

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (6)

IZDAN 1 MARTA 1937

## PATENTNI SPIS BR. 12893

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Nemačka.

Postupak za hemisko ispiranje slabih gasovitih kiselina iz gasova.

Prijava od 4 aprila 1936.

Važi od 1 jula 1936.

Traženo pravo prvenstva od 4 aprila 1935 (Nemačka).

Poznato je odstranjivanje gasovitih slabih kiselina iz gasova, kada se isti obrađuju sa alkalno reagujućim tečnostima za ispiranje, koje se posle jednostavnim zagrevanjem mogu ponovaregenerisati. Kao takve tečnosti za ispiranje predlagane su na pr. organske baze, kao što su alkilolamini, alkilolimini, alkilenpoliamini itd., koje pripadaju najraznolikijim tipovima. Baze te vrste imaju nedostatak, što su isparljive i što iako u malim količinama, prelaze sa vodenom parom, koja se najčešće upotrebljuje za regenerisanje. Nasuprot tome, pretstavlja upotreba alkalno reagujućih soli slabih organskih kiselina, naročito soli aminokarbonskih kiselina, jedan napredak. Te soli su praktički neisparljive i imaju jaču moć apsorpcije nego organske baze i nego alkalne soli slabih neorganskih kiselina, koje su takode već preporučivane za čišćenje gasova. Ali, mali nedostatak tih soli, na pr. aminokarbonskih soli, leži u toj okolnosti, što iste pri jakom uzimanju slabih gasovitih kiselina, naročito ugljene kiseline, naginju stvaranju izlučivanja čvrstih tela.

Sada je pronađeno, da se pri prečišćavanju gasova sa alkalno reagujućim tečnostima, postižu naročito dobri rezultati, ako se upotrebljuju rastvori soli takvih amino- ili imino kiselina, koje se izvode od nekog primarnog, sekundarnog ili tercijernog amina, koji sadrži najmanje 2 N-atoma.

Kao amino-kiseline dolaze u obzir materije najrazličitijih vrsta.

Kao što je već pomenuto, mogu biti amini, iz kojih se izvode kiseline, primarni, sekundarni ili tercijarni amini. Najjedno-

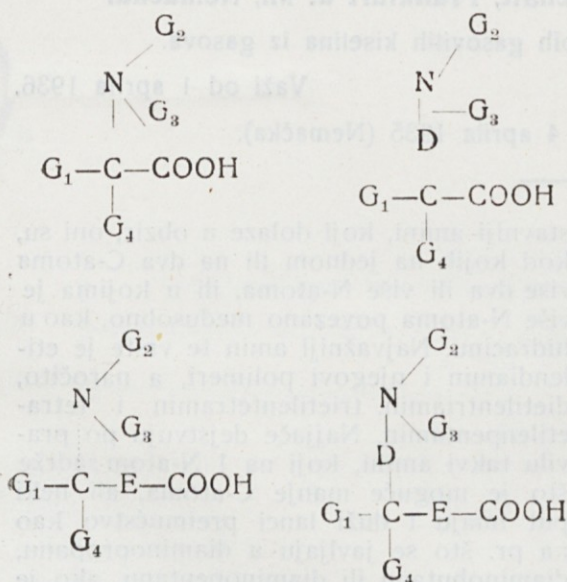
stavniji amini, koji dolaze u obzir, oni su, kod kojih na jednom ili na dva C-atoma vise dva ili više N-atoma, ili u kojima je više N-atoma povezano međusobno, kao u hidracinu. Najvažniji amin te vrste je etilendiamin i njegovi polimeri, a naročito, dietilentriamin, trietilentetramin i tetraetilenpentamin. Najjače dejstvuju po pravilu takvi amini, koji na 1 N-atom sadrže što je moguće manje C-atoma, ali neki put imaju i duži lanci preimućstvo kao na pr. što se javljaju u diaminopropanu, diaminobutanu ili diaminopentanu, ako je na pr. potrebna naročito mala isparljivost, ili ako se želi rastvorljivost u uljima.

