

Warszawa, 10 sierpnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21713.

Kl. 26 d, 9/30.

Chemical Construction Corporation
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób regeneracji amonjakalnych roztworów związków miedzi, stosowanych do usuwania tlenku węgla względnie tlenu i dwutlenku węgla z mieszanin gazowych, zawierających azot i wodór, oraz urządzenie, służące do przeprowadzania tego sposobu.

Zgłoszono 22 lutego 1934 r.

Udzielono 22 czerwca 1935 r.

Pierwszeństwo: 7 marca 1933 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób oczyszczania mieszanin gazów, zwłaszcza gazów, zawierających wodór i azot i stosowanych przy syntezie amonjaku.

Celem sposobu według wynalazku jest zwłaszcza utrzymywanie najbardziej skutecznego stosunku związków miedziawych, jak też związków miedziowych, które to związki są częścią składową amonjakalnych roztworów miedzi, stosowanych do usuwania tlenku węgla względnie tlenu i dwutlenku węgla z mieszanin gazowych, zawierających azot i wodór. Oprócz tego sposób według wynalazku umożliwia użycie do reakcji

amonjakalnego roztworu miedzi przed ponownym odzyskaniem tego roztworu, przy czym przy reakcji tej osiąga się równowagę pomiędzy związkami miedziawymi i związkami miedziowymi bez doprowadzania tlenu. W dalszym ciągu przy sposobie według wynalazku wyczerpane amonjakalne roztwory miedzi zostają poddane takiej reakcji, iż tlenek węgla i tlen, zawarty w tych roztworach, służą do utrzymywania równowagi pomiędzy związkami miedziawymi i związkami miedziowymi, przy czym stosunek tych związków względem siebie zostaje regulowany np. przez regulowanie

temperatury roztworu wyczerpanego i szybkości jego przepływu.

Przy bezpośredniej syntezie amoniaku z mieszanin azotu i wodoru gazy wyjściowe przeprowadza się ponad katalizatorem pod pewnym ciśnieniem i w pewnej podwyższonej temperaturze. Mieszaninę azotu i wodoru otrzymuje się zwykle z gazu wodnego lub z mieszaniny tego gazu z innymi odpowiednimi gazami. Gaz wyjściowy, zawierający azot, wodór, tlenek i dwutlenek węgla, poddaje się reakcji katalitycznej w obecności pary wodnej, przyczem tlenek węgla przemienia się w dwutlenek węgla oraz wytwarzają się dalsze ilości wodoru. Przeważną część dwutlenku węgla wydziela się przez wymywanie mieszaniny gazów wodą w normalnej temperaturze. Przeprowadza się to w odpowiednich naczyniach pod ciśnieniem.

W ten sposób zawartość dwutlenku węgla zmniejsza się do 1% lub poniżej tej wartości. Następnie mieszanina gazów przepływa przez naczynie, w którym przeprowadza się w niskiej temperaturze reakcję tej mieszaniny z amoniakalnym roztworem soli miedziawej. Powstające ilości CO_2 wydziela się z przeważną częścią CO i O_2 .

Odzyskiwanie amoniakalnego roztworu miedziawego, nasyconego dostateczną ilością tlenu węgla, osiąga się dotychczas przez ogrzewanie tego roztworu w odpowiednim naczyniu podczas stosunkowo długiego okresu czasu (w przybliżeniu 30 minut) w temperaturze w przybliżeniu 70° lub 80°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Podczas tego przebiegu CO i CO_2 wydzielają się z roztworu, a sole miedziowe, powstające przy pochłanianiu O_2 w naczyniu do oczyszczania, zostają wskutek reakcji z CO zredukowane na sole miedziawe. Ciecz ochładza się następnie i doprowadza zpowrotem do urządzenia, w którym służy ona do wydzielania dalszych ilości CO .

Sposób ten posiada pewne wady. W temperaturze, stosowanej przy odzyskiwa-

niu roztworu miedzi, redukcja CO może osiągnąć stopień, przy którym wytwarza się miedź. Miedź ta osadza się i zatyka przewody, służące do przepływu cieczy, i zdolność roztworu pochłaniania CO zmniejsza się.

