

Warszawa, 9 grudnia 1933 r.

B01d 53/142

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18929.

Kl. 12 e, 3/03.

The Girdler Corporation
(Louisville, Kentucky, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób oddzielania kwaśnych gazów.

Zgłoszono 5 października 1931 r.

Udzielono 11 września 1933 r.

Pierwszeństwo: 7 października 1930 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Niniejszy wynalazek dotyczy oddzielania kwaśnych gazów od innych gazów lub mieszanin gazowych przy pomocy środka pochłaniającego. Pod nazwą „kwaśne gazy” rozumie się takie gazy, które w roztworze wodnym mają odczyn kwaśny, lecz które można wypędzić w stanie niezmiennym przez dostateczne ogrzanie wody. Głównymi gazami tego rodzaju są dwutlenek węgla, dwutlenek siarki i siarkowodór, które znajdują się w gazowych mieszaninach powszechnie spotykanych w procesach technicznych.

Sposób stosuje się do oddzielania i uzyskania powyższych kwaśnych gazów z mieszanin gazowych, albo do oczyszczania innych gazów przez usunięcie z nich gazów kwaśnych.

Głównym celem niniejszego wynalazku jest ułatwienie oddzielenia, osiągnięcie całkowitego lub prawie całkowitego usunięcia lub odzyskania powyższych kwaśnych gazów, ułatwienie regeneracji środka pochłaniającego, oraz zwiększenie stopnia regeneracji. Dla osiągnięcia tego celu stosuje się środek pochłaniający, który w porównaniu do powszechnie stosowanych węglanów alkaliów, na przykład węglanu sodu, posiada większą rozpuszczalność i większą zdolność absorbcyjną na jednostkę objętości, dzięki czemu potrzeba mniejszą ilość środka pochłaniającego oraz mniejsze i tańsze urządzenia do traktowania danej objętości gazu. W niniejszym sposobie stosuje się środek pochłaniający, który tworzy połączenie z kwaśnymi gazami bardzo

łatwo rozpuszczalne i z łatwością rozkładające się przy ogrzewaniu.

Stwierdzono, iż pewne związki organiczne azotowe, z grupy związków znanych pod nazwą amin, nadają się do powyższego celu.

Proponowano stosować do podobnych celów tę obszerną grupę połączeń w połączeniu z zasadą nieorganiczną. Pewne specyficzne połączenia proponowano używać do usuwania pewnych gazów, na przykład anilinę do usuwania CS_2 , błękit metylowy lub inne barwniki do usuwania H_2S , zmienne utlenianie i redukcję stałej sześciometylenotetraminy, celem usuwania SO_2 . Przed niniejszym wynalazkiem nie było jednak wiadome, iż pewne związki należące do stosunkowo niewielkiej grupy amin posiadają takie własności, iż tworzą związki chemiczne z kwaśnymi gazami przy stosunkowo niskiej temperaturze, a następnie oddają gazy w postaci gazowej w temperaturze wyższej, regenerując się jednocześnie, posiadając niskie ciśnienie par podczas okresu absorpcji oraz podczas ogrzewania, względnie okresu wyzwolenia gazu. Dzięki takim własnościom, środek pochłaniający w stanie płynnym może krążyć nieprzerwanie w zamkniętym procesie kołowym przy niskiej temperaturze w okresie absorpcji i wyższej temperaturze w okresie regeneracji, przy stosunkowo nieznacznych stratach, długiej zdolności do cyrkulacji oraz minimalnem zużyciu ciepła, dzięki zastosowaniu wymiennicy ciepła, przy czem traktuje się duże objętości gazu przy użyciu stosunkowo niewielkich objętości środka pochłaniającego.