Kiseline se iz tih amino jedinjenja, mogu proizvoljno izvoditi. Na pr. dolaze u obzir karbonske kiseline, koje se izvode iz jednobaznih kiselina alifatičnog reda, kao sirćetne kiseline, propionske kiseline ili buterne kiseline, ili iz dvo- ili višebaznih kiselina na pr. iz malonske kiseline, čilbarske kiseline, ili njihovih homologa ili iz trikarbalilne kiseline, ili iz mono- ili polioksi-kiselina, kao mlečne kiseline,  $\beta$ -oksi-buterne kiseline, vinske kiseline ili limunske kiseline, ili iz ketokiselina kao što je  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{COOH}$ , ili iz nezasićenih kiselina, kao maleinske kiseline. Takode mogu i aminokiseline, koje već sadrže jednu običnu ili supstituisanu aminogrupu, služiti kao osnovne supstance za kiseline, koje se upotrebljuju prema ovom pronalasku. Takode i iz aromatičnih jedinjenja, mogu se izvoditi kiseline, koje se upotrebljuju prema ovom pronalasku. U tom slučaju mogu one da sadrže u prstenu, ili lancu sa strane jednu



COOH-grupu ili takode jednu sulfo-, ili neku drugu neorgansku kiselinsku grupu. Isto tako mogu se potrebne supstance izvoditi i iz aromatičnih amina, pri čemu se amino grupa može nalaziti kako u prstenu, tao i u lancu sa strane. Takode i iz oksikiselina, kao salicilne kiseline, ili iz halogenskih kiselina, kao hlorbenzoekiseline, mogu se izvesti potrebne kiseline. Dalje, mogu sve te materije da imaju više jezgara, kao naftalin, ili antracen.

Dakle, uopšte uzevši, mogu se te kiseline izvoditi kako iz cikličnih, tako i iz izo-il heterocikličnih jedinjenja, sa jednim ili više prstenova. Naročito pogodne su takve kiseline, koje odgovaraju jednoj od sledećih formula:



Pri tome  $G_1$  i  $G_3$  predstavljaju vodonik, ili neku ugljovodoničnu grupu, koja može takode da ima, jednu oksigrupu, ili jednu primarnu, sekundarnu, ili tercijarnu aminogrupu, ili karboksilnu grupu, ili više od tih grupa.

$G_2$  predstavlja jednu ugljovodoničnu grupu, koja može sadržati takode jednu oks-, ili jednu primarnu, sekundarnu ili tercijarnu aminogrupu, ili jednu karboksilnu grupu ili više tih grupa.

$G_4$  predstavlja vodonik, ili jednu alifatičnu ugljovodoničnu grupu, koja može

sadržati takode jednu oks-, ili jednu primarnu, sekundarnu ili tercijarnu aminogrupu, ili jednu karboksilnu grupu, ili više tih grupa.

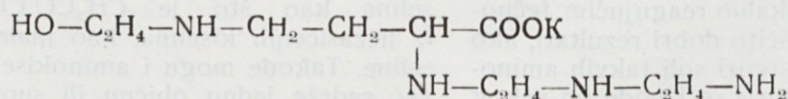
D i E predstavlja jednu ugljovodoničnu grupu, koja može sadržati takode jednu oks-, ili jednu primarnu, sekundarnu ili tercijarnu aminogrupu, ili jednu karboksilnu grupu, ili više tih grupa.

Pri svemu ovome, između grupa  $G$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ ,  $G_4$ , E i D može na proizvoljan način doći do zatvaranja prstenova.

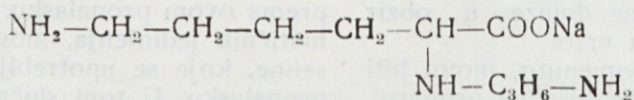
Prema pronalasku, te kiseline upotrebljuju se u obliku njihovih soli. Za stvaranje soli upotrebljive su sve neorganske ili organske baze, koje se za vreme ispiranja gasova i pri tome sledećoj regeneraciji ne talože, čime bi izazvale smetnje. Na pr. olovne soli i druge soli teških metala neupotrebljive su, ako se ispira sumporovodonik, pošto sulfidi ispadaju, koji se pri zagrevanju više ne rastvaraju. Mogu se upotrebiti soli slabih neorganskih i organskih baza, na pr. magnezijuma i cinka. Ali uopšte uzevši, preporučuje se, da se upotrebljuju soli jakih baza. Za to su pogodne naročito alkalije i zemno alkalije, naročito kalijum ili natrijum, ali su upotrebljive i jake organske baze, naročito one sa više N-atoma, kao na pr. tetrametilamonijev hidroksid, etilendiamin, ili etanolamini. Ako kiselina ima više kiselinskih grupa, onda mogu baze, vezane na pojedinim kiselinskim grupama, da su različite. Mogu se na pr. kalijum i natrijum međusobno menjati, ili neka neorganska sa nekom organskom, ili organske baze međusobno. Ako se upotrebljuju organske baze za stvaranje soli, može uz izvesne okolnosti da nastupi i zatvaranje prstena između te baze i kiseline.

