



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.06.1971 (P. 148914)

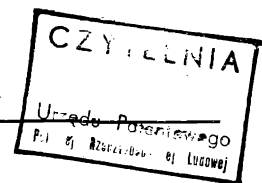
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1977

MKP B01d 53/14

Int. Cl.²
B01D 53/14



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Toyo Engineering Corporation, Tokio (Japonia)

**Sposób oczyszczania gazów szczególnie gazów z reakcji
krakowania, zawierających gazowe związki kwaśne zwłaszcza
siarkowodór i/lub dwutlenek węgla**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gazów, szczególnie gazów z reakcji krakowania zawierających gazowe związki kwaśne, zwłaszcza siarkowodór i/lub dwutlenek węgla, wytwarzanych przy rafinacji ropy naftowej i w reakcjach petrochemicznych oraz odzyskiwania produktów ubocznych z roztworu uzyskanego przez wymywanie tych gazów zasadowym roztworem myjącym, powodującym wytworzenie roztworu soli.

Znany jest sposób oczyszczania gazów zawierających związki kwaśne gazów przez poddanie tych gazów działaniu zasad, w celu usunięcia związków kwaśnych przed wypuszczeniem gazów do atmosfery, jeśli są to gazy odlotowe, lub przed wykorzystaniem ich, jeśli gazy te są użyteczne w procesach petrochemicznych. Sposób ten polega na wymywaniu związków kwaśnych przez zetknięcie zanieczyszczonych nimi gazów z zasadami w ilości wystarczającej do wytworzenia z tych związków kwaśnych soli obojętnych, które są rozpuszczalne w roztworze myjącym. Roztwór po płukaniu jest zwykle silnie zasadowy i zawiera wiele składników które są niezbędne i jeżeli zostaną wydalone do otoczenia mogą stworzyć poważny problem skażenia otoczenia. Wśród składników zawartych w zużytym roztworze myjącym są siarczki metali alkalicznych, organiczne związki siarki i duża ilość niezaużytych zasad. Próbowano takie zużyte roztwory myjące zobojętniać w celu uniknięcia skażenia otoczenia, jednak problem ten nie został

2

całkowicie rozwiązany i skażenie takimi materiałami jest zjawiskiem bardzo częstym. Jednym ze stosowanych obecnie sposobów pozbycia się zużytych roztworów myjących jest wylewanie ich na pełnym morzu. Jest to niezwykle kosztowne i w wielu przypadkach powoduje zniszczenie życia w morzu oraz zanieczyszczenie wód przybrzeżnych. Sposób usuwania zużytych roztworów płuczających na pełne morze jest podany w patencie japońskim Nr 401 527, 404 799 i 418 472. Korzyści z tego sposobu są dobrze znane.

Według opisanego w tych patentach sposobu, siarkowodór jest otrzymywany ze źródła innego niż siarkowodór w gazie wymywanym i jest wykorzystywany do neutralizacji resztek zasad w zużytym roztworze myjącym. Stosuje się przy tym nadmiar siarkowodoru, aby spowodować przez to oddzielenie i usunięcie ze zużytego roztworu zawartych w nim oleistych związków organicznych rozpuszczalnych w zasadach. Jest to podstawowe wymaganie, które musi być spełnione by uniknąć skażenia, jakie mogą spowodować te związki oleiste. Sposób ten jest jednak kosztowny z tego punktu widzenia, że trzeba stosować nadmiar siarkowodoru z obcego źródła w celu neutralizacji zastosowanych uprzednio również w nadmiarze zasad. Kosztowne zasady i siarkowodór nie są zatem wydajnie wykorzystane. Sposób ten jest trudny i nieekonomiczny w zastosowaniu do zakładów petrochemicznych nie posiadających źródła siarkowodoru, oprócz

zawierającego siarkowodor gazu, poddawanego myciu, lub też w zastosowaniu do rafinerii posiadających już urządzenia do odzyskiwania siarki, na przykład w postaci siarki elementarnej.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wyżej wymienionych wad i niedogodności, przez opracowanie wydajnego i opłacalnego sposobu wypłukiwania gazów kwaśnych z gazów po reakcjach z rafinerii ropy naftowej lub innych reakcji petrochemicznych przy wydajnym zużyciu zasad w roztworze myjącym, bez rozpuszczania w roztworze tym zawartych w mytych gazach organicznych związków olejnych rozpuszczalnych w zasadach, aby zużyty roztwór myjący był wolny od tych związków olejnych i zawierał sole nadające się do odzyskiwania i zastosowania w innych procesach przemysłowych.

Cel ten osiągnięto w sposobie według wynalazku, którego istota polega na tym, że gazy zawierające gazowe związki kwaśne wymywa się roztworem w przynajmniej jednym stopniu, w którym wytwarzany jest roztwór soli kwaśnych i w przynajmniej jednym stopniu, w którym wytwarzany jest roztwór soli obojętnych, przy czym stopnie te są połączone szeregowo tak, że roztwór cyrkuluje w każdym stopniu i ze stopnia wytwarzającego obojętne do stopnia wytwarzającego sole kwaśne, natomiast strumień gazów przepływa ze stopnia wytwarzającego sole kwaśne do stopnia wytwarzającego sole obojętne, przy czym stosuje się skład roztworu myjącego, w którym stosunek molowy soli kwaśnych do zasad w części stopnia wytwarzającego sole kwaśne najdalej od stopnia wytwarzającego sole obojętne jest większy niż 4:1, a stosunek molowy soli kwaśnych do zasad w części stopnia wytwarzającego sole obojętne najdalej od stopnia wytwarzającego sole kwaśne jest mniejszy od jedności, a stężenie zasad w częściach pośrednich zmniejsza się stopniowo w kierunku wytwarzania soli kwaśnych.

