

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 128071

Int. Cl. C 10 k 1/00 Kl. 26d-14

Patentsøknad nr. 733/71 Inngitt 26.2.1971

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 15.9.1971

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 24.9.1973

Prioritet begjært fra: 14.3.1970 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. P 20 12 154

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
vormals Meister Lucius & Brüning,
Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt (Main) 80,
Forbundsrepublikken Tyskland.

Oppfinnere: Klaus Günther, Loreleistrasse 7, Frankfurt (Main),
Erich Schneck, Ditmarstrasse 18, Frankfurt (Main),
Hartmut Voigt, Heimchenweg 82, Frankfurt (Main) og
Karlheirich Wesselborg, Münsterer Str. 47,
Lorsbach/Taunus, Forbundsrepublikken Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til adskillelse av forurensninger fra rågass.

Oppfinnelsen vedrører adskillelse av lett polymeriserende forurensninger, spesielt lavmolekylære oksygen- og nitrogenholdige, umettede hydrokarboner fra rågass, som oppstår ved den termiske spaltning av hydrokarboner og som fremkommer etter en vannvasking under trykk mellom 12 og 25 ata og med temperaturer mellom 0 og 30°C og deretter underkastes tørkning under anvendelse av en i kretsløp ført 28- til 32%-ig kalsiumkloridoppløsning ved temperaturer mellom -10 og -35°C.

Ved behandling av den fra den termiske spaltning av hydrokarboner eller hydrokarbonblandinger, som jordolje og bensin, stammende rågass kan det bak vannvaskingen opptre forstyrrelser ved

128071

harpikslignende faste stoffer som danner skorper og undertiden allerede etter driftstider på noen 100 timer fører til øket trykktap og andre uønskede foreteelser ved tørkningen.

Undersøkelse av de skorpedannende faste stoffer viste at det dreier seg i det vesentlige og polymerisater av oksygen og nitrogenholdige, lavmolekylære, umettede hydrokarboner. Den overveiende del av disse stoffer er lik de såkalte nitroharpikser som fremtrer forstyrrende ved behandling av koksovnsgass ved tilstopning av rørledninger og apparaturer. Disse oppstår ved reaksjon av NO og NO₂, idet vesentlige med syklopentadien. Alle disse komponenter er også inneholdt i pyrolyse-rågassen. For å hindre dannelsen av de uheldige og delvis farlige forbindelser, oksyderes i kokeridrift nitrogenoksydet av koksovnsgassen ved tilsetning av klordioksyd. Reaksjonsproduktene NO₂, NOCl samt overskytende ClO₂ fjernes sammen med resten av CO₂ ved lutvasking resp. ved reduksjonsmidler. Denne fremgangsmåte krever en betraktelig komplisert apparatur, dessuten kan det ikke utelukkes uønskede reaksjoner av klordioksyd med andre rågasskomponenter.

En annen vei til å fjerne nitrogenoksyd fra koksovnsgass består i oksydasjon med ozon, som reagerer like så hurtig med nitrogenoksyd som klordioksyd, imidlertid hurtigere med andre rågassdeler. Her må det imidlertid regnes med dannelsen av peroksyder, hvilket imidlertid betyr en betraktelig risiko for et lavtemperaturanlegg, på grunn av peroksydansamling og eksplosjonsfare.

En annen kjent måte som spesielt er rettet på unngåelse av eksplosjonsfarlige harpikser og som benyttes ved fremstilling av syntesegass til fremstilling av ammoniakk, går ut på en økning av innholdet av diener og skal befordre en styrt forsterket, ufarlig harpiksdannelse. Heller ikke denne måte kan benyttes for unngåelse av polymerisatdannelser ved tørkning av pyrolyserågass, men står heller imot det her tilstrebede mål, nemlig unngåelse av polymerisatdannelse.

Under betegnelsen gassoraffin-fremgangsmåte er det blitt kjent en forrensning av koksovnsgass, hvor koksovnsgassen for unngåelse av harpiksdannelse, renses i fordampere og varmeutvekslere katalytisk på molybden- eller kobolt-molybden-katalysatorer. En overføring av denne fremgangsmåte for rensning av pyrolyserågass forutsetter med hensyn til trykk og temperatur betingelser som lar seg realisere ved den foreliggende fremgangsmåte mellom vannvasking

og tørkning bare med store vanskeligheter. Dessuten ville katalysatoren innlede resp. befordre andre - uønskede - reaksjoner.

