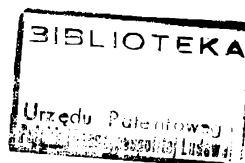


Warszawa, 21 kwietnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 19722.

Kl. 12 e, 2/01.

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

Sposób wydzielania dwutlenku węgla z gazów, nie zawierających praktycznie siarki.

Zgłoszono 18 czerwca 1932 r.

Udzielono 21 lutego 1934 r.

Pierwszeństwo: 20 czerwca 1931 r. dla zastrz. 1 (Niemcy).

Znane jest wydzielanie dwutlenku węgla z gazów w ten sposób, że gazy płócze się organicznymi zasadami jak np. etanolaminami i następnie związane słabe kwasy wypędza się przez ogrzewanie. Powyższy sposób posiada tę wadę, że ogrzewanie płynu płóczącego połączone jest ze stratami organicznych zasad; ponadto do czyszczenia pewnej określonej ilości gazu potrzebne są stosunkowo duże ilości płynu płóczącego, wskutek czego sposób jest nieekonomiczny.

Obecnie stwierdzono, że dwutlenek wę-

gla można łatwo wypłókiwać z gazów, nie zawierających praktycznie siarki, przy pomocy płynów zawierających kwaśne organiczne związki zmieszane albo związane z zasadowo działającymi związkami potasowców lub wapniowców, przepuszczając powyższe płyny w procesie kołowym przez zbiorniki absorbcyjne i regeneracyjne. Z powyższych roztworów CO_2 można wypędzić przez ogrzanie, przyczem otrzymuje się go w postaci stężonej i można go z łatwością przerabiać w dalszym ciągu, podczas gdy płyn absorbcyjny stosuje się ponownie. Sto-

pień elektrolitycznej dysocjacji stosowanych związków organicznych lub pewnej kwaśnej grupy tychże winien być w zwykłej temperaturze mniej więcej równy albo mniejszy niż stopień dysocjacji kwasu węglowego, przyczem organiczne kwasy przy ogrzewaniu roztworu do wrzenia nie powinny być lotne albo przynajmniej znacznie trudniej lotne niż kwas węglowy. Jako kwaśne organiczne związki wchodzi w rachubę aminokwasy i ich pochodne, aminosulfokwasy, fenol i jego homologi, aromatyczne lub alifatyczne kwasy karbonowe, np. kwas fталowy i jego pochodne, i tak dalej. Jako zasady wchodzi przede wszystkim w rachubę wodorotlenki, tlenki, węglany i tak dalej potasowców. Jako płyny płócące zaleca się zwłaszcza wodne roztwory soli potasowców glikolu, alaniny, tauryny oraz związki o podobnym składzie. Powyższe roztwory pochłaniają w zwykłej temperaturze i pod zwykłym ciśnieniem, w zależności od stężenia rozpuszczonych substancji, aż ponad 60-krotną ilość dwutlenku węgla w stosunku do objętości, a przy ogrzewaniu oddają go praktycznie całkowicie.

Celem uniknięcia w roztworach płócących, nasyconych dwutlenkiem węgla osadów, np. węglanu sodu, zaleca się stosować kwaśne organiczne związki i zasady w ilościach mniej więcej równoważnych.

Korzystnie jest stosować mieszaniny soli potasowców lub wapniowców różnych słabych organicznych kwasów, zwłaszcza o różnym stopniu kwasowości, ponieważ w ten sposób unika się tworzenia osadów w roztworze płócącym, jak to, np., może nastąpić przy użyciu wyżej procentowego roztworu soli sodowej alaniny. W ten sposób można również zwiększyć szybkość absorpcji. Zwłaszcza korzystne jest stosowanie takich mieszanin, które zawierają różne aminokwasy lub aminokwasy z iminokwasami, np. mieszaniny kwasów aminowych otrzymanych przez rozkład białka na

drodze fermentacyjnej, kwasami lub alkalijskimi. Skutek płókania można jeszcze znacznie zwiększyć, jeśli płókanie przeprowadza się przy podwyższonej temperaturze, najlepiej nie przekraczającej 90°C. Podwyższenie temperatury powoduje znaczne zwiększenie szybkości hydratacji kwasu węglowego, od czego zależy szybkość absorpcji. Prężność kwasu węglowego w płynie płócącym nasyconym dwutlenkiem węgla przy podwyższaniu temperatury podnosi się tylko nieznacznie i wzrasta znacznie dopiero w pobliżu punktu wrzenia płynu płócącego. Absorbując kwasu węglowego można przeprowadzić również przy podwyższonym ciśnieniu.

