

20 grudnia 1928 r.

URZĄD PATENTOWY

B01d 53/14
BIEŁA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9292.

Kl. 12 e 3.

Hermann Blau
(Monachjum, Niemcy).

Sposób i urządzenie do rozdzielania mieszanin gazowych albo mieszanin gazu z parą.

Zgłoszono 15 września 1927 r.

Udzielono 31 sierpnia 1928 r.

Pierwszeństwo: 5 października 1926 r. (Niemcy).

Przy traktowaniu mieszaniny gazowej ilością cieczy, niewystarczającą do jej całkowitego rozpuszczenia, składniki łatwiej rozpuszczalne przechodzą do cieczy, przy czem ich zawartość procentowa w roztworze jest wyższa, niż w pierwotnej mieszaninie gazowej. Obierając stosunek mieszaniny gazowej do rozpuszczalnika jako $1 : c_1$, przyczem c_1 oznacza współczynnik absorpcji łatwiej rozpuszczalnego składnika z pośród dwóch składników, zawartych w mieszaninie gazowej, i prowadząc mieszaninę przy niezmiennym powyższym stosunku przez kolumnę od dołu ku górze

poprzez spływający zgóry nadół rozpuszczalnik, otrzymuje się wynik następujący: pierwszy, łatwiej rozpuszczalny składnik mieszaniny zostanie pochłonięty całkowicie przez rozpuszczalnik, trudniej rozpuszczalny składnik rozpuści się w ilości odpowiednio mniejszej, zaś pozostała jego część uchodzi jako gaz czysty.

Rachunkowo proces powyższy, np. przy rozdzielaniu mieszaniny, zawierającej 15% objętości dwutlenku węgla i 85% objętości azotu przy użyciu wody, jako cieczy pochłaniającej w temperaturze około 20°C, przedstawia się jak następuje:

Składniki mieszaniny gazowej	Ciśnienie cząstkowe składników	Spółczynnik absorpcji	objętość absolutna	objętość %
CO ₂	0,15	0,88 =	0,1320	90,66
N ₂	0,85	0,016 =	0,0136	9,34
	1,00	W roztworze :	0,1456	100,00
		Nierozpuszczonego:	0,7344 N ₂	

Stosunek ilości wody do ilości mieszaniny gazowej, przeznaczonej do rozdzielania:

1 : 0,8800

Jak więc wykazuje przykład powyższy, można w ten sposób z mieszaniny, zawierającej 15% objętości CO₂ i 85% objętości N₂, oddzielić większą część tego ostatniego w stanie czystym, a procentowość CO₂, wynoszącą w mieszaninie pierwotnej 15% objętości, podnieść do 90% objętości. Po ponownym odpędzeniu tego wysokoprocentowego CO₂, prowadząc proces tak samo w dalszym ciągu według propozycji Mallet'a, to znaczy, prowadząc otrzymaną mieszaninę gazów ponownie w ten sam sposób przez odpowiednio mniejszą ilość rozpuszczalnika, zgodnie z wyliczeniami, otrzymałoby się wreszcie stosunek obu gazów w roztworze, przy którym ilość CO₂ wynosiłaby przeszło 99% objętości, zaś N₂ byłby praktycznie wydzielony całkowicie. Niedostateczność wyników, towarzysząca wszystkim znanym podobnym procesom, powodowałaby, oczywiście, konieczność odpowiednio częstego powtarzania procesu dla osiągnięcia tak dokładnego rozdzielania obu gazów. Skutkiem tego sam przebieg rozdzielania, jak również niezbędne aparaty, stałyby się zbyt skomplikowane, z czego wynika, że rozdzielanie mieszanin gazowych zapomocą cieczy pochłaniającej w praktyce zostaje dokonane tylko w takich przypadkach, w których składniki, wchodzące w skład mieszaniny przeznaczonej do rozdzielania, znacznie różnią się rozpuszczalnością tak, że już po jednokrotnym przepłókanu ga-

zów zapomocą cieczy pochłaniającej osiąga się wynik zadawalający, jak przy mieszaninach gazów, tworzących wodziany z gazami stałymi.