Ponadto stwierdzono, iż wspomniane własności posiadają tylko takie aminy, które mają pewne charakterystyczne cechy pod względem chemicznym, na przykład co do ułożenia atomów, oraz pewne charakterystyczne cechy pod względem fizycznym. Obecność tlenu przy azocie i wodorze nie przeszkadza, lecz tlen nie może się znajdo-

wać w postaci grupy karboksylowej ($COOH$), karbonylowej (CO) albo hydroksylowej (OH). Amina musi być w temperaturze pokojowej albo stałą albo ciekłą, posiadać punkt wrzenia leżący zasadniczo poniżej $100^\circ C$, musi się rozpuszczać w wodzie lub w innym płynie, nie tworzącym stałego związku z kwaśnymi gazami lub innymi gazami tworzącymi, i posiadać punkt wrzenia leżący nie niżej temperatury wypędzania gazu.

Aminy mogą być pierwszo, drugo lub trzeciorzędne zależnie od ilości atomów wodoru amonjaku podstawionych grupami zawierającymi węgiel; mogą to być związki jedno- dwu- lub trójaminowe, w zależności od ilości zawartych grup aminowych. Związek może zawierać alifatyczną grupę aminową, to jest, może być aminą alifatyczną, w której grupy węglowodorowe zawierają tylko prosty łańcuch nasycony lub nienasycony, albo grupę alifatyczną z przyłączonym pierścieniem nasyconym lub nienasyconym.

Pod nazwą „amina alifatyczna” albo „alifatyczna grupa aminowa” rozumie się połączenia, w których grupa aminowa (NH_2) przyłączona jest do grupy metylenowej (CH_2). Grupa metylenowa może być połączona z jedną lub kilku grupami alifatycznymi albo grupami o prostych łańcuchach, albo może być połączona z nasyconym lub nienasyconym pierścieniem.

Poniżej przytacza się przykłady połączeń amin alifatycznych, posiadających wyżej wspomniane własności chemiczne i fizyczne, nadające się do niniejszego procesu. Stosuje się pierwszorzędą monoaminę, na przykład heksylaminę, a drugorzędą monoaminę, np. dwupropyloaminę. Z dwuamin można stosować propyleno dwuaminę albo trzeciorzędą dwuaminę, jak trójmetylen-dwuaminę. Z trójamin nadaje się trójaminopropan.

Wszystkie powyższe związki posiadają alifatyczną grupę aminową, są związkami

nasyconemi i mają punkt wrzenia leżący poniżej 100°C, rozpuszczają się w wodzie i są albo pierwszorzędni, drugo- lub trzeciorzędni oraz mono-dwu- lub trój-aminami. Żaden z powyższych związków nie posiada grupy karboksylowej, hydroksylowej albo karbonylowej. Jako przykład nienasyconej alifatycznej aminy można przytoczyć pentallylo-dwumetyloaminę.

Jako przykład aminy, posiadającej pierścień przyłączony do alifatycznej aminowej grupy, można przytoczyć benzylaminę, fenylo-etyloaminę, albo metylo-fenylo-metylo-aminę.

Z alifatycznych amin, posiadających nasycony lub nienasycony pierścień przyłączony do alifatycznej grupy aminowej, najkorzystniejszą jest benzylamina, ponieważ można ją łatwo i tanio wyrabiać, a ponadto adsorbuje ona więcej gazów kwaśnych na jednostkę wagi.

Alifatyczne aminy nie obejmują związków, w których oddzielny nienasycony pierścień jest jedyną grupą połączoną bezpośrednio do grupy aminowej (NH_2). Na przykład anilina nie nadaje się do niniejszego procesu.

Azot alifatycznej grupy aminowej może być członem pierścienia heterocyklicznego, lecz jeśli azot grupy aminowej połączony jest z węglem grupy alifatycznej, można takie połączenia uważać właściwie jako związek aminowy alifatyczny. Takimi związkami heterocyklicznymi, zawierającymi przytoczone grupy aminowe alifatyczne, są nikotyna, etanopiperydyna, etano-pirolina. Żaden z powyższych związków nie posiada grupy karbonylowej, karboksylowej lub hydroksylowej.

Z alifatycznych amin, nie zawierających ani pierścienia ani grupy hydroksylowej, nadaje się najlepiej trójpropyloamina.