Na kako se raznoliki način mogu menjati materije, koje se upotrebljuju prema ovom pronalasku, može se videti iz donje tablice u kojoj su navedene neke pogodne soli, naročito one iz najjednostavnijih članova reda masnih kiselina, etilendiamina i njegovih polimera:

1) Kalijeva so  $\gamma$  oksetilamino- $\alpha$ -dietilentriaminobuterne kiseline



2) Natrijeva so  $\alpha$ -propilendiamino- $\epsilon$ -aminokaprnske kiseline

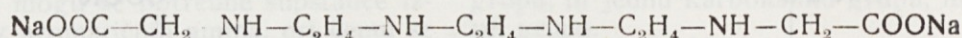




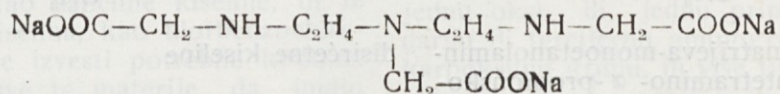




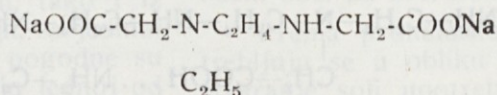
- 13) Natrijeva so trietilentetramino- disirćetne kiseline



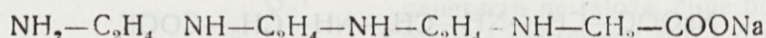
- 14) Natrijeva so dietilentriamino-tri- sirćetne kiseline



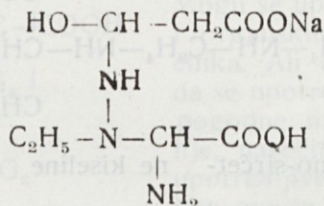
- 15) Natrijeva so etil-etilendiamino- disirćetne kiseline



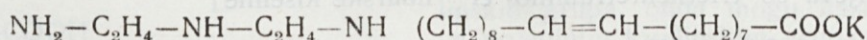
- 16) Natrijeva so trietilentetramino- sirćetne kiseline



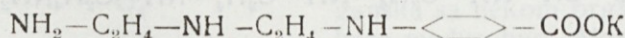
- 17) Mono-natrijeva so N-(β-hidrakil- seline)-hidracina ne kiseline)-N'(etil)-N'(aminosirćetne ki-



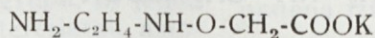
- 18) Kalijeve so dietilentriamino-ulja- ne kiseline



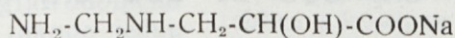
- 19) Kalijeve so p-dietilentriamino- benzoe kiseline



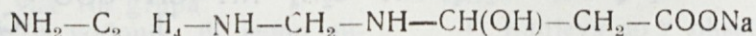
- 20) Kalijeve so (etilendiamino)-oksi- sirćetne iseline



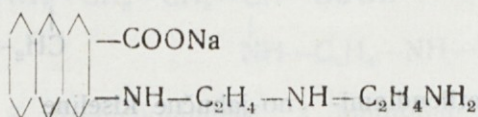
- 21) Natrijeve so β-metilendiamino- mlečne kiseline



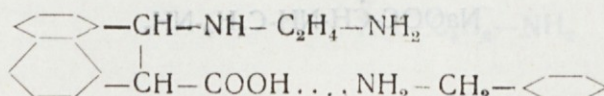
- 22) Natrijeve so etilendiamino- β-me- tilamino-hidrakilne kiseline