Til grunn for oppfinnelsen ligger den oppgave å redusere polymerisatdannelsen under unngåelse av de omtalte ulemper ved de kjente fremgangsmåter til en tålbart grad.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til adskillelse av lett polymeriserende forurensninger, spesielt lavmolekylære, oksygen- og nitrogenholdige, umettede hydrokarboner fra rågass, som oppstår ved den termiske spaltning av hydrokarboner og som fremkommer etter en vannvasking under trykk mellom 12 og 25 ata med temperaturer mellom 0 og 30°C og deretter underkastes tørkning under anvendelse av en i kretsløp ført 28- til 32%-ig kalsiumklorid-oppløsning ved temperaturer mellom -10 og -35°C, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man avkjøler rågass-strømmen etter vannvaskingen ved direkte kontakt med forstøvet kald kalsiumklorid-oppløsning langsomt kontinuerlig til en temperatur som maksimalt ligger 12°C over avløpstemperaturen av den for tørkning anvendte kalsiumkloridoppløsning og at man fra saltoppløsningens kretsløp stadig utsluser minst så meget saltoppløsning som tilsvarer en mengde på 8 kg kalsiumklorid pr. 1000 normalkubikmeter rågass-gjennomgang.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjennomføres således at man foravkjøler rågass-strømmen etter vannvaskingen i første rekke i rørledningen ved hjelp av en direkte innsprøyting av kald kalsiumkloridoppløsning på flere steder og deretter direkte avkjøler i en kolonne ved et kaldere kjølevæsketretsløp i motstrøm. Temperaturforskjellen mellom den inntredende gass og den nedre kolonnebunn kan minskes ved at i kolonnemidten uttas en kjølevæskedelstrøm som deretter eksempelvis kan anvendes til gassforavkjøling ved hjelp av råinnsprøyting. Den videre forholdsregel ifølge oppfinnelsen består i utslusning av en del av den sirkulerende saltoppløsning hvorfra det, da dens konsentrasjon stadig svinger, etter passering av 1000 normalkubikmeter rågass minst uttas så meget som tilsvarer en mengde på 8 kg kalsiumklorid. Istedenfor kalsiumkloridoppløsning kan det også anvendes andre jordalkalihalogenidoppløsninger, som f.eks. magnesiumkloridoppløsninger. Også blandinger av ønskelige jordalkali- og alkalihalogenidoppløsninger kan komme til anvendelse.

Ved disse forholdsregler ifølge oppfinnelsen som er

128071

4

meget enkle å gjennomføre, hemmes overraskende dannelsen av polymerisatavsetninger i de for tørkning anvendte apparaturer; de vanlige kolonnens bunner forblir også etter mer enn tusen driftstimer fri for forstyrrende avsetninger. Dette er også tilfelle når tørkningen er kombinert med en vasking, eksempelvis under anvendelse av et i forhold til kokeforholdet bensinlignende jord-oljeutsnitt.

Den oppnådde effekt er allerede på grunn av den heterogene sammensetning av de tidligere fastslåtte polymerisatavsetninger ikke forklarlig uten videre. Avsetningenes elementæranalyser viste ved siden av karbon og hydrogen nitrogen og oksygen; eksistensen av nitrogrupper var påvisbar. Den ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utslusede kalsiumkloridoppløsning inneholder de samme elementer og grupper; de i oppløsningen inneholdte organiske forbindelser foreligger imidlertid i det vesentlige i lavmolekylær tilstand.

Sannsynligvis innledes ved inndysing av den kalde kalsiumkloridoppløsning i rågass-strømmen kondensasjons- og oppløsningsprosesser som fortrinnsvis vedrører noen polymerisasjons-tenderende forbindelser og begunstiges ved den langsomme kontinuerlige avkjøling i sitt forløp. Denne antagelse bekreftes ved at effekten ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen trer sterkere frem med utvidelse av temperaturprofilen (dvs. med nedsettelse av temperaturfallet pr. m gassvei) og ved økning av utslust kalsiumkloridmengde ut over den angitte minstegrad.

De i tørkekolonnen opptredende trykkdifferanser kan anses som et mål for tykkelsen av skorpedannelsen på bunnene. Det viste seg at ved overholdelse av temperaturfall fra 3 til 7°C pr. meter gassvei og ved en utslusningsmengde, som tilsvarer 10 til 20 kg kalsiumklorid pr. 1000 normalkubikmeter rågass, måles spesielt liten økning av trykkdifferansene for de første 1000 driftstimer.