Przy stosowaniu wspomnianych wysoko stężonych płynów płócących, nasyconych dwutlenkiem węgla, mogą wydzielić się przy dłuższym staniu sole stałe, które powodują przeszkody w ruchu, np. zatykanie aparatury, oraz wskutek wydzielania potasowców lub wapniowców zmieniają skład płynów płócących. Wskutek braku potasowców lub wapniowców w roztworze następuje zmniejszenie zdolności absorpcyjnej płynu. Powyższych przeszkód unika się z całą pewnością, jeśli w myśl wynalazku płyn absorpcyjny stale krąży między jedną lub kilkoma płóczkami oraz jednym lub kilkoma parownikami oraz odpowiednio włączonymi chłodnicami lub wymiennikami ciepła. W takich warunkach czas, jaki pozostaje do dyspozycji, nie wystarcza, aby mogły utworzyć się osady, lub jeśli osady utworzą się nie mogą one opaść, lecz zostają przeniesione z roztworem natychmiast do parownika, w którym się je ponownie rozkłada. Celem osiągnięcia powyższego celu, dobrze jest, jeśli konieczne dla przeprowadzenia procesu zbiorniki wyrównawcze i przełotnie umieszczone między poszczególnymi aparatami, posiadają takie rozmiary oraz tak są umieszczone, aby płyn w miarę możliwości stale był w ruchu. W tym celu wykonuje się wyparniki w postaci aparatów kolum-

nowych, podgrzany płyn spływa zgóry, a parę wprowadza w przeciwnym kierunku, przy czym roztwór stale jest w ruchu. Tego rodzaju urządzenie do płókania uwidoczniło na załączonym rysunku (fig. 1).

Urządzenie do płókania składa się zasadniczo z płóczki 1, urządzenia do regenerowania dla płynu płóczącego 2, wymiennika ciepła 3 oraz potrzebnych przewodów dla gazu, płynu płóczącego, wody, pary, pomp, chłodziń i odpowiednich przyrządów pomiarowych.

Gaz oczyszczony wchodzi przy 4 do płóczki 1 i opuszcza ją po oczyszczeniu przy 5. Płóczkę wykłada się najlepiej materiałem ceramicznym i napełnia środkiem wypełniającym, np. pierścieniami Raschiga. Płyn płóczący wprowadza się przewodem 6 przy pomocy rozdzielacza do płóczki i po nasyceniu CO_2 gromadzi w dolnej części wieży 7, skąd przepompowuje się go pompą 8 przez wymiennik ciepła 3 do wyparnika 9. W wymienniku ciepła ogrzewa się roztwór do około 80°C i ogrzewa w wyparniku do wrzenia, przy czym przeważna ilość pobranego CO_2 uchodzi przewodem 10. Gorący roztwór dostaje się przelewem 11 do wieży 2 wyłożonej materiałem ceramicznym i wypełnionej środkiem wypełniającym; do wieży wprowadza się w przeciwnym kierunku bezpośrednio parę 13, wskutek czego płyn płóczący zostaje praktycznie uwolniony całkowicie od pochłoniętego CO_2 . Dwutlenek węgla uchodzący z parą łączy się przy 14 z kwasem węglowym, uchodzącym z wyparnika, i w chłodzińcy 15 uwalnia przez bezpośrednie chłodzenie wodą 16 od pary wodnej, a w końcu przerabia się go zależnie od potrzeby. Gorący roztwór płóczący pompuje się z dolnej części płóczki 17 przy pomocy pompy 18 przez wymiennik ciepła 3 i chłodzińcę 19, w której roztworowi płóczącemu nadaje się żadaną temperaturę, ponownie na płóczkę 1. Powyższe urządzenie daje tę korzyść, że roztwór utrzymywany jest stale w ruchu tak, iż nie na-

stępuje wydzielanie się stałych soli, a w przypadku, gdy sole się utworzą nie mogą one wytworzyć osadu w aparaturze. Ponadto dzięki powyższemu sposobowi można oczyścić duże ilości gazu przy pomocy stosunkowo niewielkich ilości roztworu, dzięki czemu oszczędza się na parze. Również koszt urządzenia powyższej aparatury regeneracyjnej są stosunkowo niewielkie.