Można stosować aminę, w której pierścień jest bezpośrednio związany z grupą aminową, lecz tylko wtedy, gdy pierścień

jest nasycony. Do tych połączeń należą aminy cykloparafinowe, na przykład cykloheksylamina, etylocykloheksylamina, tetrahydro-orto-toluidyna oraz cyklopentylamina. Powyższe aminy cykloparafinowe są związkami nasyconymi, nie zawierającymi grupy karbonylowej, hydroksylowej ani karbonylowej, i posiadają żądane własności fizyczne.

Z amin naftenowych lub cykloparafinowych, nie zawierających grupy alifatycznej, lecz nasycony pierścień, nadaje się najlepiej cykloheksylamina. Posiada ona mniejszy ciężar cząsteczkowy, niż pozostałe dwa przytoczone związki, i pochłania na jednostkę objętości, więcej gazu kwaśnego, niż dwa pozostałe.

Można jeszcze dodać pewne hydrazyny, posiadające żądane własności chemiczne i fizyczne. Można je uważać jako aminy, w których jeden z atomów wodoru grupy aminowej (NH_2) podstawiony jest drugą grupą NH_2 . Na przykład, można stosować etylohydrazynę lub propylohydrazynę, która posiada grupę aminową związaną z grupą alifatyczną, i dzięki temu właściwie zaliczoną do alifatycznych amin. Związki wyżej przytoczone, rozpuszczalne w wodzie, stosuje się najlepiej w roztworach wodnych albo w obecności wody i można je stosować w stanie technicznie czystym albo z osobna, albo dwa lub więcej związków stosuje się razem w tym samym roztworze. Te, które nierozpuszczają się w wodzie albo rozpuszczają się w stosunkowo małym stopniu stosuje się z innym płynem jako rozpuszczalnikiem, który może wrzeć poniżej 100°C. Można stosować czterohydro-naftalen, który jako taki nie łączy się chemicznie z kwaśnymi gazami.

Wszystkie wyżej przytoczone związki zgodne są pod tym względem, iż łączą się z gazami kwaśnymi na połączenia stosunkowo dosyć trwałe i posiadają dosyć niską prężność par lub prężność dysocjacyjną przy normalnej temperaturze i ciśnieniu.

Wszystkie wytworzone połączenia rozkładają się pod wpływem ciepła, wywiązując gaz kwaśny, przyczem środek pochłaniający regeneruje się. Połączenia otrzymane wskutek chemicznej reakcji z kwaśnymi gazami są stosunkowo nietrwałe w wyższych temperaturach, na przykład w pobliżu 100°C. W procesie można absorbować dwutlenek węgla z utworzeniem węglanu albo dwuwęglanu. Gdy ogrzewa się dwuwęglan celem jego rozłożenia, nie uchodzi całkowicie dwutlenek węgla, lecz część pozostaje w postaci węglanu. A zatem do różnych środków absorbcyjnych, które można użyć, należy zaliczyć nie tylko połączenia wspomniane, lecz również każdy węglan, który w pierwie się tworzy i następnie służy jako absorbens dla dalszych ilości dwutlenku węgla w postaci dwuwęglanu.

Rozpad przy wyższej temperaturze we wszystkich powyższych związkach polega na tem, iż gaz kwaśny uchodzi w formie gazowej, a środek absorbcyjny regeneruje się i nadaje się do absorbcji dalszych ilości gazu po ochłodzeniu do niższej temperatury. Związki utworzone z gazami kwaśnymi są stosunkowo trwałe przy temperaturze normalnej, nietrwałość ich wzrasta przy wzrastającej temperaturze, a przy temperaturze wrzenia roztworu zostaje wypędzony całkowicie kwaśny gaz. Stopień regeneracji absorbensa waha się przy zastosowaniu technicznem, w zależności od temperatury w regeneratorze oraz od czasu działania wyższej temperatury na płyn podczas procesu kołowego.

Proces można przeprowadzić w aparatach różnego rodzaju sposobem okresowym lub ciągłym. Na załączonym rysunku przedstawiono schematycznie przekrój pionowy urządzenia stosowanego do procesu ciągłego.

