



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253088

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 H 23/00

(22) Přihlášeno 12 04 85

(21) PV 2688-85

(40) Zveřejněno 12 03 87

(45) Vydáno 16 05 88

(75)

Autor vynálezu

ČERVINKA MAX ing. CSc., MÁLKOVÁ ZDENA ing., KOSAR PETR ing., PARDUBICE,
KUS MIROSLAV, HRADEC KRÁLOVÉ, ČAPEK JAROSLAV ing., VELVARY

(54) Způsob čištění acetyleny od fosfinu, arsinu, amoniaku a sirných sloučenin

Způsob čištění acetyleny od fosfinu, arsinu, amoniaku a sirných sloučenin propíráním kyselinou sírovou tak, že se surový acetylen, odcházející z vyvíječe acetyleny nasycený vodní párou, obsahující výše uvedené látky a homology acetyleny nejprve částečně vysuší propráním vodou o teplotě 0 až 25 °C do obsahu vody max. 15 g/m³, pak se propírá kyselinou sírovou o koncentraci 60 až 80 %, dále se propírá kyselinou sírovou o koncentraci 80 až 100 % v množství 70 až 20 kg/t acetyleny a v koncovém stupni alkalickým roztokem s alkalitou 1 až 30 % vztaženo na NaOH v množství 0,5 až 3,5 kg/t acetyleny.

Vynález se týká způsobu čištění acetyleny od fosfinu arsinu, amoniaku a sirných sloučenin.

Pro způsoby čištění acetyleny od uvedených látek byla ve světovém měřítku vypracována řada postupů. Tak podle DRP 715 678 je acetylen nejprve sušen silikagelem, pak je sprchován kyselinou sírovou 80 až 100%. Fosfin absorbovaný v kyselině je oxidován peroxidem vodíku, kyselinou dusičnou nebo dvojchromanem. Při tomto postupu dochází ke značným ztrátám acetyleny, vyčištěný acetylen obsahuje kysličníky dusíku a kysličník siřičitý.

Pro čištění acetyleny od fosfinu, organických sloučenin síry a nenasycených vyšších uhlovodíků jsou známy způsoby promývání kyselinou sírovou, popřípadě směsí kyseliny sírové a fosforečné. Většinou jsou však přidávána oxidovadla nebo katalyzátory urychlující průběh reakcí.

Pro oxidaci fosfinu je v DBP 906 005 použita kyselina dusičná. Podle čs. pat. 112 239 jsou nečistoty z acetyleny oxidovány v roztoku 100% H_2SO_4 oxidem sírovým, který je přidáván do čištěného plynu v plynné formě nebo do kyseliny ve formě olea. Belgický patent používá protiproudé promývání acetyleny, připraveného z karbidu a obsahujícího sloučeniny síry, fosforu a arsenu, kyselinou sírovou 85 až 90% při teplotě 30 až 40 °C. Podle SSSR pat. 171 861 je acetylen rovněž čištěn kyselinou sírovou, pro lepší účinnost je do ní přidáván síran rtuťnatý, popřípadě podle SSSR patentu 245 080 síran měďnatý. Podle patentu NSR 2 549 399 a DOS 2 625 039 je acetylen z karbidu čištěn promýváním s kyselinou sírovou v náplňové věži. Kyselina sírová je nastříkována o koncentraci 96 %, z věže vytéká o koncentraci 45 %. Vzhledem k zanášení náplně polymerními látkami je třeba věž periodicky promývat roztokem louhu.

Doposud známé postupy čištění acetyleny promýváním kyselinou sírovou vykazují řadu nedostatků. Spotřeba kyseliny sírové je závislá na obsahu reagujících nečistot a vody v acetyleny vstupujícím do absorpce. Při sušení samotnou kyselinou sírovou je její spotřeba neúnosně vysoká. Předřazené sušení silikagelem vyžaduje pečlivou manipulaci při periodické regeneraci náplně sušiče. Při pouhém průchodu kyseliny sírové prací věží reakční doba nepostačuje pro úplné proreagování fosforovodíku, takže je nutné používat přídatná oxidovadla nebo doplňovat kyselinu katalyzujícími přísadami.

