

URZĄD PATENTOWY

F25j 3/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 10650.

Kl. 17 g 2.

„L’Air Liquide“ Société Anonyme pour l’Étude
et l’Exploitation des Procédés Georges Claude
(Paryż, Francja).

Sposób skraplania i rozdzielania mieszanin gazowych w niskiej temperaturze.

Zgłoszono 1 grudnia 1927 r.

Udzielono 14 czerwca 1929 r.

Pierwszeństwo: 4 grudnia 1926 r. dla zastrz. 1, 2, 5; 25 marca 1927 r. dla zastrz. 3, 4 (Francja).

Wynalazek dotyczy sposobu skraplania i rozdzielania w niskiej temperaturze mieszanin gazowych, np. przez cząstkowe skraplanie przemysłowych mieszanin gazowych, jak gazów z pieców koksowych, gazu świetlnego, w celu wytwarzania wodoru, jak również w celu wytwarzania tlenu i azotu ze skroplonego powietrza.

Przekonano się, że przy tego rodzaju skraplaniu w niskiej temperaturze należy koniecznie zapobiec obecności związków tlenków azotu w obrabianej mieszaninie, związki te bowiem gromadzą się w zimnych częściach przyrządu; w tych miejscach zbierają się również pewne węglowodory, np. acetylen, które same lub w połączeniu

z temi węglowodorami mogą dać związki niestające, które spowodowałyby wybuchy.

Przerabianą mieszaninę gazową uwalnia się praktycznie od całej zawartości związków tlenków azotu, np. poddając tę mieszaninę działaniu wysokiej temperatury, przy której te związki rozpadają się na tlen i azot.

Należy zaznaczyć, że przy użyciu gazu z pieców koksowych lub gazu świetlnego, związki tlenków azotu mogą pochodzić stąd, że kwas siarkowy, przeznaczony do usuwania z tych gazów amoniaku w pochłaniaczach, zawiera częstokroć tlenki azotu w postaci kwaśnego siarczanu nitrozyłu lub jemu podobnych. Tego rodzaju

kwasy wprowadzony do pochłaniaczy amoniaku znajduje się w cieczy, która go rozcieńcza, a to powoduje jego rozkład z wydzieleniem związków tlenków azotu; związki te wytwarzają się również przez działanie na siarczany nitrozyłu związkami odtleniającymi, np. siarkowodorem, zawartym w gazie pochodzącym z destylacji węgla. Utworzone w ten sposób związki porywane są przez gaz poza pochłaniacz, więc należy zapobiec przedostawaniu się ich do przyrządów cząstkowego skraplania przy wytwarzaniu wodoru.

Aby zapobiec obecności związków tlenków azotu należy usunąć azot z kwasu siarkowego użytego do odzyskiwania amoniaku; w tym celu przez kwas przepuszcza się odpowiedni gaz odtleniający. W koksowniach i gazowniach można w tym celu z korzyścią stosować część gazu surowego wydzielonego z węgla, który się potem skrapla, ponieważ zawiera on tlenki przeznaczone do usunięcia; można również stosować gazy odtleniające, zawierające siarkowodór, pochodzące z przekraplania wody amoniakalnej w koksowni albo pochodzące z roztworów amoniakalnych, użytych do chemicznego oczyszczania gazu przed jego skraplaniem.

Wydzielanie związków azotowych z kwasu siarkowego można wykonywać sposobem ciągłym zapomocą bełkotania i krążenia gazu odtleniającego w kwasie siarkowym doprowadzanym stale; odbywa się to w zbiorniku, znajdującym się pod ciśnieniem w stosunku do pochłaniacza amoniaku, dokąd następnie doprowadza się kwas bez związków azotowych. Jednakże w praktyce przekonano się, że się otrzymuje wyniki bardziej równomierne, a nade wszystko dające się łatwiej kontrolować, jeżeli zamiast sposobu poprzedniego stosować przerywany sposób pracy, wyjaśniony poniżej.

W tem urządzeniu stosuje się dwa zbiorniki z kwasem, jeden z nich służy do

wydzielania związków azotowych z kwasu, podczas gdy drugi zawiera kwas czysty, zasilający pochłaniacz amoniaku, następnie zaś dzieje się odwrotnie. Oba te zbiorniki A i B połączone są zapomocą odpowiednich przewodów zaopatrzonych w kurki, doprowadzające gaz odtleniający C. Kurki, doprowadzające gaz odtleniający ze sprężacza S, rozmieszczone są tak, żeby gaz dostawał się do zbiornika A, zawierającego kwas ze związkami azotu i nie przedostawał się do zbiornika B, który zasila w danej chwili przez kurek D pochłaniacz amoniaku.

Gaz odtleniający przepuszcza się przez zbiornik A dotąd, aż analiza wykaże zupełny brak tlenków azotu w kwasie. W tej chwili zbiornik B opróżnia się z zawartego w nim kwasu, zbiornik A łączy się przez otwarcie odpowiednich kurków z pochłaniaczem amoniaku, do którego spływa ze zbiornika A czysty kwas, podczas gdy gaz odtleniający wpuszcza się do zbiornika B, jak również i kwas przeznaczony do wydzielania związków azotu. Takie urządzenie do pracy nieciągłej jest wogóle wygodniejsze, ponieważ umożliwia dokładną kontrolę, tu niezbędną.

