

URZĄD PATENTOWY



C 106 1/20

2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22417.

Kl. 26 d, 9/01.

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

Sposób jednoczesnego wmywania z gazów kwasów słabych w postaci gazowej, zwłaszcza siarkowodoru, kwasu cyjanowodorowego względnie cyjanu, oraz par benzenu i podobnych cieczy lotnych.

Zgłoszono 1 grudnia 1933 r.

Udzielono 20 listopada 1935 r.

Pierwszeństwo: 20 grudnia 1932 r. (Niemcy).

Znane są sposoby usuwania z gazów słabych kwasów w postaci gazowej takich, jak np. siarkowódór, dwutlenek węgla i kwas cyjanowodorowy, przez wmywanie ich roztworami zasad organicznych, jak np. amin lub hydrazyny, i otrzymywanie zpowrotem ciał, pochłoniętych przez takie roztwory, przez ogrzewanie tych roztworów. Jako rozpuszczalnik zasad stosowano przytem zwykle wodę. Jednak przy takich zasadach, które są w wodzie nierozpuszczalne lub tylko słabo rozpuszczalne, proponowano stosowanie, jako rozpuszczalnika, innych cieczy, np. czterohydro-naftalenu.

Proponowano również stosowanie zamiast organicznych zasad ich soli w połączeniu ze słabymi kwasami lub też reagujących zasadowo soli potasowcowych lub wapniowcowych w związku ze słabymi kwasami organicznymi, np. soli potasowcowych tłuszczowych kwasów aminokarbonowych, jak np. glikokolu, kwasu iminodwupropionowego i t. d., w postaci ich wodnych roztworów.

Stwierdzono, że zapomocą wymienionych ciał, reagujących zasadowo, można usuwać równocześnie słabe kwasy w postaci gazowej, w szczególności siarkowódór i kwas cyjanowodorowy, oraz pary

benzenu lub podobnych lotnych cieczy z gazów je zawierających, jeżeli ciała, reagujące zasadowo, stosuje się w postaci roztworów lub zawiesin w rozpuszczalnikach niehydratyzujących.

Dotychczas nie było można usunąć z gazów obu tych grup ciał w jednym procesie roboczym; zwykle wypłókiwano najpierw łatwo lotne ciecze, jak benzen, benzynę, dwusiarczek węgla, alkohol, eter lub aceton, olejami, zwłaszcza wysokowrzącymi olejami mineralnymi lub olejami smołowymi, i dopiero potem usuwano słabe kwasy w postaci gazowej.

Środki, stosowane według wynalazku, przedstawiają poza tem te zalety, iż dwutlenek węgla, zawarty w gazie, jest pochłaniany przez te środki tylko w nieznacznej ilości, przypuszczalnie z tego powodu, że hydratyzowanie dwutlenku węgla może nastąpić tylko jako stopień wstępny do związania go z zasadami i to w ilości podrzędnej, podczas gdy ciała zasadowe w roztworze wodnym wiążą poza siarkowodorem i związkami cyjanu również dwutlenek węgla, zawarty w gazach. W wielu przypadkach obecność dwutlenku węgla w gazie nie stanowi jednak przeszkody, podczas gdy środki absorbujące, wskutek pochłonięcia dwutlenku węgla przez nie, wykazują w znacznej mierze osłabienie skuteczności ich działania względem pozostałych składników gazu, mających być zeń usuniętymi. W związku z tem konieczny jest stosunkowo znaczny obieg ładu, co powoduje znaczne koszty, zwłaszcza przy odpędzaniu nasyconego ładu. Tej trudności unika się przy sposobie według wynalazku. Możliwe jest nawet wydalenie małych ilości siarkowodoru (jako takiego), znajdujących się w gazach obok znacznych ilości dwutlenku węgla, przyczem następuje nasylenie ciał zasadowych środka płóczącego tylko w stosunku, odpowiadającym zawartości siarkowodoru.

Rozpuszczalniki niehydratyzujące, na-

dające się do tego celu, stanowią oleje mineralne, oleje smołowe, smoła, prasmoła, smoła krakowa, oleje, otrzymywane z uwodorniania węgla pod ciśnieniem, alkohole wysokowrzące i podobne substancje. Jako zasady należy wskazać wysokowrzące alkyloaminy, aryloaminy, aryloalkyloaminy, alkylo-alkyloloaminy, chinoliny, pirydyny, poza tem czwartorzędowe zasady amonowe wymienionych związków i t. d., lub sole zasadowe silnych nieorganicznych lub organicznych zasad ze słabymi kwasami organicznymi, jak sole potasowcowe tłuszczowych lub aromatycznych kwasów karbonowych, amino- lub nitrofenole i podobne związki.

Gazy, przeznaczone do oczyszczania, przemiywa się w zwykłej temperaturze jednym z wyżej wymienionych środków płóczących, zawierających jedno ciało zasadowe, a pochłonięte składniki gazowe, po zakończone nasycaeniu nimi środków płóczących, odpędza się przez ogrzewanie nasyconego środka. Wypłókiwanie gazów można przeprowadzać pod ciśnieniem normalnem, zwiększonym lub też zmniejszonym.

Po następującej potem regeneracji ładów płóczących przez bezpośrednie lub pośrednie ich ogrzewanie zostają dopiero zaabsorbowane ciała zarówno gazowe, jak i łatwowrzące. Ciecze łatwowrzące skrapla się przez ochładzanie, podczas gdy kwaśne gazy uzyskuje się oddzielnie. Słabe kwasy, rozpuszczone przy skraplaniu w cieczach, można odpędzić przez ogrzewanie np. przy zastosowaniu deflegmatora, wieży lub kolumny Raschig'a. Gazy te zawierają wówczas ilość par cieczy, odpowiadającą jeszcze prężności łatwo lotnych cieczy; pary te można usunąć przez wypłókiwanie ich zapomocą oleju. Uzyskane słabe kwasy w postaci gazowej można przerabiać dalej dowolnie według potrzeby. Naprzykład można siarkowodór utleniać w piecu Claus'a na siarkę; można również ten gaz

spalać na dwutlenek siarki, a ten dalej przemieniać z amonjakiem na siarczyn amonowy względnie tionian amonowy lub siarczan amonowy.