- 23) Natrijeve so 3-(dietilentriamino)- antracen-2-karbonske kiseline

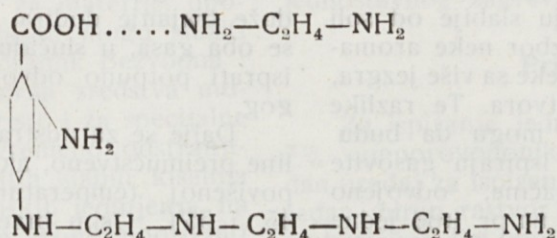


- 24) Benzilaminska so etilendiamino- aconafthenkarbonske kiseline

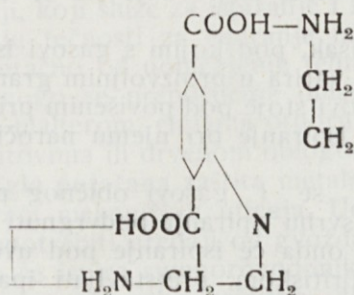




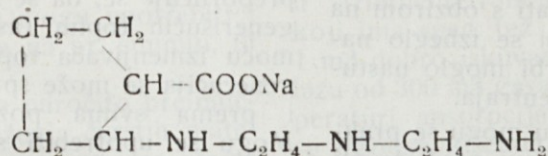
25) Etilendiaminska so trietilentetra- minoantranilske kiseline



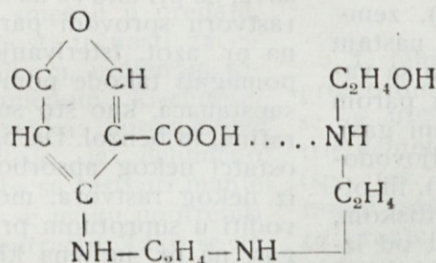
26) Dietilentriamino-tereftalna kiselina



27) Natrijeva so dietilentriamino-ciklopen- tan-karbonske kiseline



28) Jedinjenje postalo zatvaranjem aminske soli etilendiamino-kumalinske kiseline



Mogu se upotrebiti i druge materije, kod kojih nisu više na N-atome vezani vodonikovi atomi, nego samo alkilne grupe i sl. One se mogu dobiti kako pomoću sinteze izborom pogodnih jedinjenja, tako pomoću naknadne promene nesupstituisanih materija, na pr. pomoću metiliranja prema poznatim metodama.

Pojedine hemiske individue mogu se upotrebljavati kako pojedinačno, tako i u međusobnoj mešavini. Takođe se mogu upotrebiti u mešavini sa drugim sredstvima za ispiranje, naročito sa rastvorima organskih baza i/ili bazno reagujućih soli drugih kiselina. Tako na pr. mogu biti istovremeno u rastvoru prisutne, pored materija prema ovom pronalasku i bazno reagujuće

soli jednostavnih organskih kiselina, ili tercijarni kalijev fosfat, kalijev metaborat i slične bazno reagujuće materije.

Usled velikog broja materija primenljivih za ovaj pronalazak, mogu se izraditi rastvori svakog baznog karaktera i postignuti proizvoljno nijansiranje bazisnosti. Postoji mogućnost da se izborom raznih komponenata bazisnost poveća ili snizi i da se moć upijanja rastvora za slabe gasovite kiseline menja na željeni način. Na pr. mogu se, ako se pode od jačih višebaznih oksikiselina, kao što su vinska i limunska kiselina, dobiti slabije bazno reagujući rastvori, nego kad se pode od jedne aminokiseline kao što je alanin, uz upotrebu istih amina i iste baze, koja



stvara so. Solizemno-alkalija reaguju slabije bazno od alkalijevih soli, a ostale soli, neorganskih baza reaguju slabije od soli zemno-alkalija. Takođe izbor neke aromatične kiseline, naročito neke sa više jezgra, slabi bazni karakter rastvora. Te razlike između raznih materija mogu da budu važne, ako treba da se ispiraju gasovite slabe kiseline različite jačine, odvojeno jedna od druge. Tako će na pr. kod jedne mešavine dimnih gasova, koja sadrži sumporni dioksid i ugljenu kiselinu, rastvor slabo baznog karaktera apsorbovati samo sumporov dioksid, dok ugljena kiselina ostaje nepromenjena, koja se zatim može odstraniti drugim ispiranjem sa jednim jako baznim rastvorom.

Koncentracije tečnosti za ispiranje mogu se birati proizvoljno i upravljaju se u prvom redu prema optimalnim uslovima za gas. Po pravilu su koncentracije od 25—40% najpovoljnije. Ali kod teško rastvorljivih materija mogu i slabije, kod lako rastvorljivih jače koncentracije da pokažu naročito povoljno dejstvo. Koncentracija se može birati s obzirom na materijal aparature, da bi se izbeglo nagrivanje materijala, koje bi moglo nastupiti kod određenih koncentracija.