Aby zapobiec znanadto silnej redukcji CO , doprowadza się do roztworu, podczas odzyskiwania go, powietrze lub inny gaz utleniający. Osiąga się w ten sposób zadowalającą równowagę pomiędzy związkami miedziawymi i związkami miedziowymi, jak też zapobiega się znanadto silnej redukcji roztworów soli miedziawych, przy której wytwarza się miedź.

W każdym przypadku jednak gazy, poddawane działaniu roztworu miedzi, zawierają O_2 , który zostaje pochłonięty przez ten roztwór, ponieważ woda do mycia jest nasycona O_2 w większym lub mniejszym stopniu i co najmniej część tlenu dostaje się do gazów.

Przy przeprowadzanych próbach okazało się, że można wpłynąć na szybkość redukcji soli miedzi zapomocą CO podczas odzyskiwania roztworu miedzi, jeżeli zastosuje się odpowiednią temperaturę roztworu, odpowiedni czas ogrzewania go oraz odpowiednie stężenie CO , stykającego się z roztworem. Oprócz tego przy skróceniu okresu ogrzewania roztworu i przy zastosowaniu urządzenia do ogrzewania, przy którym CO ulatnia się i nie styka się z roztworem, podczas przebiegu odzyskiwania roztworu, tlen, zawarty w gazach i pochłaniany cieczą, wyrównywa zupełnie redukujące działanie CO . Dzięki temu roztwór miedzi utlenia się powoli na sole miedziowe.

Dalsze próby wykazały, że w celu zobojętnienia tego zbyt silnego utleniania roztworu miedzi, wyczerpany amoniakalny roztwór miedzi, zawierający CO i sole miedziowe, poddaje się regulowanemu działaniu ciepła i ciśnienia lub też reguluje się, przed odzyskaniem roztworu, przez dostatecznie długi okres czasu stężenia CO .

Przebieg ten powoduje redukcję związków miedziowych na związki miedziawe, a przy odpowiednim dobraniu czasu ogrzewania i temperatury, jak też stężenia CO, osiąga się utrzymywanie najkorzystniejszych stosunków związków miedziowych względem związków miedziawych, a więc w następstwie — najsukuteczniejsze wydzielanie CO ze związków azotu i wodoru. Zbędne są przytem wszelkie reakcje dalsze.

Na rysunku uwidoczniono schematyczny przykład wykonania urządzenia, służącego do wykonywania sposobu według wynalazku.

Do dolnej części naczynia 10 doprowadza się przewodem 12 mieszaninę azotu, wodoru, tlenku węgla i dwutlenku węgla. Gazy te płyną przez materiał wypełniający 14 i są podczas tego przepływu wymywane wodą, spływającą z rozpylacza 16, połączonego przewodem 18 z pompą 20. Woda odpływa przez przewód 21.

Ciśnienie w naczyniu 10 może być odmienne od ciśnienia w naczyniu, w którym gazy wymywa się amonjakalnym roztworem miedzi. W naczyniu 10 działa stosunkowo niskie ciśnienie, podczas gdy w ostatnio wymienionem naczyniu drugim ciśnienie jest wyższe. W tym celu górna część naczynia 10 jest połączona przewodem 22 z pompą tłoczącą 24, która doprowadza gazy pod zwiększonym ciśnieniem przez przewód 25 do dolnej części naczynia 26. Można jednak stosować w naczyniu 26 również niskie ciśnienie; w tym przypadku pompa 24 jest zbędna. Gazy płyną przez materiał wypełniający 28 i są wymywane amonjakalnym roztworem soli miedziawej, dopływającym przez rozpylacz 30. Wyczerpany roztwór odpływa z dolnej części urządzenia przez przewód 32 i zawór 34.