Siarkowodor, pozostający jeszcze w gazie w niewielkich ilościach, można w razie potrzeby usunąć znanym sposobem.

Przykład I. Gaz, otrzymany z destylacji węgla, o zawartości około 3% objętościowych dwutlenku węgla i 0,8% objętościowych siarkowodoru, 0,08% objętościowych kwasu pruskiego (cyjanu) i 0,8% objętościowych węglowodorów benzenowych zrasza się w wieży płóczkowej olejem, składającym się z 90% oleju płóczkowego (frakcja smoły z węgla kamiennego, wrząca w temperaturze od 200 — 300°C) i z 10% butylodwuetanoloaminy. Na 1 m³ gazu krąży w obiegu około 1 litra oleju. Olej pochłania na litr 22 g benzenu, 10,5 siarkowodoru, 0,6 cyjanowodoru i 5 g dwutlenku węgla. Nasycony olej płóczkowy ogrzewa się w podgrzewaczu do temperatury około 100°C i wprowadza w tej temperaturze następnie do kolumny destylacyjnej, w której traktuje się go bezpośrednio parą. Odpędzone pary chłodzi się, przyczem skrapla się benzen i para wodna, podczas gdy łatwotne słabe kwasy organiczne uchodzą w postaci gazów. Benzen i wodę prowadzi się następnie do kolumny odgazowania, w której odpędza się rozpuszczone gazy. Te ostatnie zrasza się w małej płóczce olejem, w celu usunięcia małych ilości benzenu, i tę część oleju dodaje się najlepiej do oleju, krążącego w głównej aparaturze, i razem z tym olejem regeneruje. Gazy, oczyszczone z par benzenu i składające się głównie z siarkowodoru, spala się następnie na siarkę lub dwutlenek siarki; dwutlenek siarki można w dalszym ciągu przerobić na kwas siarkowy, siarczyn amonu, tionian amonu i siarczan amonu.

Przykład II. Gaz koksowniczy, zawierający na 1 m³ około 1% objętościowego

amonjaku, 0,66% objętościowych siarkowodoru, 0,8% objętościowych związków cyjanowych, 3% objętościowe dwutlenku węgla i 0,6% objętościowych węglowodorów benzenowych, traktuje się roztworem, składającym się z 10% butylojednoetanoloaminy i 90% oleju płóczkowego (frakcja smoły, wrząca w temperaturze między 200 — 300°C). Na 1 m³ środka płóczącego stosuje się 800—1000 m³ gazu. Z gazu pochłania się amonjak, siarkowodor i związki cyjanu całkowicie, dwutlenku zaś węgla około 1% objętościowego, organicznych związków siarki około 70%, a węglowodorów benzenowych około 90—95%. Po odpowiednim wstępnym nagrzaniu środka płóczącego w wymienniku ciepła ogrzewa się następnie nasycony olej płóczkowy do temperatury około 140°C, przyczem uchodzą łatwotne składniki, które rozdziela się przez ochłodzenie na składniki ciekłe i gazowe. Skroplone węglowodory benzenowe oczyszcza się w znany sposób: uchodzące składniki gazowe, zawierające amonjak i siarkowodor, prowadzi się przez mieszaninę kwasu siarkowego i fosforowego, przyczem amonjak wiąże się na siarczan amonu i fosforan amonu, a siarkowodor uchodzi. Siarkowodor spala się w piecu Claus'a na siarkę.

Przykład III. 10 m³ gazu odlotowego z urządzenia do krakowania o zawartości 0,5% H₂S i 1,5% benzyny przepłókuje się w trzech płóczkach, umieszczonych jedna za drugą, 20 litrami oleju średniego, otrzymywanego przy uwodornianiu węgla, a zawierającego 15% butylooksyetyloalaninu sodowego. Siarkowodor i benzyna zostają absorbowane przez olej, który jest bezpośrednio potem przeprowadzany przez wymiennik ciepła do kolumny destylacyjnej i zostaje w tej kolumnie potraktowany parą wodną, w celu odpędzenia siarkowodoru i benzyny. Pary, uchodzące z tego urządzenia, ochładza się; skropliny, składające się z wody i benzyny, odciąga się w postaci

cieczy, podczas gdy gazy, zawierające głównie H_2S , odciąga się oddzielnie. Olej, pozostający w kolumnie destylacyjnej, nawraca się, po ochłodzeniu go, do procesu adsorbowania.

Otrzymany siarkowodór może być dalej przerabiany znanymi sposobami na siarkę, kwas siarkowy, kwas siarkawy lub siarczyn, siarczany i t. d.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób jednoczesnego wymywania z gazów słabych kwasów w postaci gazowej, zwłaszcza siarkowodoru, kwasu cyjanowodorowego względnie cyjanu, oraz par ben-

zenu i podobnych cieczy lotnych, znamieny tem, że do wymywania stosuje się ciecz lub zawiesiny silnych zasad organicznych, albo czwartorzędowych zasad amonowych lub zasadowo reagujących soli silnych nieorganicznych lub organicznych zasad ze słabymi kwasami organicznymi, zwłaszcza z kwasami aminokarbonowymi, nitrofenolami i podobnymi ciałami w rozpuszczalnikach niehydratyzujących.

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