Prema ovom postupku mogu se praktično svi industrijski gasovi prečišćavati od slabih gasovitih kiselina. U prvom redu dolaze u obzir destilacioni gasovi od ugljena i sl. (na pr. kokerajski gas, svetleći gas, gas od švelovanja), zemljani gasovi, gasne mešavine koje nastaju pri reakciji uglja ili ugljovodonika sa vazduhom, kiseonikom, ili vodenom parom (na pr. generatorski gas, ili vodeni gas), gasovi od termičkog cepanja ugljovodonika (na pr. gasovi od krakovanja), ili otpadni gasovi od hidriranja pod pritiskom, naposletku i dimni i ostali gasovi od izgaranja. Takođe gasovi, koji pored gasovitih slabih kiselina sadrže amonijak, mogu se ispirati pomoću sredstava prema ovom pronalasku, pri čemu često i amonijak biva sasvim, ili delimično apsorbovan od sredstava za ispiranje.

Uredaj, u kome se vrši ispiranje gasa, može se izabrati proizvoljno. Tako se može raditi u kulama za ispiranje, koje imaju proizvoljno punjenje, ili sa mehanički pokretanim perionicama, kao što su dezintegratori, »Feld«-ove perionice, ili štrederove perionice. Trajanje zadržavanja gasova i ostali uslovi ispiranja, kao količina rastvora, raspodela rastvora i temperatura, moraju se prilagodavati prirodi gasa, koji se ispira. Za ispiranje sumporo-vodonika, uglavnom je potrebno

vrlo kratko trajanje dodira, dok ispiranje ugljene kiseline zahteva znatno duže trajanje dodira. Na taj način mogu se oba gasa, u slučaju da je to potrebno, ispratiti potpuno odvojeni jedan od drugog.

Dalje se za odstranjenje ugljene kiseline preimućstveno, ako se rastvor drži na povišenoj temperaturi, najbolje između 45° i 55°C. Osim brze apsorpcije ugljene kiseline postiže se još i toplotno-tehničko preimućstvo, pošto se pri svakom kruženju rastvora štedi zagrevanje do te temperature.

Pritisak, pod kojim s gasovi ispiraju, može da varira u proizvoljnim granicama. Ako gasovi stoje pod povišenim pritiskom onda je ispiranje pri njemu naročito povoljno.

Ako se i gasovi običnog pritiska mogu u svrhu ispiranja podvrgnuti izmeni pritiska, onda će ispiranje pod uvek prisutnim pritiskom, predstavljati ipak najekonomičniju metodu.

Za regeneraciju tečnosti za ispiranje, preporučuje se, da se sadržina toplote regenerišućih toplih rastvora iskoristi pomoću izmenjivača toplote. Uostalom, regeneracija se može sprovoditi proizvoljno i prema svima poznatim postupcima. Mogu se upotrebiti svi poznati uredaji kao kule i kolone za iskuvavanje. Dalje se regeneracija rastvora može poboljšati pomoću brzog odvođenja oslobođenih gasova, na pr. ako se na suprot rominjajućem rastvoru sprovodi para ili neki čist gas, na pr. azot. Isterivanje se može vršiti ili pomagati takođe pomoću para organskih supstancija, kao što su hlorni derivati parafina, ili benzol. Da bi se na pr. poslednji ostaci nekog apsorbovanog gasa isterivali iz nekog rastvora, može se takođe sprovoditi u suprotnom pravcu i neki drugi gas, na pr. ugljena kiselina, koja i sama u izvesnim količinama biva apsorbovana. Za zagrevanje rastvora, mogu da služe proizvoljni izvori toplote, na pr. direktno ili indirektno grejanje s parom, takođe sa returnom parom, direktna vatra, topli gasovi, kao dimni gasovi ili drugi topli medijumi. Takođe se može pritisak proizvoljno birati pri regeneraciji. Za kiseline, koje se teško isteruju preporučuje se, da se radi pod pritiskom, pošto se na taj način povišava tačka ključanja tečnosti i prouzrokuje brže odvajanje gasovitih slabih kiselina. Može se takođe isterivati i pod smanjenim pritiskom sa odgovarajući smanjenom temperaturom. Da bi se svaki trag ponesenih baznih sredstava za ispiranje zadržao, preporučuje se, da se po-brine za dobru deflegmaciju odlazećih



para, da bi se eventualno poneti bazni delovi vratili natrag u tečnost za ispiranje. Kao rastvorna sredstva za materije, upotrebljene prema pronalasku mogu služiti vodeni ili bezvodni medijumi. Bezvodna i nehidratizirajuća rastvorna sredstva mogu pri tome da se iskoriste i za specijalne efekte, na pr. za istovremeno odstranjivanje iz gasova gasovitih slabih kiselina i lako otparljivih organskih jedinjenja, na pr. benzola. Takođe se mogu upotrebiti proizvoljne mešavine nehidratizirajućih rastvornih sredstava.