Jak wynika jednakże z praw fizycznych, dotyczących zjawisk absorpcji, przy częściowym przejściu mieszaniny gazowej o różnych współczynnikach pochłaniania do roztworu zawartość składnika o większej rozpuszczalności będzie większa, niż w pierwotnej mieszaninie gazowej, tak samo też przy odpędzaniu rozpuszczonej mieszaniny z roztworu uchodzący gaz będzie uboższy w składnik łatwiej rozpuszczalny, niż mieszanina jeszcze się znajdująca w roztworze i ostatecznie przy stopniowym odpędzaniu rozpuszczonych składników dochodzi się do punktu, w którym w roztworze pozostaje już jedynie składnik łatwiej rozpuszczalny.

Zmiany składu procentowego mieszaniny, występujące przy absorpcji i odpędzaniu rozpuszczonej mieszaniny gazów, wykazują zasadniczą zgodność ze zmianami składu mieszaniny gazów albo gazu z parą przy skraplaniu i ponownym wyparowywaniu skroplin. W celach wynalazku użytkowano tu wynikającą z powyższych rozważań wskazówkę, mianowicie, że całkowite rozdzielanie mieszaniny gazów albo mieszaniny gazu z parą uda się osiągnąć również bez kilkakrotnego powtarzania przeprowadzania do roztworu i odpędzania rozpuszczonych gazów, jedynie po-

stępując dalej z rozpuszczonemi w cieczy gazami zupełnie tak samo, jak przy rektyfikacji takiej mieszaniny w stanie ciekłym względnie skroplonym. Przytem, jak wiadomo, kilkakrotne powtarzanie cząstkowej kondensacji i destylacji, niezbędne do całkowitego rozdzielania mieszaniny, zostaje połączone w jeden łączny proces ciągły przy użyciu tak zwanej kolumny rektyfikacyjnej. Zgodnie z tem przy rozdzielaniu mieszaniny gazowej albo mieszaniny gazu z parą, przez przeprowadzenie jej w stan ciekły w roztworze, najprzód zagęszcza się tę mieszaninę pod wysokim ciśnieniem i chłodzi wodą. Następnie wprowadza się ją przez przewód 1 (fig. 1) do dolnej części kolumny absorbcyjnej A, gdzie się mieszanina wznosi ku górze poprzez spływającą z góry w odpowiedniej ilości ciecz absorbcyjną i oddaje jej składnik łatwiej rozpuszczalny, np. dwutlenek węgla, jak w wyżej podanym przykładzie, w całości przy stężeniu, odpowiadającem stanowi zagęszczenia mieszaniny gazowej. Azot, przeznaczony do oddzielenia od CO_2 , przechodzi do cieczy w mniejszej ilości odpowiednio do swej mniejszej rozpuszczalności, natomiast pozostały nierozpuszczony azot wydziela się ponad cieczą i zostaje odprowadzony przez przewód 2. Ciepło ujawniające się podczas absorpcji odprowadza się zapomocą strumienia środka oziębiającego (wody), przepływającego przez płaszcz kolumny absorbcyjnej.

Z dolnej części kolumny absorbcyjnej A ciecz absorbcyjna, nasycona dwutlenkiem węgla i niewielką ilością azotu, przechodzi do dolnego przedłużenia B kolumny i tutaj po drodze ku dołowi ogrzewa się do temperatury, przy której pod wpływem połączonego z tem działania rektyfikacyjnego rozpuszczony azot zostaje znowu całkowicie odpędzony tak, iż w cieczy pozostaje jedynie dwutlenek węgla. Oczywiście z azotem uchodzi również pewna część dwutlenku węgla, która jednakże na

drodze gazów ku górze zostaje ponownie zaabsorbowana przez leżące wyżej chłodniejsze warstwy cieczy tak, iż ostatecznie odpędzony azot czysty zbiera się ponad cieczą w kolumnie A razem z częścią azotu, która się wogóle w cieczy uprzednio rozpuszczała; azot ten odprowadza się przez przewód 2.

