

URZĄD PATENTOWY



CO1c 1/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18235.

Kl. ~~12 k, 2.~~
12 k, 1/02

Nikodem Caro
(Berlin, Niemcy)
i Albert Rudolf Frank
(Berlin, Niemcy).

Sposób rozdzielania kwasu węglowego i amonjaku.

Zgłoszono 19 marca 1931 r.

Udzielono 31 marca 1933 r.

Pierwszeństwo: 23 maja 1930 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Znane sposoby usuwania kwasu węglowego z gazów, polegające na wymywaniu go roztworami mleka wapiennego, sody żrącej lub tym podobnymi, nie są ekonomiczne. W procesach, w których amonjak zostaje otrzymywany lub zużywany, próbowano go stosować do oddzielania kwasu węglowego. Ten ostatni sposób posiada techniczne znaczenie tylko wówczas, skoro otrzymywane przy tem roztwory, zawierające amonjak i kwas węglowy, mogą znaleźć bezpośrednie zastosowanie, np. do otrzymywania siarczanu amonowego z gipsu.

Według wynalazku kwas węglowy oddziela się od amonjaku, względnie z gazów usuwa się kwas węglowy zapomocą amonjaku, w ten sposób, że kwas węglowy wiązany w ciśnieniowej płócznie zapomocą amonjaku otrzymuje się najkorzystniej w sposób ciągły w postaci stałej soli amonowej, np. dwuwęglanu amonowego.

W drugiej fazie procesu stałe sole kwasu węglowego i amonjaku gazuje się celem oddzielenia kwasu węglowego i zrasza w przeciwnym kierunku wodą pod bardzo zmniejszonym ciśnieniem, przyczem 80 — 98% kwasu węglowego oddziela się od amonja-

ku. Otrzymane w ten sposób roztwory amonjaku zawierają 100% doprowadzanego amonjaku i 2—20% użytego kwasu węglowego. Celem otrzymania całkowicie wolnego od kwasu węglowego amonjaku, roztwory ponownie się gazuje i otrzymaną mieszaninę gazów doprowadza się ponownie do gazów, które mają być oczyszczone, oraz poddaje działaniu płóczki ciśnieniowej, przez co część amonjaku i kwasu węglowego stale krąży w procesie (patrz wykres fig. 2).

Absorbcję pod ciśnieniem przeprowadza się korzystnie w paru, np. dwóch fazach, celem, po pierwsze, otrzymywania kwasu węglowego w płóczce ciśnieniowej w szczególności korzystnej do dalszego procesu rozdzielania postaci, np. jako dwuwęglan, a po drugie celem ilościowej absorbcji kwasu węglowego w owej płóczce, dzięki czemu amonjak za płóczką nie zawiera już zupełnie kwasu węglowego i może być otrzymywany jako amonjak płynny lub wodny.

W pierwszej fazie procesu mieszaninę gazów przemywa się pod ciśnieniem roztworem, zawierającym amonjak i kwas węglowy dotąd, aż roztwór przestanie ilościowo absorbować kwas węglowy, względnie, aż gazy, uchodzące z pierwszej fazy będą zawierać, np. 1 — 2% kwasu węglowego. Celem zapobieżenia wydzielaniu się stałej soli amonowej podczas tej fazy temperaturę cieczy płóczkowej utrzymuje się pomiędzy 45 — 60°C. W fazie płókania stosuje się takie ciśnienie gazu, by ciśnienie cząstkowe amonjaku wynosiło co najmniej 1 atmosferę absolutną, jednak nie przekraczało 10 atmosfer absolutnych. W ten sposób otrzymane ługi płóczkowe wydzielają po ochłodzeniu stały dwuwęglan amonowy, łatwo oddzielający się od ługów macierzystych. Ług macierzysty, po dodaniu silnie amonjakalnych ługów z drugiej fazy płókania, używa się ponownie do absorbcji w pierwszej fazie.

Po przejściu pierwszej fazy płókania

gazy przechodzą przez drugą płóczkę, w której krąży odpowiadająca ciśnieniu amonjaku w gazie woda amonjakalna o zawartości 250—600 gr. N/1. Silnie amonjakalny roztwór wymywa resztkę niezabsorbowanego w pierwszej fazie kwasu węglowego i wiąże go jako rozpuszczony karbaminjan amonowy. Temperatura ługu może wynosić w przybliżeniu 8 — 22°C, zależnie od temperatury wody chłodzącej, ponieważ nie zachodzi tu obawa wydzielania się stałych soli amonowych.

Nadmiernemu nasyceniu kwasem węglowym ługów drugiej fazy zapobiega się w ten sposób, że ich część — jak to opisano powyżej — dodaje się do ługów macierzystych pierwszej fazy. Odpowiednio do tej oddawanej ilości, do pierwszej fazy użykuje się część kwasu węglowego z drugiej fazy. Stężenie kwasu węglowego w ługu drugiej fazy zmniejsza się przez dodanie odpowiedniej ilości wody. Wodę dodaje się w miarę wydzielania w pierwszej fazie dwuwęglanu amonowego, gdyż przez wydzielenie dwuwęglanu z ługów usuwa się na jeden mol amonjaku, względnie kwasu węglowego, ściśle jeden mol wody. Dzięki temu w opisanym sposobie ług nie zostaje ani zbyt nasycony, ani rozcieńczony wodą.