Wypłókiwanie można przeprowadzić również w dwóch płóczkach włączonych szeregowo, jak uwidoczniło na fig. 2. Regenerowany roztwór płóczący prowadzi się przewodem 1 przy pomocy rozdzielacza do płóczki 2, a po przejściu płóczki przelewem 3 do zbiornika 4. Z zbiornika tego przepompowuje się roztwór przy pomocy pompy 5 do płóczki 6. Po przejściu przez płóczkę część roztworu płóczącego przepływa ponownie do zbiornika 4 i w ten sposób dostaje się ponownie do płóczki, podczas gdy inna część, zależnie od warunków płókania, przepompowuje się przewodem 7 przy pomocy pompy 8 do urządzenia regeneracyjnego poprzednio opisanego. Powyższe urządzenie posiada tę zaletę, że płyn płóczący, zależnie od przepompowanej ilości, w pierwszej płóczce nasyci się w dużym stopniu dwutlenkiem węgla, dzięki czemu wyzyskuje się zdolność absorbcyjną roztworu płóczącego niemal w zupełności. Dzięki temu zużywa się do wypłókania danej ilości gazu znacznie mniej pary, przez co proces jest tańszy.

Wiadomo, że alkaliczne płyny nadżerają żelazo tylko nieznacznie, podczas gdy ołów i glin silnie. Okazało się obecnie, że przy stosowaniu wymienionych alkalicznych płynów płóczących do wypłókiwania CO_2 żelazo zostaje silnie nadżerane, podczas gdy ołów, zwłaszcza ołów twardy, stal chromo-niklowa i glin nie ulegają temu działaniu albo tylko nieznacznie. Trwałość materiału można jeszcze zwiększyć, jeśli do roztworu płóczącego albo do gazu przed wypłókiwaniem dodać małe ilości połączeń

siarki jak siarkowodór, siarczek amonu, polisiarczek amonu i tak dalej. Okazało się przytem, że w obecności wymienionych związków siarki można usunąć w zupełności nadżerania wymienionych materiałów, tak iż w tym przypadku można również stosować żelazo jako materiał budowlany.

Ponadto okazało się, że obecność chlorów w roztworach płócących, nawet w najmniejszych ilościach, wywołuje na ścianach aparatury silne nagryzanie; korzystnie jest przeto stosować roztwory możliwie pozbawione chloru. Osiąga się to w ten sposób, że już do wyrobu środków absorbcyjnych stosuje się wolne od chloru materiały wyjściowe albo usuwa możliwie obecny chlor ze środków absorbcyjnych.

Przykład I. Mieszaninę azotu i wodoru otrzymaną z gazu wodnego, zawierającą jeszcze 20% objętości CO_2 , zrasza się w przeciwnym kierunku w zwykłej temperaturze i pod zwykłym ciśnieniem wodnym roztworem, zawierającym w litrze 250 g soli sodowej glikokolu, przyczem na 1 m³ gazu stosuje się około 15 litrów roztworu. Uchodzący z płóczki gaz zawiera mniej niż 0,2% CO_2 . Odpływający z płóczki roztwór prowadzi się do specjalnego zbiornika regeneracyjnego i, wyzyskując zawartość ciepłą odparowanego roztworu płócącego, ogrzewa się do wrzenia, przyczem CO_2 uchodzi praktycznie całkowicie. Ponieważ roztwór płócący pochłania część wody stale obecnej w gazie, wodę parującą przy ogrzewaniu roztworu płócącego po skropleniu i oziębieniu należy zużytkować tylko w pewnej części, celem utrzymania równej koncentracji roztworu płócącego.

Zregenerowany i ochłodzony roztwór płócący używa się ponownie do czyszczenia gazów. Dwutlenek węgla, uchodzący z wyparnika spręża się po wydzieleniu pary wodnej przez oziębienie i napełnia nim butle stalowe.

Przykład II. Mieszaninę azotu i wodoru z gazu wodnego, zawierającą jeszcze 20%

objętościowych CO_2 , zrasza się pod zwykłym ciśnieniem i przy zwykłej temperaturze wodnym roztworem lub zawiesiną, zawierającą 300 g 4-nitrorezorcyny oraz 155 g wodorotlenku sodowego w 1 litrze. Gaz uchodzący z płóczki zawiera mniej niż 1% kwasu węglowego. Odpływający z płóczki roztwór regeneruje się w myśl przykładu I i stosuje ponownie. Wydzielony CO_2 używa się do wyrobu lodu.

Przykład III. Mieszaninę gazową w myśl przykładu 1 zrasza się wodnym roztworem, zawierającym 300 g soli sodowej lub potasowej kwasu acetantranilowego, przyczem na 1 m³ gazu stosuje się około 15 litrów roztworu. Uchodzący z płóczki gaz zawiera mniej niż 1% CO_2 . Odpływający z płóczki roztwór regeneruje się w myśl przykładu I i ponownie używa.