Z dolnej części B ciecz absorbcyjna z rozpuszczonym w niej czystym dwutlenkiem węgla przechodzi przez przewód 3 do wymiennicza ciepła W, a stąd przez przewód 4 wchodzi z góry do ulatniacza C i po drodze ku dołowi ogrzewa się stopniowo do temperatury wrzenia tak, iż zawarty w niej dwutlenek węgla zostaje odpędzony całkowicie. Oczywiście, dwutlenek węgla, wznoszący się z dolnej części ulatniacza, porywa ze sobą znaczne ilości pary cieczy absorbcyjnej, która jednakże w wyżej położonych, zimniejszych warstwach cieczy w większej części ulega ponownemu skropleniu, przyczem wydzielane ciepło oddaje chłodniejszej cieczy. Skutkiem tego ta ostatnia w drodze do dolnej części ulatniacza nagrzewa się do tego stopnia, że główna ilość rozpuszczonego w niej dwutlenku węgla zdąży się ulotnić, zanim ciecz opadnie do dolnej części ulatniacza.

Odpędzony dwutlenek węgla odprowadza się przez przewód 5, zaś gorącą ciecz absorbcyjną — przez przewód 6 — najprzód do wymiennicza ciepła w, a stąd — przez przewód 7 do chłodnicy wodnej D i przez przewód 8 do pompy E, skąd ciecz przewodem 9 wprowadza się ponownie do górnej części pochłaniacza A w celu prowadzenia w dalszym ciągu opisanego już procesu kołowego.

Jak przy mieszaninach cieczy, tak samo i przy mieszaninach gazowych może się w praktyce zdarzyć potrzeba rozdzielania ich na więcej, niż dwa składniki, względnie grupy składników (frakcje), przyczem stosuje się jeden za drugim

kilka ulatniaczy *C*, *D* i t. d. (fig. 2), w których odbywa się odpędzanie rozpuszczonych w cieczy poszczególnych składników, względnie grup składników, stopniowo w odpowiednich granicach temperatury poszczególnymi frakcjami, względnie grupami składników.

Właśnie przy rektyfikacji mieszanin gazowych, zawierających węglowodory, zapomocą przeprowadzania ich w stan ciekły w roztworze, napotyka się na pewną trudność. Wogóle należy się starać o dobór cieczy absorbcyjnej, której temperatura wrzenia nie leżałaby zbyt wysoko przy ciśnieniu, pod którym odbywa się absorbcja, żeby temperaturę tę bez dalszych zabiegów można było łatwo osiągnąć środkami, które się ma do rozporządzenia (przegrzana para lub ogrzane wysokowrzące ciecze), z drugiej zaś strony ciecz absorbcyjna powinna wykazywać dużą zdolność rozpuszczania gazu względnie par, przeznaczonych do absorbcji. Jednakże ta zdolność rozpuszczania jest wogóle tem większa, im niższa jest temperatura wrzenia cieczy. Z obu powyższych powodów dla absorbcji mieszanin gazowych, zawierających węglowodory, zaleca się stosowanie takich cieczy organicznych, których temperatura wrzenia leży poniżej 100°C lub nieznacznie tę temperaturę przekracza. Jednakże w gazach, zawierających węglowodory, znajdują się również, jakkolwiek nawet w niewielkich ilościach, składniki wrzące w powyższych temperaturach, skutkiem czego przez destylację nie udaje się w żaden sposób oddzielić tych składników od cieczy absorbcyjnej.

Trudność ta w najprostszy sposób daje się usunąć przez zastosowanie jako cieczy absorbcyjnej węglowodorów benzynowych, zawartych już w mieszaninie gazowej, przeznaczonej do rozdzielania, przy czem w ciągu procesu odprowadza się sta-

le gromadzący się nadmiar tych węglowodorów.