Według wynalazku stopnie do wytwarzania soli kwaśnych i soli obojętnych podzielone są przynajmniej na dwie oddzielne sekcje.

Ponieważ zasadowy roztwór myjący reaguje z kwaśnymi gazami, tworząc w wyniku dużą ilość soli kwaśnych, a tworzenie soli kwaśnych wymaga tylko jednego mola zasady na każdy mol kwaśnego gazu takiego jak H_2S lub CO_2 , zużycie zasad w sposobie według wynalazku wynosi tylko połowę zużycia w systemach konwencjonalnych, gdzie w zużytym roztworze myjącym wytwarzane są ostatecznie sole obojętne. Z tego względu zasadowy roztwór myjący jest zużywany bardziej wydajnie i korzystnie gdyż tylko bardzo mała ilość organicznych związków olejnych rozpuszczalnych w zasadach jest rozpuszczana w roztworze myjącym. Roztwór po myciu nie jest zatem zanieczyszczony tymi związkami olejnymi, które są zawarte w stosunkowo dużym stężeniu w roztworze po myciu sposobami konwencjonalnymi, na skutek czego roztwór po myciu sposobem według wynalazku nadaje się do dalszego zastosowania w procesach przemysłowych, wymagających nieorganicznych soli kwaśnych.

Wynalazek oparty jest na odkryciu, że zasadowy składnik roztworu myjącego pochłania i reaguje z kwaśnymi gazami dopóki jego większa część nie zostanie zamieniona na wodorosiarczki i sole kwaśne, przez co absorbuje dwa razy tyle kwaśnych gazów co w konwencjonalnych sposobach, w warunkach gdy zasady przechodzą w sole obojętne. Ponieważ organiczne związki olejne rozpuszczalne w zasadach są słabo rozpuszczalne w roztworze soli kwaśnych, uniknięto poważnego problemu skażenia, jak również zanieczyszczenia użytecznego do innych celów roztworu soli kwaśnych.

Wynalazek oparty jest na następujących dwóch stwierdzeniach. Po pierwsze, przy płukaniu zasadowym roztworem gazów zawierających węglowodory, gazy kwaśne, takie jak H_2S i CO_2 oraz rozpuszczalne w zasadach organiczne związki olejne, przykładowo gazów takich jak gaz krakowy, gaz palny i gaz odlotowy, rozpuszczalność gazów kwaśnych w zasadowym roztworze myjącym w takim systemie płukania zależy tylko nieznacznie od stężenia soli obojętnych, soli kwaśnych wytwarzanych przez reakcję gazów kwaśnych z zasadami soli kwaśnych wytwarzanych przez hydrolizę soli obojętnych, a zależy głównie od stężenia nieprzereagowanych zasad i/lub od stężenia zasad wytworzonych przez hydrolizę soli obojętnych w zasadowym roztworze myjącym, a współczynnik absorpcji gazów jest zasadniczo proporcjonalny do sumarycznego stężenia zasad w roztworze myjącym.

Po drugie, rozpuszczalność w zasadowym roztworze płuczającym organicznych związków olejnych rozpuszczalnych w zasadach jest zasadniczo proporcjonalna do stężenia zasad w roztworze w przypadku niskich stosunków ilości soli kwaśnych do ilości zasad, lecz rozpuszczalność ma wartość mniejszą niż oczekiwania na podstawie stosunku soli kwaśnych do zasad w przypadku większych stężeń soli kwaśnych. Gdy stosunek molowy soli kwaśnych do zasad staje się większy niż 4:1, podana tendencja staje się wyraźniejsza i w efekcie organiczne związki olejne oddzielają się od roztworu kwaśnych soli.

Wynalazek jest dokładnie wyjaśniony na podstawie rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku, gdzie oddzielne stopnie płukania są usytuowane pionowo jeden nad drugim, przy czym oczyszczany gaz przepływa do góry, a roztwór płuczający do dołu, a fig. 2 przedstawia urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku w którym oddzielne stopnie są usytuowane względem siebie poziomo, a oczyszczony gaz i zasadowy roztwór myjący przepływają przeciwnie do siebie w kierunkach poziomych.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku jest podzielone na stopień wytwarzający sole kwaśne, składający się z sekcji A i B i stopień wytwarzający sole obojętne składający się z sekcji C i D. Sekcja D jest sekcją oczyszczania ostatecznego, a sekcja C jest sekcją wstępną wytwarzania soli obojętnych, przez którą gazy przechodzą przed wejściem do sekcji oczyszczania ostatecznego. Stopień wytwarzania soli obojętnych, utworzony przez sekcje C i D daje efekt podobny