Przykład IV. Gaz z węgla brunatnego z zawartością 21% CO_2 zrasza się w przeciwnym kierunku roztworem, zawierającym 30% soli sodowej alaniny i 8% soli potasowej glikokolu, przyczem na 1 m³ gazu stosuje się 3 litry roztworu. Uchodzący z płóczki gaz zawiera jeszcze 6,8% CO_2 . Odpływający roztwór płócący nie zawierający żadnych wydzielin, wprowadza się do zbiornika regeneracyjnego i, wyzyskując ciepło już pozbawionego CO_2 roztworu, ogrzewa do wrzenia, przyczem większa część CO_2 uchodzi. Następnie wypędza się pozostały CO_2 przez wprowadzenie bezpośrednio pary. Regenerowany i ponownie ochłodzony roztwór stosuje się ponownie do wydzielania CO_2 .

Przykład V. Otrzymany przez krakowanie gaz, zawierający węglowodory, który katalitycznie przemieniono parą wodną na mieszaninę gazową, zawierającą około 20% CO_2 , zrasza się w temperaturze około 65° w dwóch szeregowo włączonych płóczkach wodnym roztworem, zawierającym 20% soli sodowej alaniny, 5% amino dwupropionianu sodowego, 5% soli sodowej glikokolu i 5% iminodwuoctanu sodu. W drugiej

płócznie daje się na 1 m³ gazu 5 litrów roztworu, podczas gdy roztwór z drugiej płóczki przepływa do płóczki pierwszej i tu przepompowuje się kilkakrotnie tak, iż na 1 m³ gazu stosuje się około 28 litrów roztworu. Z tej płóczki odbiera się tyle roztworu płóczącego, ile go się wprowadza do płóczki drugiej, i ogrzewa w naczyniu regeneracyjnym do wrzenia, przyczem pochłonięty CO₂ ulatnia się praktycznie całkowicie.

Regenerowany roztwór stosuje się ponownie. Gaz uchodzący z płóczki zawiera mniej niż 0,5% CO₂.

Przykład VI. Gazy uchodzące z wysokiego pieca o zawartości 12% objętościowych CO₂, zrasza się po odpyleniu w temperaturze 60°C wodnym roztworem, zawierającym 10% soli sodowej glikokolu i 20% soli sodowej alaniny, przyczem na 1 m³ gazu stosuje się około 10 litrów roztworu. Gaz uchodzący z płóczki zawiera mniej niż 0,1% CO₂. Roztwór płóczący nasycony CO₂ spływa z wieży wypełnionej pierścieniami Raschiga, a w przeciwnym kierunku wprowadza inną część odpylonego gorącego gazu, przez co wypędza się z roztworu CO₂. Ochłodzony do 60° roztwór stosuje się ponownie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wydzielania dwutlenku węgla z gazów praktycznie wolnych od siarki przez wypłukiwanie roztworami i wypędzanie go z tych ostatnich przez ogrzewanie, znamieny tem, że stosuje się roztwory zawierające kwaśne organiczne związki zmieszane albo związane z zasadowo działającymi połączeniami potasowców lub wapniowców, przyczem roztwory te przepuszcza się przez aparaty absorbcyjne lub regeneracyjne w obiegu kołowym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że roztwory zawierają kwaśne organiczne związki, zmieszane albo związane

z zasadowo działającymi połączeniami potasowców lub wapniowców, prawie w stosunkach równoważnikowych.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tem, że roztwory zawierają mieszaniny słabych organicznych kwasów, zwłaszcza o różnym stopniu kwasowości, zmieszane albo związane z zasadowo działającymi związkami potasowców lub wapniowców albo mieszaninami tychże.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tem, że roztwory zawierają aminokwasy zmieszane albo związane z zasadowo działającymi połączeniami potasowców lub wapniowców.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że roztwory zawierają mieszaniny różnych aminokwasów albo aminokwasów z iminokwasami, fenolami, aminosulfokwasami lub ich pochodniami związane albo zmieszane z zasadowo działającymi połączeniami potasowców lub wapniowców.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że roztwory zawierają słabe organiczne kwasy związane albo zmieszane z wodorotlenkami, tlenkami lub węglanami potasowców.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że wypłukiwanie przeprowadza się przy podwyższonej temperaturze, najlepiej nie przekraczającej 90°C.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że gazy zawierające dwutlenek węgla traktuje się w jednej lub kilku szeregowo włączonych płóczkach roztworami płóczącymi, przyczem w jednej płócznie lub we wszystkich płóczkach przepompowuje się roztwór płóczący kilkakrotnie.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tem, że roztwory ogrzewa się do wrzenia w wymienniaczu ciepła albo pośrednio parą lub przy pomocy obu tych sposobów i następnie traktuje bezpośrednio parą.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, znamieny tem, że jako materiał do aparatury

stosuje się ołów, ołów twardy, stal chromo-
niklową lub glin.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10, zna-
mienny tem, że stosuje się roztwory płó-
czące, zawierające drobne ilości połączeń
siarki, jak siarkowodór lub związki zawie-
rające albo wydzielające siarkowodór.