Przy użyciu niskowrzących cieczy absorbcyjnych należy wziąć pod uwagę, że ich prężność pary w temperaturze, panującej w górnej części ulatniacza, jest tak znaczna, że nawet przy wyższych ciśnieniach, stosowanych przy absorbcji, wznoszące się gazy zawierają jeszcze znaczne ilości pary cieczy absorbcyjnej. Z tego powodu korzystnie jest na ulatniaczach ponad dopływem cieczy absorbcyjnej umieszczać jeszcze kolumnowe przedłużenia *C*, *D* i t. d., zaopatrzone od góry w płaszcz oziębiający albo we wbudowaną węzownicę chłodzącą tak, iż dzięki takiemu urządzeniu osiąga się całkowitą rektyfikację par.

Co się tyczy wyboru ciśnienia, pod którym ma się odbywać absorbcja, to oprócz możliwości osiągnięcia możliwie wysokiego stężenia roztworu należy się kierować jeszcze i innemi względami. A więc np. w przypadku oddzielania gazów łatwo dających się skroplić udaje się znacznie uprościć proces i aparaturę, prowadząc absorbcję rozpuszczonego, łatwo skraplającego się gazu pod ciśnieniem jego skraplania lub nieco wyższem (w temperaturze otoczenia), ponieważ wtedy rozdzielone gazy bez dalszego zwiększania ciśnienia pozostają skroplone i dają się wprowadzić do zbiorników transportowych, przy zastosowaniu zaś niższego ciśnienia podczas absorbcji, gazy te, po wyjściu z aparatu, trzeba by prowadzić do kompresora i sprężyć aż do otrzymania ciśnienia skraplania. W razie, jeżeli rozdzielone gazy użytkowuje się dalej, względnie przechowuje pod ciśnieniem mniejszem niż ciśnienie, panujące w ulatniaczu, to nadmiar ciśnienia użytkować można w znany sposób przez rozprężenie aż do ciśnienia atmosferycznego w silniku.

W przypadku oddzielania par cieczy palnych od gazów, zawierających tlen (po-

wietrze), byłoby niebezpiecznie zagęszczać je pod wysokim ciśnieniem w celu osiągnięcia wysokiego stężenia roztworu. W takich przypadkach pozostaje raczej możliwość zwiększenia stężenia w roztworze przez zastosowanie sztucznego chłodzenia, przy czym zgęszczanie (sprężanie) gazów należy posunąć tylko tak daleko, jak to jest konieczne do przezwyciężenia oporu cieczy w kolumnie A oraz pozostałych oporów. Ze względu na to, że rozpuszczalność gazów wzrasta bardzo szybko wraz z obniżeniem temperatury, opłaca się w tych przypadkach do sztucznego chłodzenia stosowanie ekonomicznego sposobu sprężania zimnej pary.

Jednocześnie zastosowanie podwyższonego ciśnienia i sztucznego oziębiania konieczne jest przy rozdzielaniu gazów stałych, które wogóle w temperaturze oziębiania wodą wykazują bardzo małą rozpuszczalność tak, iż nawet przy zastosowaniu wysokiego ciśnienia nie udaje się jeszcze osiągnąć pożądanego stężenia roztworu.

Przy zastosowaniu sztucznego chłodzenia prowadzi się środek oziębiający przez płaszczyznę oziębiającą pochłaniacza, a w razie potrzeby jeszcze i przez płaszczyznę ulatniacza. Jednocześnie gazy, przeznaczone do rozdzielania uprzednio jeszcze przed wejściem do pochłaniacza, ochładza się w wymienniku ciepła zapomocą zimnych gazów, uchodzących z aparatu tak, iż cały nakład zimna zostaje możliwie całkowicie wyzyskany.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozdzielania mieszanin gazowych albo mieszanin gazów i par, przeprowadzając je w stan ciekły w roztworze, znamieny tem, że roztwór gazów lub par i gazów, otrzymany w znany sposób w kolumnie absorbcyjnej (A), poddaje się jeszcze uprzedniej obróbce rektyfikacyj-