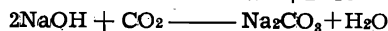
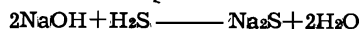
jak w konwencjonalnych urządzeniach. Stopień wytwarzający sole kwaśne jest stopniem charakterystycznym dla sposobu według wynalazku. Zasadowy roztwór płuczący reaguje z gazowymi związkami kwaśnymi zawartymi w oczyszczanym gazie z utworzeniem w roztworze myjącym soli kwaśnych. Roztwór zawierający jako składniki podstawowe sole obojętne jest przenoszony ze stopnia wytwarzającego sole obojętne do stopnia wytwarzającego sole kwaśne przez reakcję ze związkami kwaśnymi w gazie oczyszczanym w sekcji B stopnia wytwarzającego sole kwaśne tak, że większość zasad w roztworze płuczającym zostaje zamieniona w sole kwaśne, a następnie po osiągnięciu sekcji dalej z kwaśnymi gazami by nadal tworzyć sole kwaśne, przez co zostaje zakończona reakcja zasad zawartych w roztworze. Każda z sekcji A, B, C, D składa się z obszaru 6", 6", 6", 6 kontaktowego cieczy z gazem i ze zbiornika 7", 7", 7", 7 na roztwór myjący. Obszar kontaktowy cieczy z gazem jest wypełniony pierścieniami Raschiga i płytami perforowanymi, w celu zwiększenia czasu kontaktu, aby spowodować reakcję pomiędzy zasadowym roztworem a strumieniem gazu. Zbiorniki są ze sobą połączone szeregowo za pomocą kanałów 10, 10", 10", natomiast obszary kontaktowe są połączone szeregowo kanałami 9', 9", i 9". Przewidziany dla każdej sekcji układ cyrkulacji roztworu służy do regulowania ilości zasadowego roztworu myjącego, cyrkulującego w urządzeniu i składa się z pomp 3", 3", 3", 3 do których przyłączone są przewody wylotowe 2", 2", 2", 2 zbiorników sekcji A, B, C i D i przewody wlotowe 4", 4", 4", 4 sekcji. Za pomocą tego układu cyrkulacji, który umożliwia cyrkulację roztworu ze zbiornika do obszaru kontaktowego każdej sekcji, zwiększana jest wydajność kontaktu roztworu z gazem oraz prędkość zachodzenia reakcji pomiędzy zasadowym roztworem myjącym, a kwaśnymi gazami.

Zanieczyszczony gaz, zawierający kwaśne związki gazowe, jest doprowadzany do urządzenia przez kanał wlotowy 9 do sekcji A stopnia wytwarzającego sole kwaśne, gdzie część kwaśnych gazów (H_2S i CO_2) reaguje z roztworem, w wyniku czego zostaje wytworzony roztwór soli kwaśnych. Częściowo oczyszczony gaz z sekcji A jest podawany przez kanał 9' do sekcji B, gdzie jest myty zawartym tam roztworem, a następnie do sekcji C, która jest sekcją wstępną stopnia wytwarzającego roztwór soli obojętnych, mający większą zdolność pochłaniania kwaśnych gazów niż roztwory w sekcji A i B. W sekcji C gaz jest pozbawiony większości zawartych w nim kwaśnych gazów w celu wytworzenia soli obojętnych i małej ilości soli kwaśnych. Następnie strumień gazu, zawierający małą ilość kwaśnych gazów przechodzi z sekcji C do sekcji D przez kanał 9", gdzie gaz jest oczyszczany ostatecznie przez mycie świeżym roztworem myjącym zawierającym sole obojętne wytworzone w sekcji D, przy czym ten świeży roztwór jest doprowadzany przez przewody 1 i 2, pompę 3 i przewód wlotowy 4. Uzupełniający roztwór zasadowy w ilości potrzebnej do utrzymania efektywnego stężenia zasad na określonym poziomie może być dostarcza-

ny do sekcji B i C za pomocą ich układów cyrkulacyjnych poprzez przewody 1" i 1'.

Pozbawiony zasadniczo związków kwaśnych gaz z sekcji D odprowadzany jest przewodem 11 do płuczki 12, gdzie jest przemywany wodą w celu usunięcia śladów zasadowego roztworu płuczającego. Oczyszczony gaz z płuczki 12 jest odprowadzany z urządzenia przez przewód 13, a roztwór z płuczki 12 jest usuwany przez przewód 14.

Jak wynika z powyższego, podczas stykania się gazów z przepływającym przeciwnieprądowo roztworem myjącym w stopniu wytwarzającym sole obojętne przeważają inne reakcje niż w stopniu wytwarzającym sole kwaśne. W stopniu wytwarzającym sole obojętne zasady początkowo reagują z kwaśnymi gazami według równań



reakcje w stopniu wytwarzającym sole obojętne

Z drugiej strony, w stopniu wytwarzającym sole kwaśne, związki kwaśne reagują z solami obojętnymi, wytwarzając sole kwaśne według równań.



reakcje w stopniu wytwarzającym sole kwaśne

Zasadowy roztwór myjący, który jest częściowo zobojętniany w sekcji D jest następnie przenoszony do sekcji C i B, aby kolejno stykał się z gazami o coraz większej zawartości związków kwaśnych i reagował z nimi wytwarzając sole obojętne i sole kwaśne. W końcu gazy z sekcji B są kierowane do sekcji A, gdzie surowy gaz o największej zawartości związków kwaśnych spotyka się z roztworem o najmniejszym stężeniu zasad. Chociaż roztwór soli kwaśnych w sekcji B zawiera sole obojętne, sole kwaśne w sekcji B stanowią większość rozpuszczonych w roztworze soli. Roztwór z sekcji B, zawierający głównie sole kwaśne, jest następnie przenoszony do sekcji A, gdzie spotyka się z surowym gazem o największej zawartości związków kwasowych. W sekcji A większość soli obojętnych zostaje zużyta i roztwór myjący staje się kwaśnym. Roztwór ten, zasadniczo wolny od rozpuszczalnych w zasadach organicznych związków oleistych, jest odprowadzany ze zbiornika 7" przez przewód 8 do dalszego wykorzystania.

Wynalazek jest dokładniej objaśniony następującymi przykładami.

Przykład I. Aby zbadać wpływ stężenia soli kwaśnych (wraz z solami wytworzonymi przez hydrolizę soli obojętnych), wytworzonych przez reakcję kwaśnych gazów z zasadowym roztworem myjącym, przeprowadzono następujące doświadczenia.

