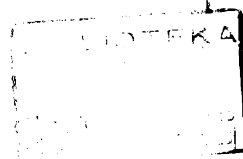


Warszawa, 20 czerwca 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 016 17 620



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23040.

Kl. ~~12 i, 21.~~

120, 17/60

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania dwutlenku siarki z gazów.

Patent dodatkowy do patentu Nr 21715.

Zgłoszono 15 lutego 1935 r.

Udzielono 28 marca 1936 r.

Pierwszeństwo: 20 lipca 1934 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 22 czerwca 1950 r.

Wiadomo, że dwutlenek siarki można otrzymywać z odpowiednich gazów przez traktowanie ich mieszaniną amin aromatycznych oraz wody i ogrzewanie produktu reakcji, poczem pozostałą mieszaninę absorbcyjną stosuje się ponownie do traktowania gazów, zawierających dwutlenek siarki.

Jednakże przy takim powtarzaniu procesu absorpcji występują zakłócenia pracy, powodowane gęstnieniem i pienieniem się mieszaniny absorbcyjnej, które wzmagają się wkrótce do tego stopnia, że przeprowadzanie mieszaniny absorbcyjnej przez przewody, pompy i aparaty i dalsze

jej stosowanie w obiegu kołowym staje się niemożliwe. Stwierdzono, że te zakłócenia procesu są wynikiem utleniania kwasu siarkawego, wskutek czego powstają i wydzielają się siarczany użytych w procesie zasad organicznych; siarczany te są trudniej rozpuszczalne od pierwotnie utworzonych siarczynów odpowiednich zasad organicznych.

Obecnie wykryto, że wymienionych zakłóceń procesu można uniknąć przez doprowadzenie w odpowiedniej chwili materiałów, które zapobiegają łączeniu się jonów SO_4 , powstających w reakcjach ubocznych, z zasadami organicznymi lub

też powodują rozszczepienie już utworzonych siarczanów zasad organicznych, uwalniając te ostatnie.

Według patentu Nr 21715 uzyskuje się to przez dodawanie materiałów, mogących przeprowadzać jony SO_4 w rozpuszczalne w wodzie siarczany nieorganiczne, które dzięki temu przechodzą do roztworu w wodnej fazie mieszaniny absorbcyjnej.

Dalsze badania wykazały, że łączeniu się jonów SO_4 z zasadami organicznymi można zapobiec przez dodawanie do mieszaniny absorbcyjnej związków wapniowców, które, jak np. tlenki, wodorotlenki, węglany, obojętne i kwaśne siarczyny i inne sole wapniowcowe słabych kwasów, np. wapnia, lub też mieszanina tych substancji, tworzą z jonami SO_4 praktycznie nierozpuszczalne siarczany wapniowców.

Przy zastosowaniu siarczynów wapniowców kwas siarkawy, odszczepiający się przy tworzeniu siarczanu, łączy się z kwasem siarkawym, otrzymywanym w procesie absorbcji. W razie dodania do mieszaniny absorbcyjnej zasadowych związków wapniowców przed lub podczas działania gazu, zawierającego dwutlenek siarki, związki te ulegają pod działaniem dwutlenku siarki najpierw przemianie na siarczyny, które przy następnej ogrzewaniu mieszaniny absorbcyjnej, obciążonej SO_2 , ulegają z utworzonymi w niej siarczanami zasad organicznych przemianie, odszczepiając SO_2 .

Jako środek absorbcyjny można stosować zasady organiczne, zwłaszcza aromatyczne i alifatyczne aminy najrozmaitszych odmian cyklicznych i niecyklicznych, jak np. anilinę i jej homologi, toluidyny i ksylidyny, jak również tego rodzaju związki z alkiłowaną grupą aminową, następnie pirydynę, zasady pirydynowe, chinolinę, trójetanoloaminę, hydroksylaminy, hydrazyny i t. d., jak również mieszaniny zasad lub materiały, zawierające zasady wyszczególnione lub mieszaniny tych zasad,

które, jak np. ksylidyna techniczna, są łatwo dostępne po stosunkowo niskich cenach, jako techniczne surowce i półprodukty.