V případě, že fosfin rozpuštěný v koncentrované kyselině není zcela zoxidován, desorbuje se ihned po jejím zředění. Pokud v tomto případě uniká do volné atmosféry, dojde k jeho samovznícení. Aby bylo zabráněno tomuto samovznícení, je podle dalších patentů koncentrovaná kyselina zředována přímo v absorpční koloně vlhkostí z acetyleny. To samozřejmě enormně zvyšuje spotřebu kyseliny, mimoto dochází při ředění k vylučování polymerních úsad, které zanášejí při tomto pracovním postupu náplň kolony. Nyní bylo zjištěno, že tyto nedostatky lze odstranit použitím způsobu čištění a zařízení podle tohoto vynálezu.

Způsob čištění acetyleny od fosfinu arsinu, amoniaku a sirných sloučenin spočívá podle vynálezu v tom, že surový acetylen odcházející z vyvíječe o teplotě do 70 °C i více, obsahující fosfin, arsin, amoniak, sloučeniny síry a homology acetyleny a nasycený vodní párou se nejprve propírá v I. stupni vodou o teplotě 0 až 25 °C za částečného vysušení a současně odstranění části amoniaku. Částečně vysušený acetylen se propírá ve II. stupni kyselinou sírovou o nižší koncentraci 60 až 80 %, kde se zcela vysuší a odstraní se zbývající amoniak. Ve III. stupni se acetylen propírá kyselinou sírovou o vyšší koncentraci 80 až 100 %, kde je odstraněn fosfin a arsin.

Probíhajícími oxidačně redukčními reakcemi vznikají oxid siřičitý a sirovodík, které jsou z acetyleny odstraňovány ve IV. stupni alkalickým roztokem hydroxidu nebo uhličitanu alkalického kovu, popřípadě jejich směsí o celkové alkalitě 1 až cca 30 % (jako NaOH). Teplota ve II. až IV. stupni není rozhodující, může být v rozmezí od 0 do cca 50 °C.

Zařízení pro provádění postupu podle vynálezu je tvořeno soustavou kolon zapojených v sérii. V první koloně je acetylen skrácen vodou, ochlazován a tím částečně sušen. Kolony II.

a III. stupně mají každá připojen dostatečně dimenzovaný zásobník, ze kterého je kyselina čerpána zpět do horní části příslušné kolony.

Systém kolona-zásobník s recirkulací kyseliny je smyčkovým reaktorem, který zaručuje spolehlivé prореagování a tím odstranění především nebezpečného fosforovodíku. Čerstvá kyselina sírová je dávkována do III. stupně v množství postačujícím pro udržení požadované koncentrace. Kyselina ze III. stupně přechází do II. stupně, kde se dosouší acetylen z I. kolony. Ve IV. koloně je acetylen propírán alkalickým roztokem.

Na přiloženém výkresu je znázorněno technologické schéma čisticího systému podle vynálezu, kde 1 značí přívodní potrubí surového acetylenu do absorpční kolony 2, která je v horní části opatřena potrubím 3 pro přívod chlazené vody a v dolní části potrubím 4 pro odvod oteplené vody. Do absorpční kolony 6 je napojeno potrubím 5 pro přívod ochlazeného acetylenu, přičemž na její spodní část je napojen zásobník 7, z něž ústí trubka 8 pro dopravu kyseliny sírové o koncentraci 60 až 80 % na vrch absorpční kolony 6. Pro odvod přebytečné kyseliny je zásobník 7 opatřen potrubím 9 a absorpční kolona 6 je opatřena potrubím 10 pro odvod acetylenu z II. stupně, do absorpční kolony 11, která je na spodní části napojena na zásobník 12, ze kterého je kyselina sírová o koncentraci 80 až 100 % dopravována potrubím 13 do horní části kolony 11. K zásobníku 12 je napojeno potrubím 14 pro přepad přebytečné kyseliny do II. stupně, přičemž do potrubí 13 ústí současně potrubím 16 pro přívod čerstvé koncentrované kyseliny a kolona 11 je v horní části opatřena potrubím 15 pro odvod propaného acetylenu do absorpční kolony 17, do které v horní části ústí potrubím 18 pro přívod čerstvého alkalického roztoku. V dolní části kolony 17 je napojeno potrubím 19 pro odvod použitého alkalického roztoku a v horní části potrubím 20 pro odvod vyčištěného acetylenu.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení způsobu při dvou odlišných pracovních podmínkách.

