



Patent dodatkowy
do patentu

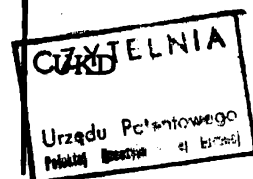
Kl. 26 d, 14

Zgłoszono: 24. VIII.1961 (P 97 206)

Pierwszeństwo: 27.VIII.1960 Holandia

MKP C 10 k 1/14

Opublikowano: 5.X.1966



Właściciel patentu: Stamicarbon N.V., Heerlen (Holandia)

Sposób usuwania NO z gazów przemysłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania tlenku azotu z gazów przemysłowych np. z gazów pokrakingowych z gazu generatorowego i gazu koksowniczego. Jak wiadomo tlenek azotu w niskich stężeniach takich, jak np. w gazie koksowniczym, po utlenieniu do dwutlenku azotu, reaguje z występującymi w gazie węglowodorami nienasyconymi, które zawierają jeden lub więcej układów sprzężonych podwójnych wiązań jak cyklopentadien lub butadien-1,3. W wyniku reakcji powstają substancje żywcowate. Substancje te są przyczyną poważnego zanieczyszczania gazowej sieci zasilającej i urządzeń do frakcjonowania gazu, w których gaz koksowniczy rozdziela się przez chłodzenie na poszczególne frakcje. Żywcowate substancje ze względu na ich eksplozywny charakter stanowią ponadto stałe niebezpieczeństwo.

Znane jest przyspieszanie tworzenia substancji żywcowatych przez podwyższenie stężenia węglowodorów obecnych w gazie w wyniku dodatkowego wprowadzania odpowiednich związków. W takim przypadku tworzenie substancji żywcowatych następuje znacznie szybciej i istnieje wówczas możliwość usunięcia ich zanim gaz wprowadzi się do sieci zasilającej, względnie do urządzenia do frakcjonowania gazu (brytyjski opis patentowy nr 483706).

Jakkolwiek przyspieszenie tworzenia się substancji żywcowatych wymaga nieznacznego podwyższenia stężenia wymienionych węglowodorów nie-

2

nasyconych — w przypadku cyklopentadienu np. z 1,0 g/Nm³ do 2—5 g/Nm³ — dodatek ten oznaczałby jednak znaczne zużycie wymienionych węglowodorów nienasyconych, biorąc pod uwagę dużą objętość gazu produkowanego przez przeciętne urządzenia koksownicze.

Wynalazek dotyczy sposobu, który umożliwia odzysk dodawanego cyklopentadienu i powtórne zastosowanie.

Znany jest sposób, objęty holenderskim patentem nr 95937 według którego NO usuwa się z mieszaniny gazów przez przemycanie gazu cieczą, zawierającą cyklopentadien lub inne nienasycone węglowodory o sprzężonych podwójnych wiąźniach. Jako ciecz rozpuszczająca może być użyta benzyna, ropa naftowa, tetrolina i solvent nafta.

Sposób według wynalazku różni się od tego znanego sposobu tym, że tworzenie się substancji żywcowatych następuje nie w cieczy, lecz w samym gazie. W sposobie według wynalazku wykorzystuje się okoliczność, że gaz ze względu na znaczną odległość doprowadzania go do miejsca zapotrębowania, lub w celu rozfrakcjonowania poddaje się sprężaniu np. do 7—15 atm.

Jeżeli sprzężony gaz przemycany się olejem płuczkowym, wówczas olej absorbuje większość zawartego w gazie cyklopentadienu. Cyklopentadien można desorbować z oleju w gazie przed sprzężeniem gazu. W wyniku takiego postępowania potrzebna ilość cyklopentadienu znajduje się stale

w obiegu, a trzeba dodawać tylko nieznaczne ilości cyklopentadienu dla wyrównania ewentualnych strai.

W przypadku gazu koksowniczego, sposób według wynalazku można korzystnie łączyć ze znanym otrzymywaniem benzenu z gazu koksowniczego przez przemywanie olejem.

Na rysunku schematycznie przedstawiono sposób według wynalazku, przy czym fig. 1 przedstawia sposób bez otrzymywania benzenu, a fig. 2 — sposób skojarzony z otrzymywaniem benzenu.