Pierścieniami Raschiga o długości w przybliżeniu 13 mm, wykonanymi przez przecięcie rurki szklanej o średnicy wewnętrznej 5 mm, wypełniono na długości 700 mm rurkę szklaną o wewnętrznej średnicy 70-71 mm i o długości 1500 mm, przez co utworzono obszar kontaktu gazu z cieczą. Do dolnego końca tej rurki dołączono zbiornik cieczy

myjącej o pojemności w przybliżeniu 480 l, przy czym zbiornik ten połączono również z dyszą rozpryskową, osadzoną w górnej części obszaru kontaktowego poprzez pompę o wydajności 8 l/min, przez co utworzono układ cyrkulacji.

Dolna i górna część obszaru cieczy z gazem zostały zaopatrzone we wlot i wylot wymywanych gazów. Urządzenie to jest konwencjonalnym urządzeniem do mycia gazów.

W tak wykonane urządzenie wprowadzono roztwory wodorotlenku sodowego o stężeniu 5 i 10% przygotowane przez zmieszanie 10-cio procentowego roztworu wodorotlenku sodu z różnymi ilościami kwaśnych soli metali alkalicznych (od około 7 do 20% NaSH). Płukany gazem (źródło kwaśnego gazu) był gaz węglowodorowy, zawierający H_2S (50% objętościowo) lub mieszaninę H_2S i CO_2 . Wpływ wytworzonych kwaśnych soli metali alkalicznych na przebieg absorbowania kwaśnych gazów przez roztwór zasadowy badano stosując jako roztwór do wykrywania H_2S emulsję węglanu

kadmu. Badania przeprowadzono następująco:

Do układu cyrkulacji urządzenia wprowadzono po 20 kg roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 5-10%, zawierającego odpowiednio 0,7, 14 i 21% NaSH jako soli kwaśnej metalu alkalicznego. Prędkość cyrkulacji roztworu wyregulowano na 8 l/min i do urządzenia przez otwór wlotowy wprowadzano gaz węglowodorowy, zawierający H_2S lub mieszaninę H_2S z CO_2 , z prędkością 0,5 l/min. Do górnej części kolumny dołączono naczynie do wykrywania H_2S o objętości 50 ml, zawierające emulsję węglanu kadmu (białą). Czas potrzebny na zmianę barwy roztworu wykrywającego na żółtą na skutek wprowadzenia części odprowadzanego z urządzenia gazu jest miarą wpływu kwaśnych soli metali alkalicznych na reakcję absorpcji. Uzyskane wyniki podano w tablicy I.

Stosunek molowy H_2S do CO_2 w mieszaninie gazów był w przybliżeniu 4:1, a stężenie molowe gazów kwaśnych wspólnie wynosiło w przybliżeniu 50% składu całej mieszaniny gazów.

Tablica I

Próba	NaOH	NaSH (%)	NaOH (%) sumarycznie	H_2S 0,5 l/min	H_2S, CO_2 0,5 l/min
1	5,01	0	5,01	184 min	186 min
2	5,02	7,03	5,02	189	184
3	5,02	14,05	5,02	186	180
4	5,03	21,00	5,03	185	178
5	10,02	0	10,02	389	385
6	10,01	7,01	10,01	380	379
7	10,02	14,07	10,02	385	382
8	10,02	21,10	10,02	383	380

Podane wyniki wykazują, że absorpcyjność zasadowego roztworu płuczącego dla kwaśnych gazów nie zależy od zawartości soli obojętnych i soli kwaśnych w roztworze myjącym, które to sole są wytwarzane podczas reakcji absorpcji, lecz jest proporcjonalna tylko do zawartości zasad w roztworze. Należy zauważyć, że zawartość zasad w roztworze myjącym jest sumą ilości zasad podanych w tym roztworze i wytworzonych przez hydrolizę soli obojętnych. Sumaryczne stężenie zasad pochodzących z tych dwóch źródeł określone jest tu jako efektywne stężenie zasad. Powyższe dane wykazują, że konwencjonalne wymywanie zasadowe kwaśnych gazów, gdzie absorpcyjność roztworu myjącego jest określana na podstawie stężenia soli obojętnych w roztworze myjącym lub na podstawie zużycia zasad na utworzenie soli obojętnych, pomija udowodniony powyżej fakt, że na zdolność roztworu myjącego absorpcji kwaśnych gazów ma tylko nieznaczny wpływ ilość soli kwaśnych i

obojętnych zawartych w tym roztworze. Ponieważ absorpcyjność zasadowego roztworu myjącego zależy zasadniczo od efektywnego stężenia zasad w tym roztworze, a nie od zawartości w nim soli, konwencjonalne sposoby mycia zużywają niepotrzebnie duże ilości zasad.

Przykład II. Aby zbadać zachowanie się rozpuszczalnych w zasadach organicznych związków oleistych, obecnych w małych ilościach w gazach z zakładów petrochemicznych, przeprowadzono następujące doświadczenia.

Zasadowy roztwór myjący użyty do mycia gazowych produktów krakowania mieszaniny propanu i butanu zobojętniano przez przesycanie gazem zawierającym H_2S , a następnie oddzielono rozpuszczalne w zasadach organiczne związki oleiste. Związki te zmieszano z dziesięcioprocentowym wodnym roztworem NaOH aż do nasycenia roztworu tymi związkami i utworzenia białej zawiesiny. Po odstaniu się, około 2,0 kg takiego roztworu

wprowadzono w laboratoryjne urządzenie opisane w przykładzie I. W warunkach podobnych do podanych w przykładzie I, w sposób ciągły doprowadzono do urządzenia mieszaninę gazów, zawierającą H_2S i CO_2 w stosunku molowym 4:1, przy czym te kwaśne gazy stanowiły razem objętościowo 50% mieszaniny. Ze zbiornika roztworu w dolnej części kolumny pobierano próbki po 120 g i po ich odstaniu się oddzielono wydzielone związki oleiste by wyznaczyć ich objętość. Mierzono ponad-

to zużycie zasad (w procentach) w roztworze i efektywne stężenie zasad na 100 g cieczy próbki. Ilość związków oleistych określono następująco:

Próbkę mieszało z H_2SO_4 z nadmiarem około 50% w celu zobojętnienia i dodano 20 g Na_2SO_4 . Po rozpuszczeniu Na_2SO_4 i zagęszczenia próbki, roztwór odsączono i mieszało z benzenem. W ten sposób odzyskano związki organiczne, po czym mierzono ich ilość. Wyniki są podane w tablicy II.