Namierna ilość tlenu, zawarta w wyczerpanym roztworze, zostaje wydzielona w dwóch zbiornikach 36, 38, od których prowadzą przewody 40, 42 do wspólnego przewodu 44, połączonego z zaworem 34. Prze-

wody 46, 48 łączą dolne części zbiorników 36, 38 z przewodem 50, połączonym przewodem 52 z przewodem 44. Para, płynąca przez węzownice 54, 56, utrzymuje temperaturę roztworu w zbiornikach na wysokości, koniecznej do wydzielienia tlenu z wyczerpanego roztworu. Przewody 44, 40, 42, 48, 46 są zaopatrzone w zawory 58, 60, 62, 64, 66 i 68, które umożliwiają doprowadzanie wyczerpanej cieczy do zbiornika 36 lub 38, a z nich do przewodu 50, lub też umożliwiają odprowadzanie roztworu przez przewód 52.

Od miejsca połączenia przewodów 50 i 52 prowadzi przewód 70 do naczynia 72, z którego CO i CO₂ odpływają przewodem 73. Wyczerpana ciecz płynie wzdłuż poprzeczki 74. Dolna część naczynia 70 jest połączona z komorą 76, od której prowadzi rury 78 do komory 80. Końce rur 78 są zamocowane w ściankach 82, 84, a pomiędzy te ściany i rury 78 dopływa przez przewód 88 para wodna lub inny środek grzejny.

Ciecz odzyskana płynie z dolnej części komory 80 przez przewód 90 do węzownicy 92 i zostaje w niej ochłodzona wodą, spływającą z rozpylacza 94. Pompa 98, umieszczona pomiędzy przewodami 96 i 100, doprowadza ochłodzoną ciecz do naczynia 26. Jeżeli przy oczyszczaniu gazów amonjakalnym roztworem miedziawym stosuje się niską temperaturę (0—10°C), włącza się w przewód 100 węzownicę ochładzającą 102, umieszczoną w osłonie 104, przez którą płynie zimna solanka. Węzownica 102 jest połączona przewodem 106 z naczyniem 26.

Do regulowania prężności gazów w naczyniach 36 i 38 służą przewody 109, 110, zaopatrzone w zawory 111, 112. Przez przewody 109 odpływają gazy, a przez przewody 110 doprowadza się w razie potrzeby CO. Jest to korzystne zwłaszcza przy oczyszczaniu gazów, zawierających O₂ i jedynie małe ilości CO lub niezawierających wcale tego ostatniego gazu.

Urządzenie pracuje w sposób następują-

cy. Gaz, otrzymany przy reakcji katalitycznej pary wodnej i gazu wodnego, lub też inny odpowiedni gaz, składający się np. z 17% N_2 , 52% H_2 , 2% CO i 29% CO_2 , dopływa do naczynia 10 przez przewód 12 i płynie w nim w górę, przyczem zostaje oczyszczony wodą, spływającą z rozpylacza 16. Oczyszczanie odbywa się przy ciśnieniu 16—17 atm, przyczem stosuje się dostateczną ilość wody, tak iż zawartość CO_2 w gazach zmniejsza się w pożądanym stopniu, a mianowicie z 29% na 1% lub poniżej. Równocześnie mieszaninę gazów nasyca się małą ilością tlenu (w przybliżeniu 0,1%).

Gazy, zawierające w przybliżeniu 2—4% CO i CO_2 , jak też 0,1% O_2 , płyną przez przewody 22 i 25 do dolnej części naczynia 26, a następnie przez materiał wypełniający 28 w górę. Podczas tego przepływu amonjakalny roztwór miedziawy, spływający z rozpylacza 30, pochłania prawie całkowitą ilość CO , CO_2 i O_2 , zawartą w gazach. Oczyszczone gazy można następnie stosować bezpośrednio w (nieprzedstawionym na rysunku) urządzeniu do przeprowadzania syntezy amonjaku lub też oczyszczać je w dalszym ciągu.