P ř í k l a d 1

Do poloprovozního zařízení podle popisu uvedeného výše v textu byl uváděn technický acetylen rychlostí (150 ± 30) kg/h podle chodu vyvíječe. Z první kolony, skrápěné vodou o teplotě 3°C , odcházel acetylen o vlhkosti $6,8 \text{ g/m}^3$ do kolony II. stupně. V ní byl sušen cirkulující kyselinou sírovou koncentrace 72 % a odcházel do kolony III. stupně. V této další koloně byl propírán cirkulující kyselinou sírovou koncentrace 85 %. Čerstvá kyselina sírová koncentrace 98 % byla dávkována do systému III. kolony v množství 4,9 kg/h. Doba zdržení kyseliny v systému III. kolony byla 24 h, v systému II. kolony 22 h. Acetylen ze III. kolony byl propírán ve IV. koloně roztokem hydroxidu sodného koncentrace 4 %. Spotřeba NaOH byla 0,23 kg/h. Teplota cirkulujících kyselin a cirkulujícího louhu byla 10°C .

Vstupující technický acetylen obsahoval $(58,6 \pm 7,0) \cdot 10^{-3}$ % obj. fosfinu, sirovodíku cca $3 \cdot 10^{-3}$ % obj., arsinu cca $1 \cdot 10^{-3}$ % obj. Vystupující čistý acetylen obsahoval $(1,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$ procent obj. fosfinu, sirovodík a arsin nebyly prokázány. Čistý acetylen nebarvil reagenční papírek čerstvě napuštěný roztokem dusičnanu stříbrného.

P ř í k l a d 2

Do poloprovozního zařízení použitého k pokusu podle příkladu 1 byl uváděn technický acetylen rychlostí (290 ± 40) kg/h podle chodu vyvíječe. Kolona I. byla skrápěna vodou o teplotě 15°C . Acetylen, odcházející z kolony I o vlhkosti $15,3 \text{ g/m}^3$, byl v koloně II skrápěn kyselinou sírovou koncentrace 71 %. Vysušený acetylen byl v koloně III skrápěn kyselinou sírovou koncentrace 94 %. Čerstvá kyselina sírová koncentrace 100 % byla dávkována do systému kolony III v množství 12,2 kg/h. Doba zdržení kyseliny v systému kolony III byla 12 h, v systému kolony II 11 h. Acetylen odcházející z kolony III byl v koloně IV propírán cirkulujícím roztokem hydroxidu sodného koncentrace 25 %. Spotřeba NaOH byla 0,58 kg/h. Teplota cirkulujících kyselin a cirkulujícího louhu byla cca 22°C .

Vstupující technický acetylen obsahoval $(57,2 \pm 6,5) \cdot 10^{-3}$ % obj. fosfinu, cca $3 \cdot 10^{-3}$ % obj. sirovodíku a cca $1 \cdot 10^{-3}$ % obj. arsinu. Vystupující čistý acetylen obsahoval $(1,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$ % obj. fosfinu, sirovodík a arsin nebyly prokázány. Čistý acetylen nebarvil reagenční papírek čerstvě napuštěný roztokem dusičnanu stříbrného.