Tablica II

Nr próbki	1	2	3	4	5	6
Zużycie zasad (%)	0,0	31,2	48,4	71,5	84,6	94,6
Rozpuszczalne związki oleiste (cm^3)	5,40	3,75	2,75	0,90	0,05	ślady
Efektywne stężenia zasad (g)	10,07	6,89	5,25	2,82	1,51	0,50

Otrzymane wyniki wykazują, że rozpuszczalność organicznych związków oleistych jest proporcjonalna do efektywnego stężenia zasad w zakresie zużycia zasad 50—60%, ale gdy reakcja z kwaśnymi gazami przejdzie poza ten punkt i zużycie zasad wzrośnie, związki oleiste stają się nierozpuszczalne w roztworze zasadowym. Oznacza to, że występuje znaczny spadek rozpuszczalności tych związków, gdy zużycie zasad wzrasta od 75—90%. Przy użyciu zasad 94,6%, jak podano w tabeli, rozpuszczają się jedynie ślady związków oleistych. Część rozpuszczalnych w zasadach oleistych związków organicznych rozpuszcza się w zasadowym roztworze w postaci soli alkalicznych, a inna część rozpuszcza się dzięki zjawiskom fizykochemicznym. Oczywiście jest, że rozpuszczalność organicznych związków w zasadowym roztworze nie jest proporcjonalna do efektywnego stężenia zasad lecz jest znacznie zmniejszona o wartość związaną ze wzrostem stężenia soli kwaśnych powyżej pewnej granicy.

Przykład III. Przykład ten podaje praktyczne zastosowanie wyników otrzymanych w przykładach I i II. Jak wskazano w przykładach I i II absorpcja kwaśnych gazów przez zasadowy roztwór myjący nie jest zmniejszona przez obecność soli kwaśnych i obojętnych wytwarzanych w czasie reakcji, lecz jest proporcjonalna do efektywnego stężenia zasad, zaś rozpuszczanie w roztworze oleistych związków organicznych rozpuszczalnych w zasadach nie jest proporcjonalne do efektywnego stężenia zasad, lecz maleje gwałtownie gdy ilość wytworzonych soli kwaśnych znacznie się zwiększy i gdy zużycie zasad przekroczy 70%. Obecny przykład podaje zastosowanie tego zjawiska. Próbkę roztworów zasadowych o składzie podanym w tablicy III i o ciężarze 2,0 kg wprowadzono do urządzenia płuczącego z przykładu I. Gazowe węglowodory z reakcji krakowania, zawierające objętościowo w przybliżeniu 50% H_2S i CO_2 w stosunku

molowym H_2S i CO_2 jak 4:1 wprowadzono do dolnej części urządzenia w sposób podany w przykładzie II z prędkością 0,5 l/min. Gdy warunki reakcji doszły do podanych w tablicy II dla próbki 6, zmierzono zużycie zasad na skutek tworzenia soli kwaśnych i ilość oddzielonych od zasadowego roztworu rozpuszczalnych związków organicznych. Równocześnie drogą analizy chemicznej określono ilość $NaSH$, Na_2S , Na_2CO_3 (wraz z $NaHCO_3$), Na_2SO_3 i $Na_2S_2O_3$ oraz związków organicznych rozpuszczalnych w roztworze. Otrzymane wyniki pomiarów podano w tablicy III i IV.

Tablica III

Nr roztworu	Roztwór 1	Roztwór 2	Roztwór 3
Roztwór $NaOH$ 20% (g)	1.000	1.000	1.000
Roztwór $NaSH$ *) 20% (g)	0	700	560
$NaHCO_3$ (99,8%) (g)	0	0	42,2
Związki organiczne rozpuszczalne w zasadach (cm^3) **)	20	20	20
Całkowita objętość cieczy	2.000	2.000	2.000

Uwaga: *) Roztwór ten był przygotowany z $NaSH$ oczyszczonego sposobem alkoholowym

**) Związki takie same jak w przykładzie II

Tablica IV

Nr pomiaru	1	2	3	4
Kwaśne gazy	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S, CO ₂	H ₂ S, CO ₂
Roztwór Nr	1	2	1	3
Oddzielne związki organiczne (cm ³)	20,80	20,10	20,05	20,00
Zużycie zasad (‰)	94,2	95,4	96,2	96,8

Tablica V

Związek	Nr pomiaru			
	1	2	3	4
NaSH (‰)	11,0	16,65	9,14	13,2
Na ₂ S (‰)	1,05	1,17	0,56	0,6
Na ₂ CO ₃ (‰)	0,03	0,04	3,26	5,4
Na ₂ SO ₄ (‰)	0,35	0,34	0,27	0,4
Na ₂ S ₂ O ₃ (‰)	0,17	0,12	0,15	0,2
Oleje organiczne	ślady	ślady	ślady	ślady