Gazy uchodzące z drugiej fazy są wolne od kwasu węglowego i zawierają amonjak w ilości, odpowiadającej jego ciśnieniu cząstkowemu w ługu drugiej fazy. Amonjak całkowicie wolny od kwasu węglowego można znanymi metodami oddzielić w stanie płynnym lub wodnym od pozostałych gazów.

Stały dwuwęglan przerabia się według wynalazku w ten sposób, że go się paruje, a gazy zrasza w przeciwnym kierunku pod bardzo zmniejszonym ciśnieniem. Przy płókanii pod zmniejszonym ciśnieniem takiego lub podobnego gazu, zawierającego na jedną objętość amonjaku około jednej objętości kwasu węglowego, absorbuje się prócz

całkowitej ilości amonjaku zaledwie 2 — 20% kwasu węglowego, podczas gdy 80 — 98% kwasu węglowego przechodzi przez płóczkę, nie zawierając amonjaku. Temperaturę przy tej operacji utrzymuje się odpowiednio niską (około 10 — 25°C). Stosunek ilości amonjaku do kwasu węglowego, wynoszący w dwuwęglanie jedną część amonjaku na jedną część kwasu węglowego, zmniejsza się w roztworze otrzymywanym przy absorbcji zgazowanego dwuwęglanu zapomocą wody pod bardzo zmniejszonym ciśnieniem i wynosi jedną część amonjaku na 0,2 — 0,02 części kwasu węglowego. Zjawisko rozdzielania, jak wynika z obserwacji, polega na tem, że pod bardzo zmniejszonym ciśnieniem powtórne łączenie rozszczepionego dwuwęglanu (amonjak, kwas węglowy, para wodna), nie następuje wcale lub zachodzi bardzo wolno, przyczem, skutkiem małej szybkości rozpuszczania kwasu węglowego w stosunku do amonjaku, rozdzielenie obu gazów staje się zupełnie możliwe.

Roztwór zawierający już bardzo niewiele kwasu węglowego przerabia się na wolny od kwasu węglowego amonjak w ten sposób, że z tych roztworów w znany sposób odpędza się kwas węglowy i amonjak, a mieszaninę gazów, zawierającą bardzo mało kwasu węglowego, dodaje się do świeżych gazów i ponownie doprowadza się do ciśnieniowej płóczki kwasu węglowego, przyczem zatrzymuje się tylko tyle amonjaku, ile go potrzeba do otrzymania z pozostałego kwasu węglowego dwuwęglanu amonowego. Nadmiar amonjaku wolny od kwasu węglowego znajduje się w przemytych gazach i za płóczką ciśnieniową zostaje zregenerowany, jako wolna od kwasu węglowego woda amonjakalna, podczas gdy kwas węglowy krąży znów w opisanym procesie kołowym jako dwuwęglan.

Na fig. 1 rysunku przedstawiono przykład urządzenia do wykonywania sposobu. Gaz płynie rurą 10 do sprężarki 1, skąd

dostaje się rurą 12 do ciśnieniowej płóczki 2 do kwasu węglowego, składającej się z dwóch ustawionych jedna za drugą płóczek *a* i *b*. Gaz z płóczek wolny od kwasu węglowego płynie rurą 13 do absorbera 3 amonjaku, z którego nadmiar amonjaku usuwa się przewodem 14 jako czystą wodę amonjakalną. Amonjak można oczywiście oddzielać zapomocą chłodzenia jako amonjak płynny lub też zużywać bezpośrednio w innej postaci. Pozostały gaz uchodzący rurą 14 jest całkowicie wolny od kwasu węglowego i amonjaku.

Ługi z płóczek 2 przepływają rurą 28 do krystalizatora 4, w którym przez ochłodzenie wydziela się stała sól. Na filtrze 16 oddziela się ług od kryształów soli. Ług przepływa rurą 18 do zbiornika 19, do którego również doprowadza się rurą 29 ług z płóczki 2*b*; zmieszane ługi prowadzi się rurą 20, pompą 21 i rurą 22 napowrót do płóczki absorbcyjnej 2*a*. A więc absorbcyjne ługi znajdują się stale w biegu kołowym.