Proces absorbcji można przeprowadzać w znany sposób w umiarkowanych temperaturach, nieprzekraczających najkorzystniej około $35^{\circ}C$ i pod zwiększonym ciśnieniem. Stosunek ilościowy środka absorbcyjnego i wody może się wahać w szerokich granicach zależnie od rodzaju środka absorbcyjnego, temperatury, ciśnienia i innych warunków pracy. Przy stosowaniu ksylidyny surowej okazało się rzeczą korzystną używanie prawie jednakowych ilości ksylidyny i wody. Przy stosowaniu gazów prażelnych o zawartości 7% objętościowych SO_2 1 mol ksylidyny absorbuje około 1 mola SO_2 .

Rozkład siarczynów zasad organicznych, utworzonych w procesie absorbcyjnym, następuje z rozszczepieniem i odzyskiwaniem wolnych zasad w podwyższonej temperaturze, np. w temperaturze od 65° do $105^{\circ}C$, w aparacie destylacyjnym lub w odpowiedniej kolumnie. Przy użyciu zmniejszonego ciśnienia proces rozkładu można prowadzić w odpowiednio niższych temperaturach. Przez zastosowanie urządzeń chłodzących i skraplających pary środka absorbcyjnego, zawarte w przepływających gazach, można skraplać i doprowadzać zpowrotem do mieszaniny absorbcyjnej. Przy właściwym prowadzeniu procesu rozkładu z mieszaniny absorbcyjnej w każdej operacji można ponownie odzyskiwać około 98% uprzednio zaabsorbowanego SO_2 .

Pozostająca mieszanina środka absorbcyjnego i wody może być użyta do absorbcji ponownie w procesie kołowym.

Związków wapniowców można dodawać do mieszaniny absorbcyjnej w zwykłej lub w podwyższonej temperaturze, np. powyżej $70^{\circ}C$, przed, podczas, a nawet po procesie absorbcji, przyczem mieszaninę ab-

sorbcyjną tworzy mieszanina ciekła, zawierająca zasady organiczne i wodę oraz SO_2 lub też nie zawierająca jeszcze SO_2 .

Powstające siarczany wapniowców, utworzone przez związanie reszt SO_4 , tworzących się w mieszaninie absorbcyjnej wskutek procesów utleniania lub przez rozszczepienie powstałych już uprzednio siarczanów zasad organicznych, można oddzielać od ciekłej mieszaniny reakcyjnej zarówno natychmiast, jak również dopiero w jednej z następnych faz sposobu, stosując znane metody, np. filtrowanie i dekantację. Pozostałą ciecz można ponownie wprowadzić do procesu kołowego. Jest rzeczą najkorzystniejszą przeprowadzanie wytrącania siarczanu wapniowca oraz oddzielanie go od cieczy gorącej uskutecznić po procesie odpędzania SO_2 z cieczy.

Ilość dodawanych związków wapniowców odmierza się w ten sposób, aby wystarczyła ona akurat do rozkładu siarczanów zasad organicznych, zawartych w mieszaninie absorbcyjnej. Można ją jednak w ten sposób odmierzyć, aby wystarczyła również do rozkładu niewielkich resztek siarczynów, pozostających częściowo w zasadach organicznych, częściowo w wodnej fazie przy odpędzaniu SO_2 , przez co w każdej operacji można całkowicie odzyskać absorbowany dwutlenek siarki. W tym celu przed procesem absorbcji do mieszaniny absorbcyjnej można dodawać materiału dodatkowego w odpowiednim nadmiarze. Znajdujące się przytem od początku wapno palone przemienia się pod działaniem dwutlenku siarki najpierw w siarczan wapnia, który podczas następującego potem ogrzewania mieszaniny reakcyjnej, uskutecznianego w celu odpędzenia zaabsorbowanego dwutlenku siarki, reaguje z pierwotnie utworzonym siarczanem zasady organicznej, odszczepiając wolną zasadę i dwutlenek siarki.

Przy prowadzeniu procesu w opisany sposób można uniknąć wymienionych na

początku zakłóceń biegu pracy i do świeżych procesów absorbcji bez znaczniejszych strat stosować ponownie tę samą ilość zasady organicznej.

Według wynalazku straty zasad organicznych można jeszcze bardziej ograniczyć przez to, że gazem odlotowym z procesu absorbcji i dwutlenkiem siarki, otrzymanym przez ogrzewanie roztworu siarczynu, wytwarzanego przy procesie absorbcji, działa się w obecności wody na związki wapniowców powyżej wymienionego rodzaju, nadające się do wytrącania kwasu siarkowego, powstającego podczas procesu absorbcji, przy jednoczesnem rozszczepianiu już utworzonych siarczanów zasad organicznych według powyżej opisanego sposobu, lub też na mieszaninę takich materiałów.