Przykład niniejszy opisuje praktyczne zastosowanie wynalazku dla węglowodorów z reakcji krakowania, zawierających związki kwaśne i rozpuszczalne w zasadach oleiste związki organiczne. W przykładowym tym zasadowy roztwór myjący zawierający określone ilości kwaśnych soli i rozpuszczalnych w zasadach związków organicznych badano z mieszaniną gazowych węglowodorów z reakcji krakowania, zawierającą kwaśne gazy takie jak H₂S i CO₂ oraz śladowe ilości rozpuszczalnych w zasadach oleistych związków organicznych. Na podstawie podanych w tablicach IV i V danych, oczywiste jest, że wytwarzanie kwaśnych soli nie zależy tak bardzo od ilości kwaśnych soli obecnych poprzednio w roztworze myjącym lub soli kwaśnych i obojętnych wytwarzanych w czasie mycia oraz, że reakcja absorpcji kwaśnych gazów trwa aż zużycie zasad przekroczy 90‰. Ponadto zostało potwierdzone, że całość lub więcej niż całość wstępnie wprowadzonych, rozpuszczalnych w zasadach związków organicznych zostaje oddzielona od roztworu myjącego gdy stężenie soli kwaśnych zwiększa się i zużycie zasad przekracza 90‰. Sugeruje to, że zasadowy roztwór myjący nadaje się do zastosowania do oczyszczania mieszaniny gazowych węglowodorów, zawierającej kwaśne gazy bez przeciwstawiania się tworzeniu soli obojętnych, aż większość zasad zostanie przetworzona na sole kwaśne. Ponadto, taki sposób mycia gazów w porównaniu

z metodami konwencjonalnymi nie tylko zmniejsza o połowę zużycie zasad ale rozwiązuje również problem zanieczyszczenia, dzięki uniknięciu wydalania do otoczenia materiału o dużej zawartości nieprzereagowanych zasad i rozpuszczalnych w zasadach oleistych związków organicznych. Jednocześnie sposób według wynalazku zapewnia odzyskiwanie użytecznego roztworu, zawierającego sole kwaśne. Strumień świeżego gazu o składzie podanym w tablicy VI wprowadzony był do urządzenia z fig. 1 przez kanał wlotowy 9. Równocześnie przez przewód 1 doprowadzany był zasadowy roztwór myjący, zawierający w przybliżeniu 15‰ wodorotlenku sodu.

Tablica VI

H ₂	14,55	C ₃	12,74
CO	0,08	C ₄	4,74
CO ₂	0,03	C ₅	2,13
H ₂ S	0,11	C ₆	2,05
C ₁	28,75	H ₂ O	0,72
C ₂	34,10	Rozpuszczalne oleiste związki organiczne	ślady

W sekcji D roztwór NaOH doprowadzany z przewodu 1 do układu cyrkulacji tej sekcji i cyrkulujący roztwór zasadowy, zawierający sole obojętne są mieszane jednorodnie za pomocą pompy 3 aby zwiększyć efektywne stężenie zasad tak, by wytworzyć roztwór płuczący o największym w urządzeniu stężeniu zasad. Roztwór ten wchodzi w kontakt ze strumieniem gazu, który reagował już z roztworem w innych sekcjach urządzenia. W sekcji D kontakt gazu z cieczą następuje przy przepływie przeciwnym tak, że częściowo tworzone są sole obojętne (Na_2S i Na_2CO_3), jak podano w zamieszczonych wyżej równaniach, a kwaśne gazy pozostałe jeszcze po myciu zostają całkowicie usunięte.

Ciecz wypływająca ze zbiornika 7 sekcji D wprowadzona jest do zbiornika 7' sekcji C poprzez kanał 10. Za pomocą układu cyrkulacji tej sekcji powodowany jest przepływ roztworu w przeciwnym kierunku do strumienia gazu, który stracił już część swych składników kwaśnych (około połowy całości gazów) w wyniku utworzenia soli kwaśnych w sekcji A i w sekcji B. W sekcji tej roztwór wodorotlenku sodu, który został doprowadzony do sekcji D zostaje przetworzony w roztwór zawierający ślady związków organicznych, rozpuszczalnych w zasadach i złożony zasadniczo z soli obojętnych.

W sekcji B roztwór ze zbiornika 7' sekcji C jest wprowadzany przez kanał 10' do zbiornika 7". Roztwór ten jest wprowadzany do obiegu za pomocą układu cyrkulacji tej sekcji w przeciwnym kierunku kontakt ze strumieniem gazów, które straciły już małą część składników kwaśnych na przetworzenie soli obojętnych w sole kwaśne w sekcji A i prawie całość soli obojętnych zostaje przetworzona w sole kwaśne dzięki kontaktowi ze strumieniem gazów, zawierającym związki kwaśne. Rozpuszczalne w zasadach związki organiczne, wprowadzane do roztworu myjącego, zostają prawie całkowicie wydzielone z niego dzięki znacznemu zmniejszeniu zasadowości roztworu, na skutek czego roztwór myjący mętnieje. Sekcja ta stanowi zatem sekcję podstawową dla realizacji sposobu według wynalazku.

W ostatniej sekcji urządzenia, sekcji A, roztwór ze zbiornika 7" sekcji B, zawierający sole kwaśne i niewielką ilość soli obojętnych, wprowadzany jest do zbiornika 7"' poprzez kanał 10. Roztwór ten jest wprowadzany do obiegu za pomocą układu cyrkulacji tej sekcji, na skutek czego kontaktuje się przeciwnie do strumienia gazów, wprowadzonym z zewnątrz urządzenia do dolnej części sekcji kontaktowej gazów z cieczą poprzez kanał 9. Składniki kwaśne strumienia gazów przetwarzają większość pozostałych w roztworze soli obojętnych w sole kwaśne (zużycie zasad wynosi w tej sekcji ponad 90%), a równocześnie rozpuszczalne w zasadach organiczne związki oleiste zostają prawie całkowicie wydzielone, przez co wytworzony zostaje roztwór soli kwaśnych.