12. Sposób według zastrz. 1 — 11, zna-

mienny tem, że stosuje się roztwory płóczą-
ce praktycznie wolne od chloru.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

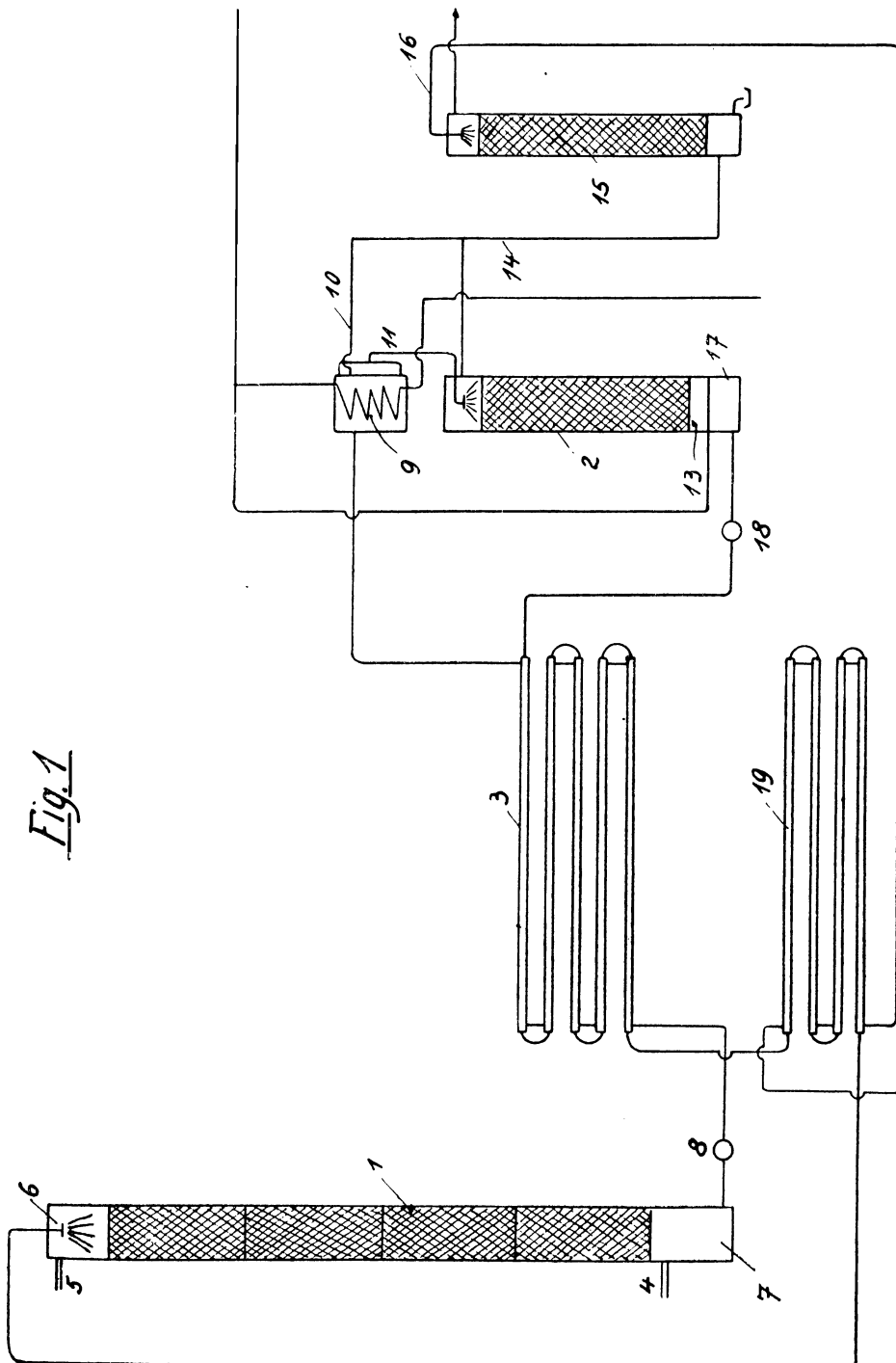


Fig. 1

Fig. 2