Odpowiednie materiały dobiera się w każdym poszczególnym przypadku w zależności od warunków. Skoro przy traktowaniu gazu odlotowego z procesu absorbcji chodzi o to, aby z gazu oprócz zawartej w nim jeszcze zasady organicznej usunąć również dwutlenek siarki, wówczas do traktowania tego gazu stosuje się substancję, reagującą zasadowo, lub węglan albo obojętny siarczyn normalny, jednakże nie siarczyn kwaśny, który zawiera zbyt wiele kwasu siarkawego, aby móc pobrać z gazu zawarte w nim jeszcze resztki SO_2 .

Ponieważ z drugiej znów strony przy traktowaniu stężonego dwutlenku siarki, otrzymanego przez ogrzewanie roztworu absorbcyjnego, zawierającego SO_2 , wymienione materiały, użyte do traktowania, wraz ze wzrostem ich zasadowości pobierają z gazu większe ilości SO_2 , tworząc dwusiarczyny, to w przypadku, gdy chodzi o uniknięcie tego zjawiska, stosuje się kwaśne siarczyny lub dwusiarczyny, które posiadają również zaletę większej chłonności zasad organicznych.

Węglanów wapniowców nie stosuje się w przypadkach, w których wywiązywanie

się dwutlenku węgla wskutek reagowania tych węglanów z siarczanami zasad organicznych mogłoby przeszkadzać, np. przy traktowaniu odpędzonego z roztworu absorbcyjnego stężonego dwutlenku siarki, który ma być następnie skroplony.

Traktowanie można przeprowadzać w ten sposób, że gaz, który ma być oczyszczony, przeprowadza się przez wieżę, zraszaną roztworem lub zawiesiną odpowiedniej substancji, np. mlekiem wapniennym lub zawiesiną węglanu wapnia.

Przy stosowaniu substancji, niereagujących kwaśno, oprócz absorpcji resztek zasad organicznych, zawartych w traktowanym gazie, przez pobieranie dwutlenku siarki, np. resztek dwutlenku siarki z gazów odlotowych z procesu absorpcji, otrzymuje się siarczyn wapniowcowy obok resztek wolnego wodorotlenku wapniowcowego lub też obok kwaśnego siarczynu wapniowcowego.

Po dostatecznym wzbogaceniu zasadami organicznymi można roztwory i mieszaniny, otrzymane w ten sposób, doprowadzić następnie do procesu głównego, przyczem zawarty w nich siarczyn wapniowcowy rozszczepia powstałe wskutek reakcji ubocznych siarczany zasad organicznych na wolne zasady organiczne i siarczany wapniowcowe, dające się oddzielić od cieczy. Jednocześnie zasada organiczna, związana wskutek procesu przemysławania w postaci siarczynu, np. jako siarczyn ksyldyny, zostaje uwolniona, odszczepiając siarczyn, przyczem ulatnia się dwutlenek siarki, dzięki czemu wyzyskuje się zarówno zbierające się w roztworze zasady organiczne, jak i zawarty w roztworze kwas siarkawy.

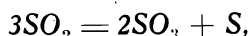
Możliwość usuwania ostatnich śladów zasad organicznych w powyżej opisany sposób posiada wielkie znaczenie dla głównego sposobu otrzymywania stężonego dwutlenku siarki, ponieważ nietylko umożliwia odzyskiwanie odpowiednich ilości za-

sad, lecz również, co jest rzeczą szczególnie korzystną, wyklucza zupełnie zakłócenia, któreby mogły wynikać przy dalszym stosowaniu dwutlenku siarki do pewnych celów, np. do skraplania, wskutek obecności w nim zasad organicznych.