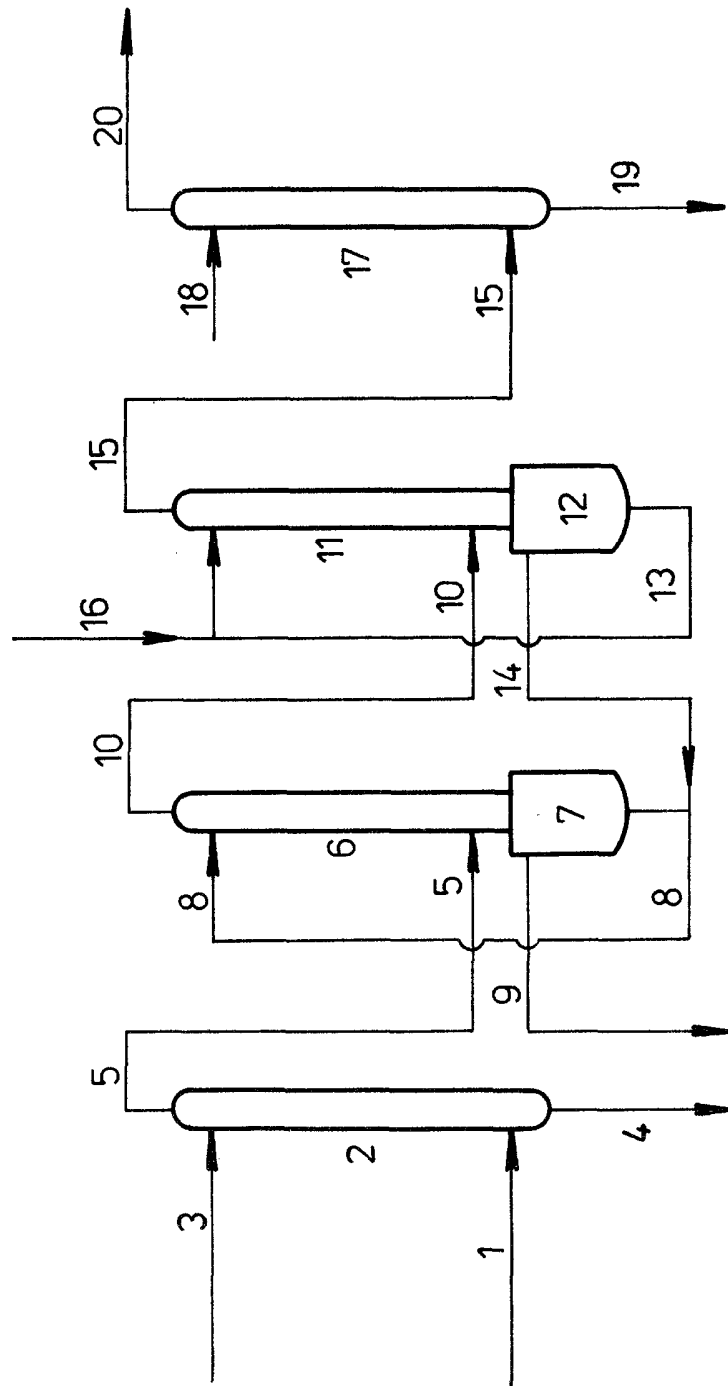
Výhody systému podle vynálezu spočívají v tom, že postup čištění a zařízení pro jeho realizaci snižují spotřebu kyseliny sírové v procesu čištění acetylenu proti dosavadním postupům, vylučují možnost proniknutí fosforovodíku rozpuštěného v kyselině sírové do míst, kde je kyselina ředěna za současného přístupu vzduchu, takže je vyloučena možnost samovznícení, kyselina sírová uvedené koncentrace rozpouští polymery acetylenu a jeho homologů, takže výplně nebo náplně kolon nejsou zanášeny těžko odstranitelnými polymerními usazeninami; dávkování čerstvé kyseliny sírové je oproti ostatním technologickým schémátům méně citlivé na okamžitý průtok acetylenu. Je odstraněna nutnost používat sikativ, například silikagel nebo chlorid vápenatý.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob čištění acetylenu od fosfinu, arsinu, amoniaku a sirných sloučenin propíráním kyselinou sírovou vyznačený tím, že se surový acetylen, odcházející z vyvíječe acetylenu nasycený vodní párou, obsahující výše uvedené látky a homology acetylenu nejprve částečně vysuší propráním vodou o teplotě 0 až 25 °C do obsahu vody max. 15 g/m³, pak se propírá kyselinou sírovou o koncentraci 60 až 80 %, dále se propírá kyselinou sírovou o koncentraci 80 až 100 % v množství 70 až 20 kg/t acetylenu a v koncovém stupni alkalickým roztokem s alkalitou 1 až 30 % vztaženo na NaOH v množství 0,5 až 3,5 kg/t acetylenu.

1 výkres

253088



Obr.