Uredaji, koji služe za ispiranje i za regeneraciju tečnosti za ispiranje izrađuju se probitačno od uobičajenih tehničkih metala. Mnogo se preporučuje oblaganje uređaja sa malterom, ciglama otpornim na kiseline, kitovima ili drvenom oblogom, da bi se postigla pojačana zaštita metala, naročito spram mehaničkih uticaja. Uopšte, mogu se upotrebiti uređaji od gvožđa, naročito ako se ispira sumporovodonik, koji kako izgleda, vrši neko zaštitno dejstvo na materijal uređaja. U drugim slučajevima može se sa preimućstvom upotrebiti aluminijum. Takođe se mogu upotrebiti i tehnički poznate legure na pr. silumin, ili V<sub>2</sub>A-čelik.

Ovaj postupak ima naročito preimućstvo stoga, što se taloženja čvrstih materija za vreme ispiranja gasova i za vreme regeneracije tečnosti za ispiranje uopšte ne vrše, ili samo u sasvim maloj meri, tako da se ne treba bojati od zapušavanja, ili od drugih mehaničkih smetnji u uređaju, čak i pri jakoj zasićenosti tečnosti za ispiranje sumporovodonikom, ugljenom kiselinom, ili cijanovodoničnom kiselinom. Dalje preimućstvo je velika apsorpciona sposobnost rastvora, koje je delimično prouzrokovano time, što su rastvori manje viskozni i redi i stoga se mogu upotrebiti u relativno jakoj koncentraciji. Tako se na pr. tri natrijeva so dietilentriamino trisircetne kiseline, može upotrebiti u 45%-nom rastvoru.

### Primer 1.

U jednom uređaju za pranje nalazi se 45%-ni rastvor dinatrijeve soli dietilentriaminodisircetne kiseline, koji je regenerisan pomoću energičnog iskuvavanja (Sp. tež. 1. 255). Ako se kroz aparaturu sprovodi pri 20°C u toku od jednog sata na litar rastvora 300 litara nekog otpadnog gasa od hidriranja mrkog uglja, koji sadrži 8.5% H<sub>2</sub>S (122 gr/m<sup>3</sup>) i 1.46% CO<sub>2</sub>, onda se u toku prvog sata odstranjuje oko

98% H<sub>2</sub>S i oko 72% od CO<sub>2</sub>. Rastvor se može regenerisati na poznati način, pomoću jednostavnog zagrevanja.

### Primer 2.

Za ispiranje jednog gasa, koji sadrži 7% sumporovodonika upotrebljava se jedan uređaj za ispiranje, kod koga gas kroz jedan miran rastvor prolazi u najfinijim mehurićima. Pri upotrebi od 1 m<sup>3</sup> 42%-nog rastvora dinatrijeve-monoralijeve-soli dietilentriamino trisircetne kiseline (sp. tež. 1.220), odstranjuje se (ispiranjem) sumporovodonik pri brzini gasa od 300 m<sup>3</sup> na sat. Pošto je apsorpciona moć rastvora iscrpljena, može se rastvor regenerisati na poznat način, pomoću zagrevanja.

### Primer 3.

U jednom uređaju za ispiranje, kao u primeru 2, prečišćava se jedan gas, koji sadrži 5% ugljene kiseline. Kao tečnost za pranje služi 30%-ni rastvor dinatrijeve soli trietilentetramino-disircetne kiseline, koji ima spec. tež. 1.20. Pri upotrebi od 1 m<sup>3</sup> dobro iskuvanog rastvora i pri prolazu od 300 m<sup>3</sup> gasa za jedan sat, a na temperaturi apsorpcije od 20°C, odstranjuje se ugljena kiselina. Regenerisanje tečnosti za pranje, vrši se pomoću jednostavnog zagrevanja i uduvavanja pare.