Sposób według wynalazku można również przeprowadzać tak, że gaz, zawierający SO_2 , np. gaz prażelny, przeprowadza się przez układ wielu połączonych jedna za drugą wież, zawierających materiał wypełniający, przez które mieszaninę ksyldyny i wody pompuje się zdołu do góry. Uchodzący gaz, w znacznej mierze pozbawiony SO_2 , przechodzi następnie przez wieżę, zraszaną mlekiem wapniennym, przyczem jednocześnie ślady ksyldyny, porwane z resztkami SO_2 , zostają usunięte ze strumienia gazu. Zamiast mleka wapiennego lub oprócz niego można przyczem stosować zawiesinę siarczynu wapnia lub też zawiesinę, wzbogaconą w siarczyn wapnia w opisany powyżej sposób, która wiąże resztę ksyldyny, zawartej w gazie odlotowym, podczas gdy SO_2 pozostaje w postaci rozpuszczonego kwaśnego siarczynu wapniowcowego. Otrzymanej w tej wieży mieszaniny, zawierającej siarczyn wapniowcowy obok wolnego wodorotlenku wapniowcowego lub rozpuszczonego kwaśnego siarczynu, dodaje się bądź do mieszaniny absorbcyjnej, płynącej z wieży, wymienionej na pierwszym miejscu, w ilości, równoważnej zawartości siarczanu po ukończeniu absorpcji, bądź też dopiero podczas odpędzania SO_2 , albo też dopiero po ukończeniu odpędzania, w oddzielnej operacji w celu przemiany siarczanów zasad organicznych w pozostałości podestylacyjnej. W każdym bądź razie, dzięki takiemu sposobowi pracy uzyskuje się to, że nawet SO_2 , wymyty w powyżej opisany sposób, zostaje wyzyskany.

Następnie wykryto, że przy przeprowadzaniu procesu absorpcji, jak również przy odpędzaniu dwutlenku siarki z zawierają-

cych go roztworów, jest rzeczą szczególnie ważną, aby możliwie unikać obecności siarki lub materiałów, wydzielających siarkę. Mianowicie, okazało się, że powstawanie siarczanu następuje nie tylko w wyniku utlenienia dwutlenku siarki działaniem tlenu, porwanego gazami prażelnymi, lecz również może nastąpić wskutek procesu samoutleniania się, przebiegającego według wzoru



przyczem pośrednio powstają tioniany lub wielotioniany. Ten proces samoutlenienia w znacznej mierze zostaje katalitycznie przyspieszony działaniem siarki pierwiastkowej, tak iż już niewielkie ilości siarki pierwiastkowej, wprowadzonej do cieczy reakcyjnej w jakiejkolwiek postaci lub uwolnionej ze składników reakcji, już w krótkim czasie mogą spowodować nagromadzenie się niezwykle dużych ilości siarczanu, a tem samem zakłócić bieg pracy.

Z tego powodu nie należy stosować związków wapniowcowych, zawierających siarkę pierwiastkową albo wytwarzających ją w danych warunkach, a więc np. siarczków wapniowcowych albo wodorotlenku baru, zawierającego siarczek baru i otrzymanego przez redukcję siarczanu baru węglem.

Przy stosowaniu materiałów, niezawierających i niewydzielających siarki, sposób według wynalazku daje również korzyść znacznie mniejszego zużycia materiałów dodatkowych odpowiednio do mniejszych ilości siarczanów organicznych, które mają być rozszczepione, jak również mniejszych strat zasad organicznych, które przy oddzielaniu wytrąconych siarczanów wapniowców zawsze im towarzyszą i których ilość oczywiście zmniejsza się odpowiednio wraz z ilością siarczanów wapniowcowych.

Proponowano już, aby przy otrzymaniu

dwutlenku siarki z gazów przez traktowanie ich wodnym roztworem określonych soli, dobranych tak, aby w czasie trwania procesu absorpcji roztwór był stale jednorodny, usuwać od czasu do czasu niewielkie ilości kwasu siarkowego, które przy dłuższym okresie pracy nagromadzają się w roztworze, przez wytrącanie węglanem baru.

W przeciwieństwie do tego w niniejszym sposobie do absorpcji nie stosuje się soli, rozpuszczalnych w wodzie, lecz zasady organiczne, przeważnie trudnorozpuszczalne w wodzie, przyczem nie chodzi tu o pracę w roztworze jednorodnym, lecz o pracę w cieczy jednorodnej tylko w ostatnim okresie procesu absorpcji, natomiast w większej części okresu roboczego niejednorodnej, składającej się z jednej strony z fazy wodnej, a z drugiej strony z ciekłej zasady organicznej. Jest rzeczą znaną, że w tego rodzaju środowiskach podział faz zwłaszcza w obecności bardzo rozdrobnionych ciał stałych napotyka na znaczne trudności. Z tego powodu obawiano się, że stałe oddzielanie osadów siarczanu wapniowcowego od cieczy, wskutek powstawania emulsji, w praktyce uniemożliwi przeprowadzanie tego sposobu; w uprzednio wspomnianych znanych sposobach niebezpieczeństwo to oczywiście nie zachodziło, ponieważ wydzielenie się osadu siarczanu wapniowcowego ze stale jednorodnej cieczy, np. przez zwykłe filtrowanie, nie jest związane z trudnościami.