Według fig. 1 gaz przechodzi przewodem 1 do płuczki 2, w której gaz desorbuje z oleju płuczającego dużą część cyklopentadienu; gaz wzbogacony w cyklopentadien spręża się za pomocą kompresora 3.

Reakcja NO z cyklopentadienem zawartym w gazie przebiega w tym miejscu gdzie istnieją korzystne warunki dla reakcji, mianowicie wysoka temperatura, wysokie stężenie dwuolefin i wysokie stężenie tlenu. Warunki te występują zaraz za otworem wylotowym kompresora 3.

Analizy potwierdziły rzeczywiście, że łączenie się NO z cyklopentadienem następuje wewnątrz kompresora i w przewodzie między kompresorem 3 i kolumną płuczkową 4. Równocześnie z kondensatem obecnej w gazie pary wodnej, powstałym w kompresorze i w przewodzie, który odprowadza się z układu poprzez syfony niewidoczne na rysunku, odprowadza się utworzony dwutlenek azotu i większość powstałych substancji żywicowych.

Gaz przemywa się pod ciśnieniem w płuczkowej kolumnie 4 olejem ubogim w zawartość cyklopentadienu doprowadzanym za pomocą pompy 6 z płuczki 2. W kolumnie 4 olej absorbuje z gazu pozostałą ilość cyklopentadienu i ponadto jeszcze resztę substancji żywicowych, po czym olej wprowadza się znowu do górnej części płuczki 2. Gaz, który jest teraz wolny od NO całkowicie lub prawie całkowicie odprowadza się przewodem 5.

Sposób według fig. 2 odpowiada funkcjonalnie sposobowi według fig. 1 i różni się od niego tym, że olej ubogi w cyklopentadien odprowadzany z płuczki 2 poddaje się w kolumnie destylacyjnej 8 desorpcji w celu usunięcia benzenu, po czym pary benzenu odprowadza się przewodem 9.

Ze względu na to, że do przemywania gazu sprężonego potrzeba mniej oleju aniżeli do przemywania gazu niesprężonego, olej pochodzący z desorpcji benzenu rozdziela się na dwie części; jedna część przechodzi pompą 6 do kolumny płuczkowej 4, a druga doprowadza się poprzez pompę 7 z powrotem do płuczki 2.

Usuwanie NO sposobem według wynalazku można prowadzić tylko za pomocą cyklopentadienu. Nie nadają się do stosowania takie węglowodory, jak butadien-1,3 i inden, ponieważ butadien nie zostaje wymyty podczas przemywania olejem w kolumnie 4, a inden skrapla się w czasie sprężania lub później, że stężenie tych dienów w danym gazie jest za niskie, aby można było wywołać szybką reakcję powstawania substancji żywicowych.

W sposobie według wynalazku tworzenie się substancji żywicowych następuje w fazie gazowej, a mianowicie przed przemywaniem w kolumnie 4, co wynika z poniższej tablicy, w której podano wyniki pomiarów wykonanych przy usuwaniu NO z gazu koksowniczego dla różnych zawartości cyklopentadienu w gazie.

Liczby tablicy podają średnie wartości otrzymane z 6—10 pomiarów.

Zawartość cyklopentadienu w gazie po przejściu przez płuczkę 2 w g/Nm ³	Stężenie tlenków azotu (NO+NO ₂) w ml/Nm ³			
	przy wejściu do kompresora 3	przy wyjściu z kompresora 3	przy wejściu do kolumny płuczkowej 4	przy wyjściu z kolumny płuczkowej 4
1,1	0,89	0,69	0,55	0,28
3,5	0,44	0,08	0,06	0,05
4,3	0,49	0,11	0,06	0,04

Stężenie cyklopentadienu w gazie przed kolumną 4 jest zasadniczo równe stężeniu cyklopentadienu za płuczką 2, ponieważ stężenie jego w gazie wielokrotnie przekracza ilość potrzebną do reagowania go z NO. Na przykład, gdy zawartość NO w gazie wynosi 1 ml/Nm³ i stężenie cyklopentadienu za płuczką 2 jest 1 g/Nm³, wtedy stosunek molarowy ilości NO i cyklopentadienu jest 1:340. Stąd ilość cyklopentadienu, która jest usunięta przez reakcję z NO obecnym w gazie, może być pominięta. Stężenie cyklopentadienu zmienia się przez zmianę stosunku ilości gazu do ilości oleju płuczkowego w płuczce 2.