Tablica VII podaje porównanie wyników otrzymanych przy stosowaniu sposobu według wynalazku w stosunku do otrzymanych przy konwencjonalnych sposobach wymywania. Konwencjonalnym sposobem płukanie roztworem zasadowym by-

ło kontynuowane aż do zużycia 35,9% zasad. Sposobem według wynalazku mycie prowadzono raz aż 70% zasad z roztworu płuczącego zostało zużytych i drugi raz aż zostało zużytych 91% zasad. Jako gazy zawierające składniki kwaśne zastosowano węglowodory z reakcji krawonania.

Tablica VII

	Roztwór płuczający ze sposobu konwencjonalnego	Roztwór płuczający uzyskany ze sposobu według wynalazku	
Zużycie zasad (%)	35,9	70	91
NaOH (% wagi)	4,27	0	0
Na_2S (% wagi)	7,11	6,30	1,83
NaSH (% wagi)	0	5,25	10,47
Na_2CO_3 (% wagi)	2,79	2,32	0,68
NaHCO_3 (% wagi)	0	2,46	4,90
Na_2SO_3 (% wagi)	0,30	0,68	1,30
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (% wagi)	0,09	0,25	0,49
rozpuszczalne związki oleiste (cm^3)	0,25	0,15	ślady

Tablica VII jasno podaje, że zużycie zasad w konwencjonalnym sposobie wymywania może być dwa i pół raza większe niż w sposobie według wynalazku. Z drugiej strony z porównania podanych wyników jest również oczywiste, że ilość rozpuszczonych związków oleistych w roztworze otrzymanym po myciu sposobem według wynalazku jest niezwykle mała, zarówno gdy zużycie zasad wynosi 70% jak i wtedy gdy wynosi 91%.

Sposób według wynalazku zapewnia zatem oddzielenie rozpuszczalnych w zasadach związków organicznych, które są zwykle zawarte jako zanieczyszczenia w roztworach po myciu prowadzonym sposobami konwencjonalnymi. Zużycie zasad wynosi w sposobie według wynalazku w przybliżeniu 1,1—1,8 wartości teoretycznej, określonej przez ilość gazów kwaśnych w gazie oczyszczonym.

Przykład IV. Do urządzenia z fig. 2 doprowadzono zużyty roztwór płuczający z konwencjonalnego procesu wymywania, o stopniu zużycia zasad 35,9%. Oczyszczana mieszanina gazów była taka sama jak w przykładzie III. Wymywanie przepro-

wadzano następująco. Zużyty roztwór płuczący doprowadzano do sekcji D stopnia wytwarzającego sole kwaśne poprzez przewód 1 i spowodowano cyrkulację tego roztworu w wymienionej sekcji za pomocą układu cyrkulacji, złożonego z pompy 3, dyszy rozpryskowej 5 i przewodów 2 i 4, łączących pompę ze zbiornikiem i z dyszą. Gazy kwaśne zostały zasadniczo całkowicie usunięte przez otwór w sekcjach A, B i C. Strumień gazu został oczyszczony w sekcji D, a część roztworu była przenoszona do sekcji C poprzez kanał 10.

Roztwór płuczący przechodzi przez sekcję C i sekcję B aby dojść do sekcji A, przy czym wymywanie podobne jak w przykładzie III służyło do wytworzenia roztworu zawierającego jako składnik zasadniczy sole kwaśne a nie zawierającego organicznych związków rozpuszczalnych w zasadach. Roztwór ten był usuwany ze zbiornika 7 sekcji A poprzez przewód 8.

Oczyszczany gaz wprowadzano poprzez kanał 9 do sekcji A, gdzie wchodził on w przeciwwądzie w kontakt z roztworem myjącym dostarczanym do sekcji A z sekcji D, C i B. Kontakt ten następował w obszarze 6" kontaktu gazu z cieczą (wypełnionym pierścieniami Raschiga), gdzie gazy traciły część składników kwaśnych, zawartych przed wprowadzeniem ich do sekcji B.

Podobne próby przeprowadzono przepuszczając gazy przez sekcje B i C do sekcji D. Przeciwwądowy kontakt gazów z zasadowym roztworem myjącym zapewnił ich całkowite oczyszczenie. Strumień oczyszczonego gazu był wprowadzany przewodem 11 do płuczki 12, gdzie usuwane były ślady związków alkalicznych i następnie był odprowadzany poprzez przewód 13.

Tablica VIII podaje skład uzyskanego roztworu soli kwaśnych.

Tablica VIII

Zużycie zasad	93%	NaHCO_3	5,14% wagowo
NaSH	11,45% wagowo	Na_2SO_3	1,08% wagowo
Na_2S	1,43% wagowo	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,25% wagowo
Na_2CO_3	0,45% wagowo	rozpuszczalne związki oleiste	ślady

Zgodnie z danymi w tablicy VII okazuje się, że zużyty roztwór myjący z konwencjonalnego procesu wymywania ma jeszcze zdolność reagowania z kwaśnymi gazami. Jest zatem oczywiste, że zużyty roztwór płuczący z konwencjonalnego procesu wymywania był wydalany przedwcześnie. Sposób według wynalazku nie tylko zapewnia wydajne użycie kosztownego, zasadowego roztworu myjącego, lecz również służy do zmniejszania zanieczyszczenia otoczenia, powodowanego przez wydalanie materiałów zasadowych.

Sposób według wynalazku zapewnia wydajne wykorzystanie zasad zawartych w zasadowym roztworze myjącym stosowanym do usuwania gazów kwaśnych z mieszaniny gazów z reakcji krakowania i gazów odlotowych z rafinerii i zakładów petrochemicznych.

Dzięki wynalazkowi uzyskuje się zmniejszenie poniżej połowy ilości zasad zużywanych w sposobach konwencjonalnych, ponieważ zasady są przetwarzane w sole kwaśne.