Należy zaznaczyć, że w kwasie z wydzielonymi związkami azotowymi zapomocą siarkowodoru, zawartym w gazie odtleniającym, strąca się siarkę i pewne zanieczyszczenia, jak arszenik, które można oddzielić przez odciedzanie i odsączanie; tak oczyszczony kwas daje siarczany amoniaku czystszy i bielszy od tegoż siarczanu, wyrabianego zwykle w koksowniach.

Przy usuwaniu tlenków azotu, gdy przerabiane gazy zawierają gazy odtleniające, mianowicie wodór, w większej ilości w stosunku do tlenków azotu, w rzeczywistości stwierdzono, że można osiągnąć praktycznie zupełne usunięcie tlenków azotu przez ich wzbogacenie wodorem w obecności metali i w temperaturach niższych od temperatur, przy których możnaby

wzbogacić wodorem te tlenki, gdyby się one znajdowały w dużej ilości w obrabianym gazie.

W obecności np. zredukowanej miedzi wystarcza w tym celu temperatura około 100°C w obecności zaś zredukowanego żelaza — około 125°C . Poza tem przekonano się, że w tych warunkach, zapomocą odpowiedniej temperatury, nie tylko można usunąć tlenki azotu zawarte w gazach, lecz następuje tu także wzbogacanie wodorem acetylenu, który mógłby również znajdować się w przerabianych gazach; chociaż wzbogacenie wodorem tlenków azotu zachodzi łatwiej od wzbogacania wodorem acetylenu, jeśli ciała te nie są zmieszane, stwierdzono jednak, że w mieszaninie obie te reakcje przebiegają równolegle ponad tym samym katalizatorem. Przy użyciu zredukowanego żelaza temperatura powinna dosięgać około 200°C , aby otrzymać całkowite wzbogacenie wodorem tlenków azotu i acetylenu.

Spostrzeżono, że w razie, gdy przerabiana mieszanina gazowa zawiera tlenek węgla i etylen, to ten ostatni praktycznie nie ulega wzbogaceniu wodorem. W tych warunkach można go odzyskiwać w przyrządach do skraplania i stosować później do wyrobu alkoholu.

Przykład. Gaz z pieców koksowych, oczyszczony zwykłym sposobem i sprężony albo niesprężony, przepuszcza się ponad miedzią, ogrzaną do temperatur niższych od 200°C i zależnie od stanu katalizatora stwierdzono, że gaz po tej przeróbce praktycznie nie zawiera już tlenków azotu ani acetylenu.

Inny sposób usuwania tlenków azotu polega na tem, że gaz wprowadza się w zetknięcie przy wysokiej temperaturze z roztworem siarczanu amonjaku, który w tych warunkach wydziela azot, przyczem wytwarza się kwas siarkowy.

Powyższy sposób wzbogacenia wodorem, usuwający jednocześnie tlenki azotu i ace-

tylen, jest szczególnie ważny, gdy idzie o całkowite albo częściowe usunięcie acetylenu z przerabianej mieszaniny gazowej tak, żeby w przyrządzie skraplającym zapobiec niedogodnościom, spowodowanym przez osadzanie się acetylenu stałego, któryby mógł się wydostawać skutkiem rozpuszczania się w płynach etylenowych, skraplanych w przyrządach do skraplania.

Unika się również niebezpieczeństwa wybuchu, spowodowanego obecnością acetylenu stałego albo też acetylenków metali, które mogą się wytworzyć w przyrządach albo także obecnością związków acetylenu z innymi związkami, jak np. tlenkami azotu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób skraplania i rozdzielania mieszanin gazowych w niskiej temperaturze, znamienny tem, że przed obróbką w niskiej temperaturze usuwa się praktycznie całą ilość związków tlenków azotu, zawartych w mieszaninie gazowej.

2. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do takiej mieszaniny gazowej, jak gazy z pieców koksowych lub gaz świetlny, znamienny tem, że gaz pozostawia swój amonjak w pochłaniaczach z kwasem siarkowym, przyczem stosuje się kwas siarkowy bez związków azotowych, które oddziela się, przeprowadzając przez ten kwas odpowiedni gaz odtleniający, pochodzący z destylacji węgla.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że tlenki azotu pod ciśnieniem atmosferycznem lub zwiększonym wzbogaca się wodorem w obecności katalizatora w niskiej temperaturze, przyczem temperaturę można tak dobrać, aby jednocześnie i acetylen zawarty w przerabianych mieszaninach gazowych mógł być wzbogacony wodorem.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny

ny tem, że tlenki azotu rozkłada się pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonem zapomocą gorących roztworów siarczanu amonjaku.

5. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 2, znamienne tem, że składa się z dwóch zbiorników z kwasem, z których jeden zawiera kwas siarkowy przeznaczony do wydzielania związków

azotu, podczas gdy drugi zawiera kwas czysty i zasila pochłaniacz amonjaku.

„L'Air Liquide”
Société Anonyme pour l'Étude
et l'Exploitation des Procédés
Georges Claude.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