nej w drugiej kolumnie (B), urządzonej bezpośrednio pod kolumną (A) i swobodnie z nią połączonej, względnie w przedłużeniu (B) kolumny pod ciśnieniem pod jakim odbywa się absorbcja, przy czem ciecz po drodze do dolnego końca przedłużenia (B) kolumny nagrzewa się powoli do temperatury, w której wszystkie niepożądane w roztworze, trudniej rozpuszczalne składniki ulatniają się.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że odpędzanie pozostałych jeszcze w cieczy po rektyfikacji (w kolumnie B) łatwiej rozpuszczalnych składników mieszaniny gazowej lub gazowo-parowej, przeznaczonej do rozdzielania, odbywa się również w kolumnie, chłodzonej od góry i ogrzewanej od dołu (fig. 2).

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że w celu rozłożenia mieszaniny na więcej niż na dwa składniki względnie grupy składników, najprzód przeprowadza się w kolumnie wszystkie składniki oprócz najtrudniej rozpuszczalnych do roztworu, a składniki rozpuszczalne wprowadza się do niezbędnej ilości ustawionych kolejno po sobie ulatniaczy (C, D i t. d.) i stopniowo, odpowiednio do wysokości temperatury, odpędza się je zpowrotem z cieczy i zbiera osobno (fig. 2).

4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3 w zastosowaniu do mieszanin gazowych zawierających węglowodory, znamieny tem, że ciekłe węglowodory, otrzymane z przerabianych gazów, stosuje się częściowo jako ciecz absorbcyjną.

5. Sposób według zastrz. 1—4 w zastosowaniu do oddzielania z mieszanin gazowych gazów łatwo dających się skraplać, znamieny tem, że absorbcję prowadzi się pod ciśnieniem, odpowiadającym ciśnieniu skraplania danych gazów przy temperaturze otoczenia.

6. Urządzenie do wykonania sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że się składa z kolumny absorbcyjnej (A) oraz

przyłączonego do niej i połączonego z nią swobodnym przelotem przedłużenia (*B*).

7. Urządzenie do wykonania sposobu według zastrz. 1 — 4, składające się z dwóch kolumn (*A—B*) i jednego lub kilku ulatniaczy (*C*, *D* i t. d.), znamienne tem, że ulatniacze zaopatrzone są w przedłużenia kolumnowe (*C*₁, *D*₁ i t. d.), umieszczo-

ne ponad dopływem cieczy absorbcyjnej, i zaopatrzone w górnej części w płaszczyznę oziębiającą lub wbudowaną węzownicę chłodzącą.

H e r m a n n B l a u.
Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.

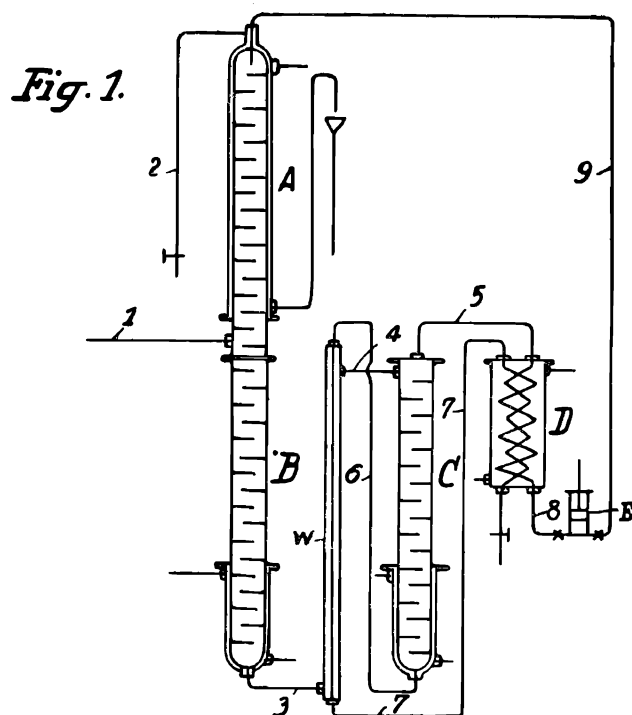


Fig. 2.