Det er riktignok kjent fra i kretsløp førte saltoppløsninger fra tørkeanlegget stadig å utsluse en delstrøm, utslagsgivende for de utslusede mengder var derved imidlertid den tilstrekkelige utsvømming av faste forurensninger og graden av inntredende fortykning av saltoppløsning. Av økonomiske grunner og av grunner for avvannbelastning ble de utslusede mengder holdt så små som mulig. De oppnådde fordeler rettferdiggjorde merkostningene for erstatning av de utslusede mengder resp. omkost-

128071

ningene for en regenerering av den utslusede oppløsning.

Eksempel 1.

En fra den termiske spaltning av bensin fremstillet rågass, som i det vesentlige har etylen, hydrogen, karbonmonoksyd, acetylen, karbondioksyd og metan samt mindre mengder polymeriserbare, oksygen- og nitrogenholdige, umettede hydrokarboner, forlater en vannvasker med temperaturer som bare svinger litt rundt 14°C . Gassens trykk utgjør 20 ata. Gassen strømmes gjennom en rørledning til det nedre avsnitt av en tørkekolonne.

Rågassmengden utgjør 350 normal kubikmeter pr. time. I tørkekolonnen befinner det seg 1500 liter ca. 30%-ig kalsiumkloridoppløsning i sirkulasjon over bunnene.

I avstand på ca. 4 m før innstrømningen i tørkeren inndyses ca. 1000 liter/time 30%-ig kalsiumkloridoppløsning i rørledningen. Den inndysede oppløsning slår seg for en stor del ned i tørkekolonnens sump. Fra tørkekolonnens sump tilbakeføres saltoppløsningen over kjøler ved pumping til tørkekolonnens bunner. Fra kolonnemidten uttas ved hjelp av pumpe en kjølevaskedelstrøm og anvendes til inndysing.

Pr. time utsluses 15 liter saltoppløsning og erstattes med en ny oppløsning. I stasjonær drift opprettholdes i tørkeren en sumptemperatur på -14°C . Gassens innstrømningstemperatur innstyres til -6°C . Det tilsvarer en midlere nedsettelse av temperaturfallet i rørledningen mellom vasker og tørker rundt 5°C pr. m. Gassuttredelsestemperaturen utgjør -30°C .

Trykkdifferansen målt over og under trykk-kolonnens to underste bunner utgjør etter 50 driftstimer 56 mm vannsøyle, etter 1000 driftstimer 57 mm vannsøyle.

Eksempel 2.

Innstyres under ellers like betingelser ved tørkerinngangen en gasstemperatur på -2°C og begrenses saltoppløsningens utslusning til 9 liter/time, da øker trykkdifferansen seg etter 1000 driftstimer fra til å begynne med 56 mm vannsøyle til 58,5 mm vannsøyle.

128071P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til adskillelse av lett polymeriserende forurensninger, spesielt lavmolekylære, oksygen- og nitrogenholdige, umettede hydrokarboner, fra rågass, som fremkommer ved termisk spaltning av hydrokarboner og som fremkommer etter en vannvasking under trykk mellom 12 og 25 ata med temperaturer mellom 0 og 30°C og deretter underkastes tørkning under anvendelse av en i kretsløp ført 28- til 32%-ig kalsiumkloridoppløsning ved temperaturer mellom -10 og -35°C, k a r a k t e r i s e r t v e d at man avkjøler rågass-strømmen etter vannvaskingen ved direkte kontakt med fordysset kald kalsiumkloridoppløsning langsomt og kontinuerlig til en temperatur som maksimalt ligger 12°C over avløpstemperaturen av den for tørkning anvendte kalsiumkloridoppløsning og at man fra saltoppløsningens kretsløp utsluser stadig minst så meget saltoppløsning som tilsvarer en mengde på 8 kg kalsiumklorid pr. 1000 normalkubikkmeter rågassgjennomgang.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturfallet mellom vannvasker og tørkning utgjør 3 til 7°C pr. meter gassvei og at man utsluser så meget saltoppløsning som tilsvarer en mengde på 10 til 20 kg kalsiumklorid pr. 1000 normalkubikkmeter rågassgjennomgang.

Anførte publikasjoner: -