Te obawy były tem bardziej uzasadnione, że w trakcie procesu nie tylko następowała stała zmiana jednorodności i niejednorodności ciekłej fazy, lecz również — stała zmiana wzajemnego stosunku ciężaru właściwego fazy wodnej i fazy zasad organicznych. Mianowicie, przed rozpoczęciem procesu absorpcji faza zasady organicznej jest lżejsza od fazy wodnej, a więc stanowi warstwę położoną wyżej. Podczas procesu absorpcji grubość

dolnej warstwy zwiększa się wskutek rozpuszczania utworzonego siarczynu zasady, np. siarczynu ksylidyny, zmniejsza się zaś grubość górnej warstwy, zawierającej pozostałą jeszcze zasadę; po całkowitem przeprowadzeniu zasady w jej siarczyn cała ciecz staje się jednorodna. Przy odpędzaniu SO_2 przez ogrzewanie zjawisko to cofa się, aż cała ciecz znów rozdzieli się na warstwę górną, zawierającą całkowitą ilość zasady, i dolną, zawierającą fazę wodną, o ile nie powstanie siarczan.

Powstawanie siarczanu zakłóca jednak te stosunki, gdyż siarczan, krystalizujący w postaci drobnych kryształów, przemienia mieszaninę absorbcyjną w gęstą masę, która nie rozdziela się na fazy nawet przy ogrzewaniu w celu odpędzenia SO_2 . Te stosunki są szczególnie niekorzystne ze względu na to, że fazę wodną, w której przy ciągłym jej używaniu gromadzą się zanieczyszczenia, należy usuwać, co wymaga oczywiście łatwego rozdzielania cieczy na warstwę wodną i warstwę zasady organicznej.

Zupełnie niespodzianie obawy, połączone z powstawaniem osadu siarczanu wapniowcowego, nie potwierdziły się. Okazało się natomiast, że te osady, a nawet osady siarczanu wapnia, które są tem niebezpieczne, że powodują powstawanie pulchnych wodorotlenków, łatwo i szybko oddzielają się od fazy ciekłej, a jednocześnie powstające emulsje siarczanów zasad organicznych i wodnej cieczy bardzo szybko znikają, co było również zupełnie niespodziewane, ponieważ nie można było przewidzieć, że dodawane związki wapniowcowe tak szybko i całkowicie ulegają przemianie, reagując z rozpuszczonemi w ciekłej zasadzie siarczanami tejże zasady.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania dwutlenku siarki z gazów przez traktowanie ich mie-

szaniną zasad organicznych, np. amin aromatycznych, i wody i późniejsze ogrzewanie produktu reakcji według patentu Nr 21715, znamienny tem, że dodaje się związków wapniowcowych, zwłaszcza wapniowych, np. tlenków, wodorotlenków, węglanów, siarczynów obojętnych i kwaśnych oraz innych soli słabych kwasów, które zapobiegają szkodliwemu występowaniu trudnorozpuszczalnych siarczanów zasad organicznych przez wytrącenie kwasu siarkowego, powstającego w reakcji ubocznej, w postaci siarczanów wapniowcowych, jednocześnie rozszczepiając już utworzone siarczany zasad organicznych, oraz przyspieszają rozdzielanie się faz.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na gaz odlotowy z procesu absorbcyjnego lub na dwutlenek siarki, otrzymywany przez ogrzewanie roztworu siarczynu, pochodzącego z procesu absorbcji, w obecności wody, działa się odpowiednim związkiem wapniowcowym lub mieszaniną takich związków.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że roztworów lub zawiesin płóczkowych, w celu całkowitego odzyskania zawartych w nich środków absorbowanych i absorbujących, dodaje się do mieszanin absorbujących, aby związać kwas siarkowy lub rozszczepić siarczany zasad organicznych, powstające w reakcjach ubocznych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że dodaje się materiałów, praktycznie wolnych od siarki pierwiastkowej lub materiałów, które w warunkach reakcji nie przyczyniają się do wydzielania się siarki.

Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