Uzyskany roztwór soli kwaśnych nadaje się do zastosowania jako ciecz warzelna w celulozowniach, jako ciecz flotacyjna do wzbogacenia rud i tak dalej, dzięki czemu uniknięto usuwania roztworu do wymywania na pełne morze i zanieczyszczania otoczenia.

Zasadowy roztwór myjący może być zastosowany w stosunkowo wysokim stężeniu, ponieważ absorpcja kwaśnych gazów przez roztwór myjący jest proporcjonalna do efektywnej ilości zasad w roztworze, a nie do stężenia soli kwaśnych.

Zużyty roztwór myjący, zanieczyszczony przez oleiste związki organiczne rozpuszczalne w zasadach, może być wytwarzany w zakładach, które nie mają dostępu do kwaśnych gazów, nadających się do zobojętnienia zasad w zużytych roztworach myjących po konwencjonalnych procesach wymywania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania gazów, szczególnie gazów z reakcji krakowania zawierających gazowe związki kwaśne, zwłaszcza siarkowodór i/lub dwutlenek węgla, wytwarzanych przy rafinacji ropy naftowej i w innych reakcjach petrochemicznych, oraz odzyskiwania użytecznych produktów ubocznych, **znamienny tym**, że gazy zawierające gazowe związki kwaśne wymywa się roztworem w przynajmniej jednym stopniu w którym wytwarzany jest roztwór soli kwaśnych i w przynajmniej jednym stopniu w którym wytwarzany jest roztwór soli obojętnych, przy czym stopnie te są połączone szeregowo tak, że roztwór cyrkuluje w każdym stopniu i ze stopnia wytwarzającego sole obojętne do stopnia wytwarzającego sole kwaśne, natomiast strumień gazów przepływa ze stopnia wytwarzającego sole kwaśne do stopnia wytwarzającego sole obojętne, przy czym stosuje się skład roztworu myjącego, w którym stosunek molowy soli kwaśnych do zasad w części stopnia wytwarzającego sole kwaśne najdalszej od stopnia wytwarzającego sole obojętne jest większy niż 4:1, a stosunek molowy soli kwaśnych do zasad w części stopnia wytwarzającego sole obojętne najdalszej od stopnia wytwarzającego sole kwaśne jest mniejszy od jedności, a stężenie zasad w częściach pośrednich zmniejsza się stopniowo w kierunku wytwarzania soli kwaśnych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymywanie prowadzi się w stopniu wytwarzającym sole kwaśne podzielonym przynajmniej na dwie oddzielne sekcje.

17

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wmywanie prowadzi się w stopniu wytwarzającym sole obojętne podzielonym przynajmniej na dwie oddzielne sekcje.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zużyty roztwór po zasadowym wmywaniu gazów

18

z rafinacji ropy naftowej lub innych reakcji petrochemicznych stosuje się niezależnie lub w połączeniu ze świeżym roztworem zasadowym jako roztwór zasadowy doprowadzany do stopnia wytwarzającego sole obojętne.

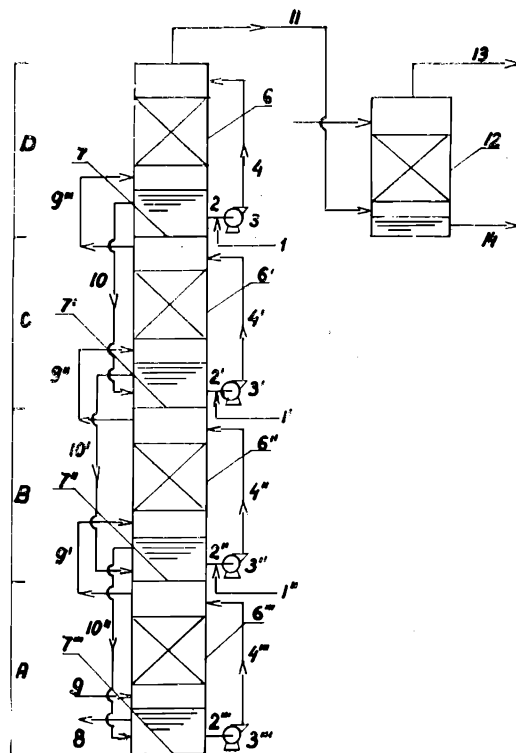


Fig. 1

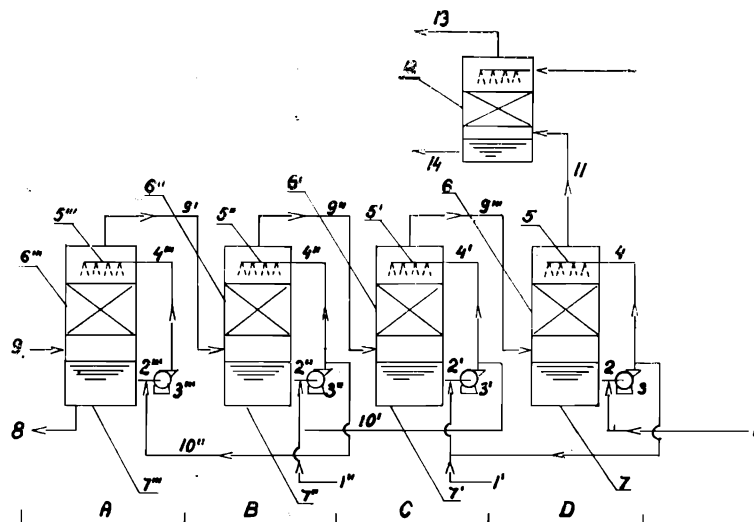


Fig. 2

Cena 10 zł