Skład amonjakalnego roztworu miedziawego może być różny. Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku okazało się, iż osiąga się wyniki najkorzystniejsze, jeżeli ilość miedzi w roztworze w postaci związków miedziawych stanowi w przybliżeniu 14%, a w postaci związków miedziowych 2%. Przy zawartości miedzi w postaci związków miedziowych mniejszej niż 2% może osadzać się miedź, podczas gdy większa zawartość tego składnika zmniejsza wydajność urządzenia, a to z powodu powstawania tlenku miedzi, niepochłaniającego CO .

Wyczerpany roztwór płynie z naczynia 26 przez zawór 34 do jednego ze zbiorników 36 lub 38, w którym reguluje się stopień odtlennienia przez regulowanie temperatury, ilości CO , mieszanego się z roztworem,

jak też czasu trwania reakcji. Zwykle stosuje się w przybliżeniu przez 30 minut temperaturę 40—70°C, przyczem CO odpływa przez przewody 109. Jeżeli stężenie związków miedziowych jest tak wielkie, iż przy powyżej wymienionych stosunkach nie osiąga się pożądanego ich odtleniania, zwiększa się prężność CO , zamykając zawory 111 lub doprowadzając, w przypadkach wyjątkowych, dodatkowe ilości CO przez zawory 112. Przy tej reakcji nadmierne ilości związków miedziowych redukują się na związki miedziawe, a zwalniany tlen wytwarza CO_2 . Zbiorniki 36 i 38 są względem siebie umieszczone tak (równolegle), iż podczas odpływania zawartości jednego zbiornika do naczynia 78 ciecz dopływa do drugiego ogrzewanego zbiornika. W danym przypadku wystarcza doprowadzić do zbiorników 36 i 38 jedynie część wyczerpanej cieczy, która zostaje poddana silnej reakcji odtleniającej. Ciecz tę miesza się następnie z resztą wyczerpanej cieczy w takim stosunku, iż osiąga się pożądaną proporcję związków miedziowych i miedziawych.

Po zredukowaniu związków miedziowych i wydzieleniu tlenu ciecz wyczerpana płynie do naczynia 72 i zostaje następnie ogrzana w rurach 78 do temperatury w przybliżeniu 70—80°C. Ciśnienie cieczy w tych rurach odpowiada w przybliżeniu ciśnieniu atmosferycznemu.

Ciecz powinna przepływać przez naczynie 72 i komory 76, 80 ze stosunkowo wielką szybkością. Zwykle wystarcza, jeżeli czas przepływu cieczy przez rury 78 wynosi 1 minutę; urządzenie należy więc wykonać tak, aby osiągnąć szybkość przepływu, odpowiadającą temu okresowi czasu. Podczas odnawiania cieczy zbędne jest nagromadzenie jej w rurach 78 lub w komorach 76 i 80. Ciecz płynie przez naczynie 72 ze stosunkowo wielką szybkością, ponieważ spływa ona wolno z jednej półki 76 na półkę następną. Dzięki tej szybkości i stosunkowo niskiej temperaturze cieczy zostaje ona

podczas przepływu przez naczynie 72 jedynie w nieznacznym stopniu zredukowana i odnowiona.

W opisanych warunkach mieszanina amonjakalnych związków miedziawych i tlenku węgla zostaje rozłożona, przyczem CO i CO₂, zawarte w roztworze, odpływają przez przewód 72. Przeważna część wydzielonego amonjaku płynie przez przewód 72 w górę, przyczem styka się z cieczą o stosunkowo niskiej temperaturze, spływającą po półkach 74, która pochłania ponownie w przybliżeniu całkowitą ilość amonjaku. Gazy, zawierające po przepływie przez przewód 72 małe ilości niepochłoniętego amonjaku, można przeprowadzać przez odpowiednie (nieprzedstawione na rysunku) naczynia, w celu pochłonięcia reszty amonjaku. Gazy, składające się głównie z tlenku węgla, doprowadza się do mieszaniny wyjściowej i poddaje w obecności pary wodnej reakcji katalitycznej, przy której CO przemienia się w CO₂, jak też wytwarza się H₂.

