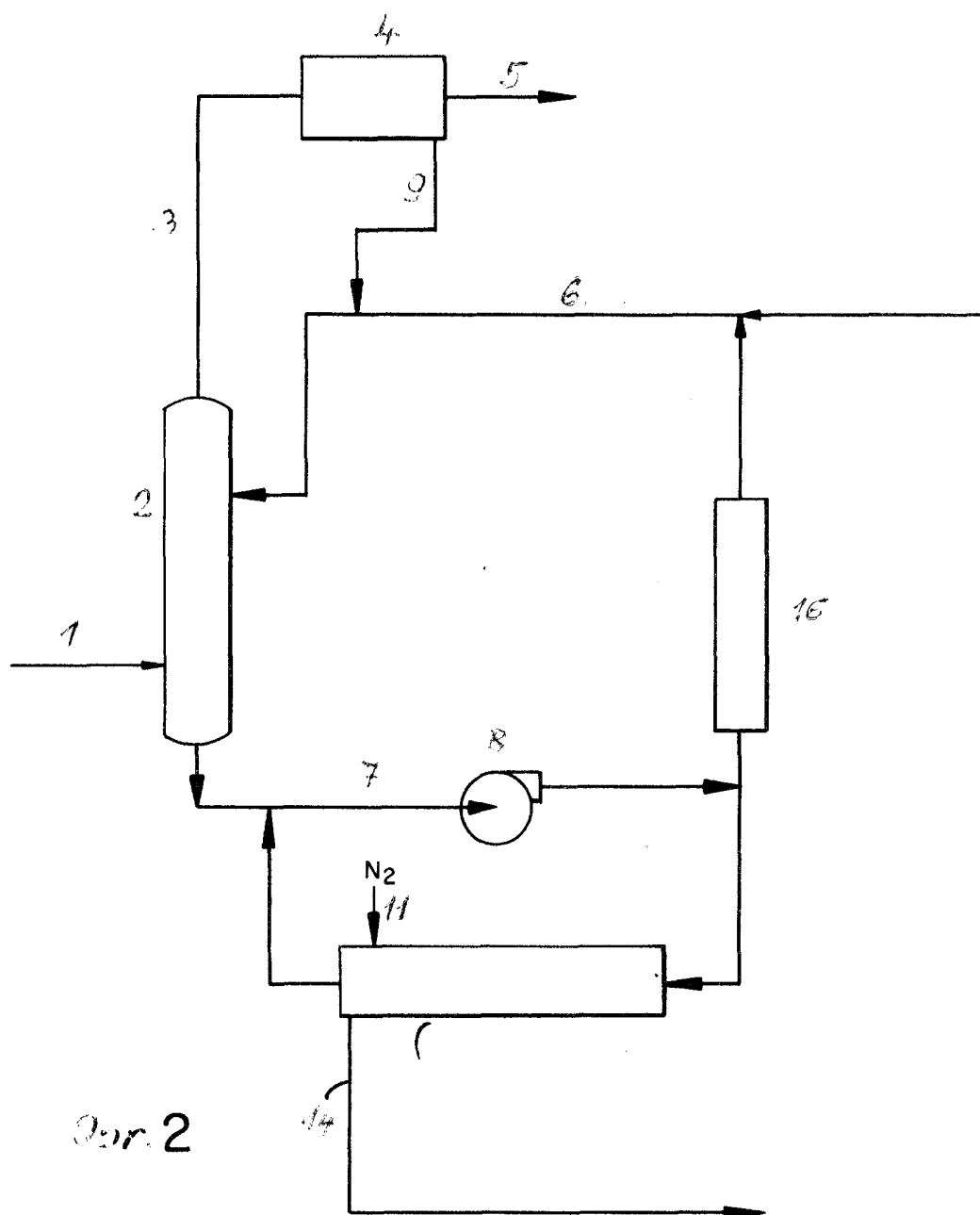
5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije alkalický kov, a to draslík ve formě uhličitanu nebo hydroxidu.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako polyfunkčního alkoholu používá triethylenglykolu.

5 výkresů

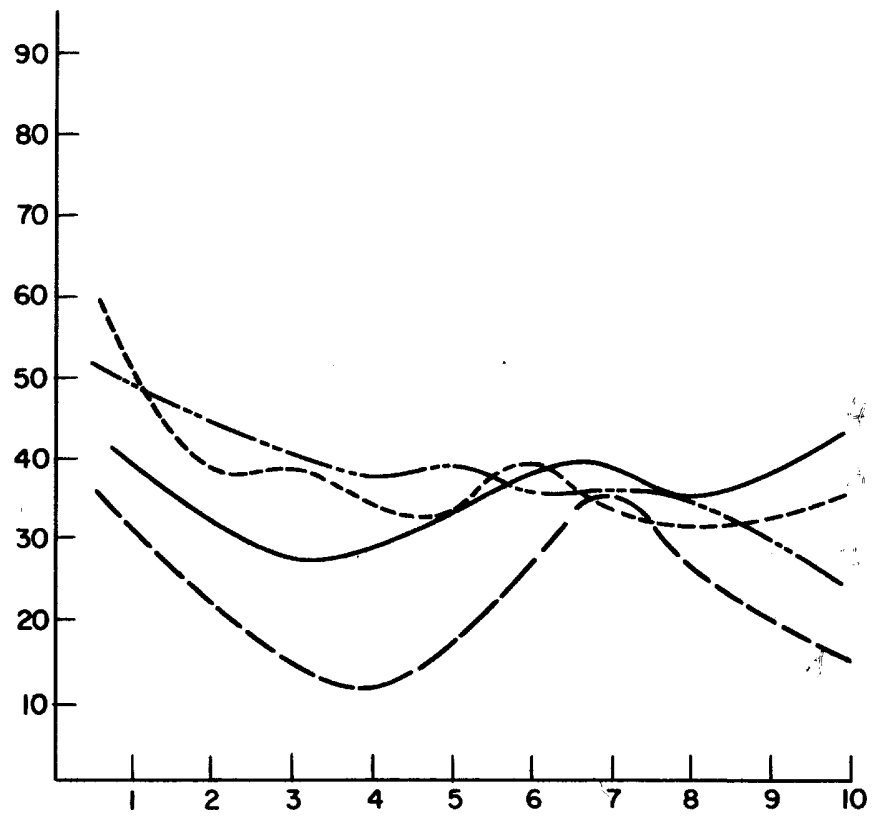
252452





252452

Figure 1



252452