W powyższym aparacie umieszczono wieżę absorbcyjną 10, najlepiej w postaci kolumny odpowiedniej wysokości, zaopa-

trzonej w przegrody zmieniające kierunek i wypełnione żwirem lub innym środkiem wypełniającym celem osiągnięcia zmniejszenia szybkości strumienia spływającego wzdłuż płynu i zwiększenia kontaktu tegoż płynu z gazem płynącym w przeciwnym kierunku. We wnętrzu wieży absorbcyjnej znajduje się środek absorbujący. Absorbens doprowadza się nieprzerwanie do górnej części wieży absorbcyjnej przewodem 11, podczas gdy gaz traktowany wprowadza się do dolnej części wieży absorbcyjnej przewodem 12. Potraktowany gaz uchodzi w górnej części wieży przewodem 13, podczas gdy adsorbens z pochłoniętymi gazami odpływa z dołu przewodem 14.

Z wieżą absorbcyjną łączy się regeneratory 15 posiadający odpowiednie urządzenie, celem spowodowania ścisłego zetknięcia się spływającego wzdłuż środka pochłaniającego, wzbogaconego w gaz pochłonięty, i wznoszącego się w górę gazu oddzielonego od środka pochłaniającego w regeneratorze. Środek pochłaniający zawierający gaz pochłonięty, prowadzi się przewodem 14 do pompy 17, skąd tłoczy się go przewodem 16 na górę wieży regeneracyjnej. U dołu wieży regeneracyjnej znajduje się urządzenie ogrzewające, na przykład węzownica ogrzewana parą 18. Gaz uchodzący z środka pochłaniającego w wieży regeneracyjnej odprowadza się u góry przewodem 19, podczas gdy pompa 20 odbiera regenerowany środek pochłaniający przewodem 21 z dna wieży i pompuje do przewodu 11 prowadzącego do wieży absorbcyjnej. Nieodzowne jest, aby w wieży regeneracyjnej panowała wyższa temperatura, niż w wieży absorbcyjnej. A zatem wskazane jest ogrzewanie płynu przepływającego przewodem 16 i ochładzanie płynu płynącego przewodem 11. Osiąga się to przy pomocy odpowiedniego wymiennika ciepła 22. Płynący z dna wieży regeneracyjnej przewodem 21 roztwór przechodzi przez powyższy wymiennik cie-

pła w jednym kierunku, podczas gdy nasycony środek pochłaniający z dna wieży absorbcyjnej przechodzi przez wymiennicz ciepła w kierunku przeciwnym do górnej części wieży regeneracyjnej. Przewód 11 między dnem wymiennicza ciepłego i górną częścią wieży absorbcyjnej zaopatrzony jest dodatkowo w chłodnicę 23.

Przy wykonywaniu sposobu wprowadza się traktowany gaz przewodem 12, a następnie w wieży absorbcyjnej gaz wznosi się w górę. Dwutlenek węgla, dwutlenek siarki albo siarkowodor działaniem środka pochłaniającego zostaje usunięty i gaz traktowany uchodzi przewodem 13. Środek pochłaniający wraz z pochłoniętym gazem odbiera się przewodem 14, podgrzewa ogrzewaczem 18 i wymienniczem ciepła 22 i doprowadza w pobliżu wierzchołka wieży regeneracyjnej. Wewnątrz ostatniego urządzenia ścieka na dno i oddaje gazy pochłonięte, które w końcu uchodzą przewodem 19. Dalsza część pochłoniętych gazów zostaje wypędzona przez węzownicę parową 18. Regenerowany środek pochłaniający ochładza się w wymienniczu ciepła 22 i w chłodnicy 23 i powraca do wieży absorbcyjnej. W ten sposób proces jest ciągły.