Oczyszczony w ten sposób gaz, zawierający tlenku azotu około 0,04 ml/Nm³, doprowadza się do urządzenia do frakcjonowania gazu. Przy przeprowadzaniu gazu przez przewód łączący zawartość w gazie tlenku azotu jeszcze bardziej zmniejsza się wskutek skraplania pary wodnej w przewodzie; stężenie więc tlenku azotu w gazie przy jego wejściu do urządzenia do frakcjonowania gazu wynosi mniej, niż 0,02 ml/Nm³.

Do usunięcia z gazu tlenku azotu zawartość cyklopentadienu potrzebnego do oczyszczania gazu przed wejściem do kompresora wynosi nieznacznie więcej niż 1 g/Nm³; zadawalające usunięcie tlenku azotu uzyskuje się już przy zawartości cyklopentadienu 1,5—1,8 g/Nm³.

Przykład. 65 000 m³ gazu koksowego, zawierającego 1 g/m³ cyklopentadienu i 2 ml/m³ NO (2 cz. na milion) przemywa się w ciągu godziny w płuczce 2 35 000 kg oleju odprowadzanego z płuczkowej kolumny 4, zawierającego 130 kg cyklopentadienu. Część cyklopentadienu uchodzi do gazu i gaz uchodzący z płuczki 2 zawiera około 2 g/m³ cyklopentadienu. Olej odprowadzany z płuczki 2, zawierający około 65 kg cyklopentadienu, poddaje się desorpcji w kolumnie destylacyjnej 8 i następnie jest używany w kolumnie 4 w celu usunięcia zawartych w gazie cyklopentadienu i innych węglowodorów, po czym olej zawraca się do płuczki 2.

Zawartość NO w gazie przy wlocie do kompresora 3 wynosi jeszcze 2 ml/m³, a po sprężeniu gazu, jako wynik reakcji zachodzącej między NO i cyklopentadienem, zawartość NO zostaje zmniejszona do 0,02—0,10 ml/m³. Ta zawartość NO jest następ-

5

nie nieco zmniejszona przez wymywanie olejem w kolumnie 4 tak, iż zawartość NO w gazie odprowadzanym przez przewód 5 jest rzędu 0,02—0,05 ml/m³.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania NO z gazów przemysłowych przez zlokalizowanie tworzenia substancji żywico-

6

watych za pomocą cyklopentadienu, **znamienny tym**, że w celu utrzymywania w oczyszczonym gazie odpowiednio wysokiego stężenia wymienionych węglowodorów, gaz spręża się i następnie 5 przemywa olejem, który absorbuje cyklopentadien zawarty w gazie, po czym olej ten poddaje się znowu desorbcji za pomocą jeszcze nie sprężonego gazu przeznaczonego do oczyszczania.

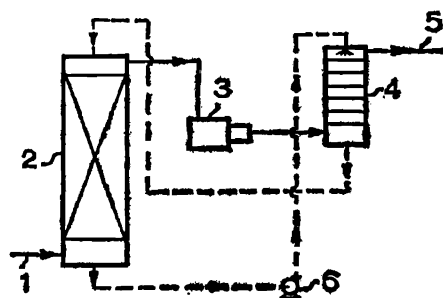


FIG. 1

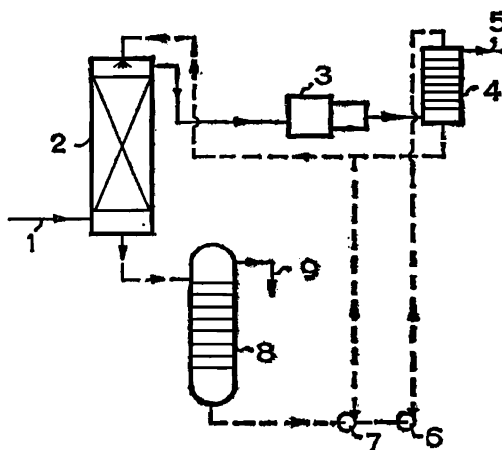


FIG. 2