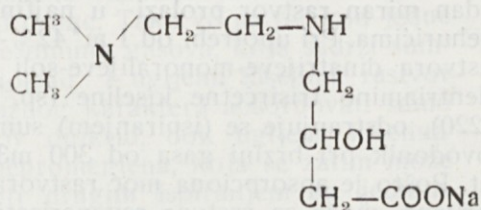
### Primer 4.

U tehničkom uređaju za pranje, sa prostorom za pranje od 1.96 m<sup>3</sup>, radi se sa 40%-nim rastvorom kalijeve soli trietilentetraminomonosircetne kiseline (sp. tež. 1.141). Gas namenjen ispiranju sadrži 28.2% CO<sub>2</sub>. U prostor za pranje rominja na 1 sat 1.5 m<sup>3</sup> rastvora od 50°C, dok u toku jednog sata ide 168 m<sup>3</sup> gasa nasuprot padajućem rastvoru i gas se prečišćava do krajnje sadržine od 0.5% CO<sub>2</sub>. U krajnjoj trećini dobija kula jače mlazeve rastvora, pošto se tečnost koja je već prošla kroz kulu (prepumpava) vraća natrag u količini od 10 m<sup>3</sup> na 1 sat. Pri tom rasporedu dovodi se onaj u gornjem delu kule već poluzasićeni rastvor, u dodir sa svežim gasom, bogatim ugljenom kiselinom, pri čemu se zasićuju do krajnje moguće granice. Rastvor ide sa sadržinom od 52.7 vol. CO<sub>2</sub>/vol rastvora kroz izmenjivač toplote i uređaj za iskuvavanje, gde se regeneriše. Odatle izlazi sa sadržinom gasa od 21 vol. CO<sub>2</sub>/vol rastvora i vodi se natrag ponova za ispiranje gasa.

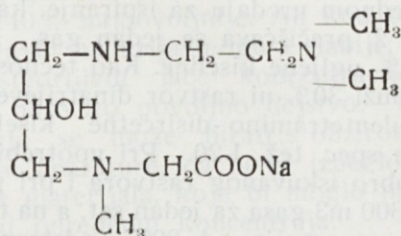


### Primer 5.

U uređaju za pranje opisanom u primeru 2, prečišćava se gas koji ima 5% ugljene kiseline od iste. Kao tečnost za pranje služi 30%-ni rastvor natrijeve soli dimetiletilelendiaminooksipropankarbonske kiseline



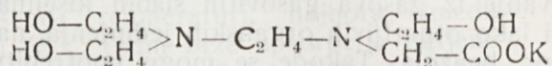
Mesto tog proizvoda može se upotrebiti jedna so sa odgovarajućom formulom:



Pri upotrebi od 1 m<sup>3</sup> dobro iskuvanog rastvora i pri prolazu od 300 m<sup>3</sup> gasa na sat, a na apsorpcionoj temperaturi od 20°, odstranjuje se praktički potpuno ugljena kiselina iz gasa. Regenerisanje tečnosti za pranje vrši se pomoću jednostavnog zagrevanja uvođenjem pare.

### Primer 6.

Dimni gas, koji sadrži sumporni dioksid, ispira se u jednoj kuli za pranje u protivstruji sa 30%-nim rastvorom kalijeve soli trioksetilelendiaminomonosirćetne kiseline, koja ima formulu:



Rastvor pri tome upija u sebe na litar 40 litara sumpornog dioksida, koji se može isterati pomoću zagrevanja rastvora na ključanje. Tako regenerisana tečnost za ispiranje, upotrebljava se ponova za obradu dimnog gasa. Gas se dalekosežno očišćava od sumpornog dioksida.

### Patentni zahtevi:

1.) Postupak za hemisko ispiranje slabih gasovitih kiselina iz gasova pomoću alkolno reagujućih tečnosti za ispiranje, naznačen time, što se kao tečnosti za ispiranje upotrebljuju rastvori soli aminokiselina, koje se izvide iz jednog primarnog, sekundarnog ili tercijarnog amina, koji sadrži najmanje dva azotna atoma.

2.) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se kiseline izvide iz etilendiamina ili njegovog polimera ili derivata.

3.) Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što je baza soli jedna alkalijska ili zemno alkalijska, ili neka jaka organska baza, primučstveno jedna takva sa više azotnih atoma.