W pewnych przypadkach albo przy pewnych środkach pochłaniających ogrzewa się roztwór w wieży regeneracyjnej do takiej temperatury, iż niewielka ilość rozpuszczalnika albo organicznego związku azotowego może wyparować. Celem uniknięcia strat, korzystnie jest umieścić skraplacz na wierzchołku wieży regeneracyjnej. Na rysunku zaznaczono skraplacz 24, w którym chłodzony płyn, np. woda, krąży dookoła układu rur, umieszczonego między rurą dopływową i odpływową 26. Ochłodzone kwaśne gazy opuszczają skraplacz przewodem 27, podczas gdy skropliny zawierające albo rozpuszczalnik, albo organiczny związek azotowy lub oba, powracają kolanem 28 do górnej części wieży regeneracyjnej.

Niniejszy sposób nadaje się do traktowania dużej ilości gazów. Tylko dla przykładu przerabia się gazy kominowe, celem odzyskania dwutlenku węgla w nich zawartego, albo gazy z pieców do prażenia pirytów, celem odzyskania dwutlenku siarki. W obu powyższych przykładach traktuje się gazy, celem odzyskania cennych składników z gazów nieużytecznych. Z drugiej strony, niniejszy sposób można zastosować do traktowania gazu ziemnego, świetlnego, generatorowego, wodnego albo wodoru, celem usunięcia dwutlenku węgla, dwutlenku siarki lub innych kwaśnych gazów, celem oczyszczania traktowanego gazu, przez co lepiej nadaje się do przeznaczonego celu.

Dwutlenek węgla usuwa się z gazu ziemnego przy przygotowywaniu go do wyodrębnienia helu lub z powietrza przeznaczonego do skraplania, celem wyzyskania tlenu.

Tam gdzie wodór wytwarza się z koksu, traktuje się wodór, celem usunięcia siarkowodoru, znajdującego się często w znacznych ilościach i stanowiącego niepożądane zanieczyszczenie wodoru.

Samo się przez się rozumie, iż przytoczone urządzenie jest tylko podane dla przykładu, może się w szczegółach różnić w szerokich granicach i może zawierać odpowiednie urządzenia znane powszechnie w przemyśle.

Wielkość i pojemność aparatu oraz rodzaj środków użytych, celem zwiększenia działania absorbcyjnego lub regeneracyjnego, mogą się wahać w stosunkowo dużych granicach, zależnie od rodzaju i objętości traktowanego gazu i procentowej zawartości składnika usuwanego.

Dzięki dużemu stopniowi absorbcji i regeneracji, wieże absorbcyjne i regeneracyjne mogą być znacznie niższe, niż to możliwe przy użyciu innych środków pochłaniających, takich jak alkalia albo węglany.

Zasadniczo całkowita regeneracja może

być osiągnięta bez zastosowania silnego gotowania albo przedmuchiwania powietrza, co połączone jest z pewną absorbcją środka pochłaniającego.

W niniejszym wynalazku nie jest konieczne, ani pożądane stosowanie nieorganicznej zasady. Taka zasada może w pewnych przypadkach działać bardzo szkodliwie na użytą aminę. W pewnych przypadkach mała ilość węglanu sodu lub innego podobnego związku nieorganicznego może nie być szkodliwa, lecz dodatek takiej zasady nie wpływa korzystnie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oddzielania kwaśnych gazów z mieszanin gazowych przez ścisłe zetknięcie mieszaniny gazowej z płynnym środkiem absorbcyjnym, znamienny tem, że jako środka absorbcyjnego używa się aminę, wybraną z grupy alifatycznych lub cykloparafinowych amin, która nie zawiera grupy karboksylowej i posiada punkt wrzenia zasadniczo nie niższy od 100°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że stosuje się jako środek pochłaniający amino-alkohol.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako środek pochłaniający stosuje się alifatyczny amino-alkohol.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się jako środek pochłaniający aminę cykloparafinową.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako środek pochłaniający stosuje się cykloheksylaminę.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako środek pochłaniający stosuje się trzeciorzędną heterocykliczną aminę.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako środek pochłaniający stosuje się trzeciorzędny heterocykliczny amino-alkohol.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako środek pochłaniający używa się piperydylo-etanol.

The Girdler Corporation.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

