

URZĄD PATENTOWY

G 07c 7/16



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22997.

Kl. 12 o, 19/01.

The Distillers Company Limited
(Edinburgh, Wielka Brytania),
Walter Philip Joshua
(Cheam, Surrey, Wielka Brytania)
i Herbert Muggleton Stanley
(Tadworth, Surrey, Wielka Brytania).

Sposób pochłaniania olefinów z mieszanin gazowych.

Zgłoszono 17 stycznia 1935 r.

Udzielono 23 marca 1936 r.

Pierwszeństwo: 26 stycznia 1934 r. (Wielka Brytania)

Wynalazek niniejszy dotyczy pochłaniania gazów olefinowych, zwłaszcza etylenu, z mieszanin gazowych, a specjalnie oddzielania olefinów od nasyconych gazów węglowodorowych i innych gazów przez wymywanie wodnemi roztworami soli miedziawych, wykazującymi selektywną zdolność rozpuszczania olefinów.

Ponieważ sole miedziawe, praktycznie biorąc, są w wodzie nierozpuszczalne, więc stosowano zwykle chlorek miedziawy albo w stężonym wodnym roztworze kwasu solnego, albo w roztworze amonjakalnym. Stosowania roztworów kwaśnych na wielką skalę w praktyce należy unikać, nato-

miast roztwory amonjakalne wykazują tę wadę, iż podczas regeneracji rozpuszczonych olefinów przez ogrzewanie roztworu traci się amonjak wskutek jego lotności. W ten sposób odzyskiwanie amonjaku oraz odtwarzanie w roztworze chłonnym niezbędnego stężenia amonjaku wymaga specjalnego procesu i aparatu.

Wykryto, że wodne roztwory soli miedziawych takich, jak chlorek miedziawy i mrówczan miedziawy, wykazujące bardzo dużą zdolność rozpuszczania etylenu oraz jego wyższych homologów, można wytwarzać, stosując zamiast amonjaku jedną lub większą liczbę zasad z grupy hydroksy-al-

kyloamin takich, jak jedno-etanolo-amina, dwuetanolo-amina, propanolo-aminy i butanolo-aminy. Oprócz wody i zasady w roztworze pożądana jest obecność pewnej ilości soli zasady, sięgająca 1 cząsteczki soli na atom miedzi jednowartościowej; odpowiedniami są takie sole, jak chlorowodorki albo mrówczany hydroksy-alkyloamin.

Korzyść ze stosowania powyższych zasad do wytwarzania jednorodnych roztworów soli miedziawych, przeznaczonych do absorpcji olefinów, polega na tem, że dzięki stosunkowo nielotnemu charakterowi użytej zasady albo zasad, podczas regeneracji olefinów przez ogrzewanie roztworu nie traci się prawie zupełnie lub traci się zaledwie bardzo niewiele materiału zasadowego. Roztwory soli miedziawych w rozwodnionych hydroksy-alkylo-aminach, zawierające pewną ilość soli hydroksy-alkylo-amin, są trwałe w nieobecności powietrza lub tlenu i mogą być stosowane wielokrotnie do pochłaniania olefinów bez znacznego zużycia.

Przy wykonywaniu wynalazku mieszaninę gazową, zawierającą żadaną olefinę, w celu usunięcia śladów acetyleny, traktuje się w znany sposób przed poddaniem tej mieszaniny głównemu procesowi pochłaniania. Pochłanianie można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym lub większem

od atmosferycznego, w sposób przerywany albo ciągły na zasadzie przeciwprądu, lecz najlepiej — pod ciśnieniem w wieży przeciwprądowej. Zaleca się również pracować w niskiej temperaturze. Ponieważ pochłanianie olefinów w roztworach miedziawych jest procesem egzotermicznym, więc zaleca się, zwłaszcza w przypadku obróbki mieszanin gazowych, bogatych w olefiny, stosować chłodzenie od wewnątrz lub od zewnątrz ciał, reagujących w wieży lub innym aparacie absorbcyjnym.

Po pochłonięciu olefiny można odzyskiwać w jakikolwiek znany sposób, np. ogrzewając roztwór lub zmniejszając ciśnienie, albo też stosując oba te zabiegi.

Odpowiedni roztwór soli miedziawej hydroksy-alkylo-aminy (oznaczony w dalszym ciągu opisu, jako roztwór A) można wytworzyć, rozpuszczając 100 g chloru miedziawego w mieszaninie 300 g wody, 75 cm³ kwasu solnego o gęstości 1,16 oraz 200 g jedno-etanolo-aminy.

Poniżej podano tabelę rozpuszczalności rozmaitych gazów w wyżej wspomnianym roztworze A pod różnemi ciśnieniami, przyczem ilości, pochłaniane tym rozpuszczalnikiem w temperaturze 20°C, wyrażono w litrach gazu, mierzonego w normalnej temperaturze i pod normalnem ciśnieniem, na 1 kg rozpuszczalnika.

gaz	rozpuszczalność pod ciśnieniem absolutnem			
	1 atm	5 atm	10 atm	20 atm
etylen	8,4	15,8	21,2	24,2
propylen	1,1	4,3	6,1	—
butyleny	1,0	—	—	—
1:3-butadien	11	—	—	—
wodór	—	—	0,08	0,17

Można stosować również inne roztwory soli miedziowych hydrokso-alkylo-amin, przyczem rozpuszczalność etylenu i propylenu w takich rozpuszczalnikach jest tego samego szeregu, jak podano powyżej. Tak więc, rozpuszczalność etylenu pod ciśnieniem 11 atm absolutnych w roztworze 100 g chlorku miedziawego, rozpuszczonego w mieszaninie 300 g wody, 75 cm³ stężonego kwasu solnego (o gęstości 1,16) i 250 g jedno-propanolo-aminy, wynosi 21,6 litra (mierzone w normalnej temperaturze i pod normalnem ciśnieniem) na 1 kg rozpuszczalnika w temperaturze 20°C.