Wydzieloną stałą sól przeprowadza się przez przewód 17 do aparatu systemu Frederkinga 5, gdzie pod ciśnieniem ulega ona zgazowaniu. Strzałki 32 wskazują dopływ i odpływ pary. Gazy z aparatu Frederkinga prowadzi się rurą 23 do absorbera 6, w którym w próżni absorbuje się wszystkie amonjak obok drobnej ilości kwasu węglowego, podczas gdy główną część kwasu węglowego usuwa się przez rurę 25, pompę próżniową 7 i rurę 26 w stanie wolnym od amonjaku. Zawierającą kwas węglowy wodę amonjakalną, otrzymywaną w próżni w absorberze 6, przeprowadza się rurą 24 do gazownika 8, gdzie ulega zgazowaniu i powraca do procesu kołowego przez rury 9 i 10. Cyfrą 30 oznaczono rurę doprowadzającą wodę do absorbcyjnych płóczek 2 kwasu węglowego, a 27 jest to rura, doprowadzająca wodę do próżniowego absorbera 6. Cyfrą 31 oznaczono rurę doprowadzającą parę do gazownika 8 amonjaku.

Na fig. 2 przedstawiono w postaci wy-

kresu stosunki, zachodzące przy użyciu mieszanin gazów o zawartości 30% amonjaku, 10% kwasu węglowego i 60% pozostałych gazów (H_2 , N_2 , CO), przyczem dla większej przejrzystości za jednostkę przyjęto objętości gazowe, również dla soli stałych. Przerób na godzinę wynosi, np.:

150 m³ amonjaku,
50 m³ kwasu węglowego,
300 m³ pozostałych gazów,

przyczem 1 mm na wykresie odpowiada 10 m³ gazu.

Mieszanina gazów po dodaniu do gazu 60 m³ amonjaku, odpędzonego z ubogiej w kwas węglowy wody amonjakalnej z naczynia 4, i 10 m³ kwasu węglowego posiada następujący skład:

210 m ³ amonjaku	36,8%
60 m ³ kwasu węglowego	10,5%
300 m ³ pozostałych gazów	52,7%

570 m³

Celem uzyskania niezbędnego ciśnienia cząstkowego amonjaku, wynoszącego co najmniej 1 atm absolutną, mieszaninę gazów należy sprężyć co najmniej do 2 atm nadciśnienia. Sprężona mieszanina gazów wydziela w płócznie 1 60 m³ amonjaku i 60 m³ kwasu węglowego w postaci stałego dwuwęglanu amonowego, przyczem mieszanina gazów za płóczką 1 zawiera jeszcze 300 m³ pozostałych gazów i 150 m³ amonjaku, który otrzymuje się w płócznie 2 jako amonjak płynny lub wodny.

Wydzielony w płócznie 1 dwuwęglan w aparacie 5 gazuje się w absorberze 3 i absorbuje pod ciśnieniem około 0,1—0,05 atm nadciśnienia, przyczem pompa próżniowa pompuje 50 m³ kwasu węglowego, podczas gdy w naczyniu 4 gazuje się otrzymaną

wodę amonjakalną, wolną od kwasu węglowego i zawierającą 60 m³ amonjaku oraz 10 m³ kwasu węglowego i doprowadza się ją napowrót do procesu kołowego, mianowicie, do płóczki 1 przed sprężarkę.

Wydzielanie amonjaku z kwasu węglowego w postaci dwuwęglanu nie jest oczywiście konieczne, gdyż stosunki w płócznie ciśnieniowej przez regulowanie temperatury stężenia można zmienić w ten sposób, iż można otrzymywać wszelką dowolną sól amonową. Skoro się chce uruchomić tylko jedną płóczkę, wówczas naogół nie nasycą się jej całkowicie kwasem węglowym i skutkiem tego powoduje powstawanie karbaminjanu. W każdym bądź razie wydzielanie amonjaku jako dwuwęglanu jest najkorzystniejsze z tego powodu, że przy zgazowaniu tej soli płóczka absorbuje tylko 8—12% kwasu węglowego, przez co resztę kwasu węglowego, to jest 88—92%, otrzymuje się odrazu jako czysty gaz. Przy zgazowaniu karbaminjanu amonowego zatrzymuje się prawie podwójną ilość kwasu węglowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozdzielania kwasu węglowego i amonjaku, względnie usuwania kwasu węglowego z gazów, przez przemycanie gazów wodą amonjakalną i regenerowanie wolnego od kwasu węglowego amonjaku z otrzymywanych związków amonjakalnych, znamieny tem, że kwas węglowy zostaje w płócznie ciśnieniowej wiązany w sposób ciągły na stałą sól amonową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że kwas węglowy zostaje w płócznie ciśnieniowej wiązany w sposób ciągły na stały dwuwęglan amonowy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że wytworzoną stałą sól amonową gazuje się celem rozdzielania kwasu węglowego i amonjaku, a otrzymaną mieszaninę gazów zrasza się wodą w prze-

ciwprądzie pod bardzo zmniejszonem ciśnieniem.

4. Sposób według zastrz. 3, znamien-
ny tem, że roztwory zawierające amonjak
i kwas węglowy gazuje się, celem otrzy-
mywania całkowicie wolnego od kwasu
węglowego amonjaku, a uwolnioną miesza-
ninę gazów, składającą się z amonjaku i

kwasu węglowego, doprowadza się ponow-
nie do gazów, które mają być oczyszczone.

N i k o d e m C a r o.

A l b e r t R u d o l f F r a n k.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

Fig I