Nie jest konieczne utrzymywanie w komorach 76 i 80 słupa cieczy, ponieważ osiąga się odnowienie cieczy w przeciągu krótszego okresu czasu, a gazy ulatniają się łatwiej.

Odnowiona ciecz, przepływająca przez chłodnicę 92, jest doprowadzana zapomocą pompy 98 do naczynia 26.

Przy stosowaniu powyżej wymienionych mieszanin gazów, jak też warunków, podanych w opisie urządzenia do wykonywania sposobu według wynalazku, możliwe jest przeważnie utrzymywanie stosunku pomiędzy związkami miedziowymi a związkami miedziawymi, przy którym osiąga się najlepsze wyniki. Warunki pracy mogą się przytem zmieniać. W pewnych przypadkach zawartość tlenu w gazach może być tak wielka, iż staje się koniecznem przy odtlenianiu w zbiornikach stosowanie wyższych temperatur przez dłuższy okres czasu. Wystarczy przytem ogrzewać tak długo, aż analiza amonjakalnego roztworu miedzi wykaże po-

žadany stosunek pomiędzy związkami miedziawymi a miedziowymi.

W pewnych warunkach pracy może się okazać, iż wyczerpana ciecz zawiera zanadto małe ilości CO, nie można więc osiągnąć pożądanej redukcji związków miedziowych na związki miedziawe. W tym przypadku doprowadza się do zbiorników 36, 38 przez przewody 109 CO, który zostaje następnie poddany utlenianiu przez ogrzewanie.

Urządzenie, służące do wykonywania sposobu według wynalazku, posiada prostą budowę. Umożliwia ono utrzymywanie amonjakalnego roztworu miedzi w stanie, nadającym się do korzystnego pochłaniania CO, jak też łatwego regulowania, w celu wyrównywania wahań warunków pracy. Przy stosowaniu sposobu niniejszego osiąga się również korzystne wyniki, przyczem zbędne jest przeprowadzanie przez roztwór powietrza lub innych środków utleniających, połączone z wielkimi kosztami.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób regeneracji amonjakalnych roztworów związków miedzi, stosowanych do usuwania tlenku węgla względnie tlenu i dwutlenku węgla z gazów, zawierających azot i wodór, znamienny tem, że amonjakalny roztwór związków miedzi uwalnia się od pochłoniętego przezeń tlenku węgla przez ogrzewanie tego roztworu do temperatury 40° — 60°C najpierw pod ciśnieniem zwiększonym, a następnie pod ciśnieniem atmosferycznym, przyczem czas ogrzewania w obu okresach reguluje się tak, aby stosunek związków miedziawych do związków miedziowych odpowiadał stosunkowi tych związków w świeżym roztworze.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ogrzewanie roztworu pod ciśnieniem atmosferycznym przeprowadza się z wielką szybkością, przyczem czas tego ogrzewania jest krótszy od czasu ogrzewania pod ciśnieniem zwiększonym.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że stosuje się roztwór, w którym ilość miedzi w postaci związków miedziawych wynosi 14%, a w postaci związków miedziowych — 2%.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że roztwór, po ogrzaniu go pod ciśnieniem zwiększonym, przeprowadza się w przeciwnym kierunku względem gazów, powstających podczas ogrzewania go pod ciśnieniem atmosferycznym, wskutek czego osiąga się ponowne pochłanianie amoniaku, zawartego w tych gazach.

5. Urządzenie do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1 — 4, znamienne tem, że jest zaopatrzone w naczynie (10) do wy-

mywania gazów amoniakalnym roztworem związków miedzi, w naczyniu (26) do ogrzewania wyczerpanego roztworu pod ciśnieniem zwiększonym, w naczyniu do ogrzewania tego roztworu pod ciśnieniem atmosferycznym oraz w naczyniu (72), w którym gazy, wywiązujące się z roztworu przy ogrzewaniu go pod ciśnieniem atmosferycznym, są pochłaniane przez roztwór, ogrzany pod ciśnieniem zwiększonym.

Chemical Construction
Corporation.

Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznik patentowy.