Jak można było oczekiwać, rozpuszczalność wszystkich gazów olefinowych w tych roztworach miedziowych gwałtownie się zmniejsza ze wzrostem temperatury.

Poniżej podano trzy przykłady wykonania wynalazku w poszczególnych przypadkach.

Przykład I. Pochłanianie przerywane. 49,3 litra (mierzone w normalnej temperaturze i pod normalnem ciśnieniem) mieszaniny gazowej o składzie: C_3H_6 — 17,6%; C_2H_4 — 35,7%; H_2 — 14,1%; C_2H_6 — 3,0%; CH_4 — 29,1%; N_2 — 0,5% sprężono do około 22 atm i zetknięto w odpowiednio wysokoprężnem naczyniu z 1,92 kg roztworu A, opisanego powyżej. Naczynie poruszano starannie w temperaturze 20°C, przyczem ciśnienie w niem zmniejszyło się do 11,9 atm. Objętość gazu nierozpuszczonego wynosiła 27,1 litra, a skład jego był następujący: C_3H_6 — 17,5%; C_2H_4 — 14,1%; H_2 — 18,8%; CH_4 — 45,6% oraz C_2H_6 — 4,0%. Objętość gazu, odzyskanego z cieczy płócnej, po rozprężeniu do ciśnienia atmosferycznego i ogrzaniu do 60°C wynosiła 22,2 litra (w normalnej temperaturze i pod normalnem ciśnieniem); gaz ten miał skład następujący: C_3H_6 — 17,8%, C_2H_4 —

80,8%, CH_4 — 1,0%, a reszta, złożona z etanu i wodoru, stanowiła 0,4%.

Przykład II. Pochłanianie przerywane. 64,6 litra gazu (mierzonego w normalnej temperaturze i pod normalnem ciśnieniem) o takim samym składzie, jak w przykładzie I, pod ciśnieniem około 31 atm potraktowano w sposób przerywany 2,20 kg roztworu A w temperaturze około 20°C. Ciśnienie końcowe wynosiło 19,4 atm. Objętości oraz skład objętościowy nierozpuszczonego gazu i gazu pochłoniętego po odzyskaniu go z cieczy płócnej były następujące:

	Gaz nierozpuszczony	gaz rozpuszczony
Objętość w litrach	40,2	24,4
Skład w % objętościowych	C_3H_6	16,3
	C_2H_4	9,6
	CH_4	48,0
	C_2H_6	4,0
	H_2	22,2
		0,9

Przykład III. Proces przeciwprowodowy w wieży płócnej. Surowy gaz z destylacji rozkładowej sprężono do 30 atm, a składniki, skroplone przez oziębienie do 20°C, oddzielono, a następnie usunięto małe ilości acetyleny przez odpowiedni proces przemylwania. Pozostała mieszanina gazowa zawierała w okrągłych liczbach: C_3H_6 — 20%; C_2H_4 — 35%; C_4H_8 — 4%; 1:3 — butadienu 1%; H_2 — 12%; CH_4 — 23%; C_2H_6 — 4%, a resztę tlenku węgla i azotu (1%). Mieszaninę tę płótkano w odpowiednio wypełnionej kolumnie pod ciśnieniem 30 atm w przeciwprowodzie ze strumieniem roztworu A, stosując 40 kg roztworu chłonnego na każdy metr sześcienny przemylwanego gazu. Wieżę chłodzono w odpowiedni sposób, aby rozproszyć ciepło rozpuszczania, utrzymując

średnią temperaturę 20°C. Gazy, odzyskane z cieczy płócnej przez obniżenie ciśnienia do atmosferycznego i ogrzanie do 60°C, miały w przybliżeniu następujący skład: CO — 1%, C_3H_6 — 26%, C_2H_4 — 65%, C_4H_8 — 4%, 1:3-butadienu — 2%, a pozostałość 2% stanowiły: wodór, metan i etan. Z każdych 100 litrów surowego gazu po przemyciu otrzymywano około 50 litrów opisanego gazu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób pochłaniania olefinów z mieszanin gazowych, znamieny tem, że do pochłaniania używa się roztworu soli miedziawej w rozwodnionej hydroksyalkylo-aminie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że pochłoniętą olefinę odzyskuje się, ogrzewając rozpuszczalnik lub zmniejszając ciśnienie, albo stosując oba te zabiegi.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosuje się roztwór chłonny, który oprócz soli miedziawej, wody i hydroksyalkylo-aminy zawiera pewną ilość rozpuszczalnej w wodzie soli hydroksy-

alkylo-aminy, dochodzącą w przybliżeniu do jednej cząsteczki, licząc na atom miedzi jednowartościowej.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3 w zastosowaniu do gazu, zawierającego acetylen, znamieny tem, że przed właściwym pochłanianiem olefinów usuwa się z niego acetylen w znany sposób.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że jest prowadzony z zastosowaniem zasady przeciwprądu.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że stosuje się odpowiednie ochładzanie, w celu zapobiegania znacniejszemu wzrostowi temperatury, powodowanemu egzotermicznym charakterem reakcji pochłaniania.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że przeprowadza się go pod ciśnieniem większym od atmosferycznego.

The Distillers
Company Limited.
Walter Philip Joshua.
Herbert Muggleton Stanley.
Zastępca: M. Skrzykowski,
rzecznik patentowy.