



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

203344
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
C 10 G 5/04

[22] Prihlásené 01 06 78
[21] [PV 3554-78]

[40] Zverejnené 30 06 80

[45] Vydané 15 05 83

(75)
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY, VANKO ANTON ing. CSc.,
PARTIZÁNSKE, KISS GABRIEL RNDr., DÉRER TIBOR ing., PRIEVIDZA,
HLINŠTÁK KAREL ing., HUBA FRANTIŠEK ing.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing., STUHLÍK JIRÍ ing.
a ŠNAJDR VÁCLAV ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob a zariadenie rafinácie surového metánu a/alebo
mokrého zemného plynu

1

Podľa tohto vynálezu sa spoľahlivo a energeticky pomerne málo náročne, pomocou vhodného zariadenia rafinuje metán a/alebo mokrý zemný plyn hlavne od nasýtených a nenasýtených uhľovodíkov C₂ až C₈ tak, aby sa čistý metán mohol využiť aj v tých najnáročnejších procesoch.

Známe je odstraňovanie kyslíčnika uhličitého a karbonylsulfidu zo zemného plynu o ďalších plynov pomocou propylénkarbonátu, dehydratácia zemného plynu pomocou chloridu vápenatého, najmä však vyplávaním vody roztokom glykolov, odstraňovanie kyslíčnika uhličitého a ďalších „kyslých“ komponentov etanolamínmi, najmä dietanolamínom a trietanolamínom [Gas Conditioning Fact Book, The Dow Chemical Company, Midland, Michigan /1957, 1962/] i ďalšími metódami [USA pat. 3 770 662, 3 542 672, 3 812 030, 3 702 296; franc. pat. 2 310 326]. Ešte náročnejšie je odstraňovanie nasýtených i nenasýtených uhľovodíkov zo surového metánu, napr. z pyrolýzy, alebo z mokrého plynu. Známe je spracovanie zemného plynu, vrátane odstraňovania kyslíčnika uhličitého so sirovodíkom, etánom a vyššími uhľovodíkmi extrakciou olejom [USA pat. 3 274 101], stlačovaním mokrého zemného plynu do oblasti kritického tlaku, pričom súčasne s chladením metán a etán sa

2

zo zmesi odstránia tak, že frakcia C₃ až C₈ sa môže rýchlo spätne získať [USA pat. 3 542 673]. Metóda delenia pomocou vysokého tlaku s využitím adsorbérov i adsorbérov a regeneráciou zahrľevaním sa využíva aj v ďalších procesoch [USA pat. 3 600 303 a 3 718 581]. Avšak nevýhodou je energetická náročnosť a pomerne značná zložitost i menšia flexibilita týchto procesov. Zaujímavý je súbor spôsobov a zariadení využívajúcich oleje, ľahkú a ťažkú naftu ako adsorpčné médium, pričom zmes plyných a kvapalných uhľovodíkov je spracovaná v členitej kolóne [(Esso Research and Eng. Co.): USA patent 3 607 734 a 3 274 101]. Pomerne podobný je proces delenia normálnych plyných uhľovodíkových zmesí nižších a vyšších frakcií [(The Lummus Co.): USA patent 3 313 724], ktorý zahrňuje prechod týchto zmesí 1. frakčnou zónou, kontrolou vzniknutých plyných frakcií, ktoré tiež obsahujú ľahšie komponenty, ľahšie než nadhlavné a ťažšiu frakciu ako základný produkt, pričom nadhlavné komponenty sa využívajú aj ako reflux a zvyšok v sekundárnej frakčnej zóne. Napriek viacerým prednostiam týchto procesov, nevýhodou je nízka flexibilita, najmä v prípadoch značnej variability zloženia surového metánu alebo mokrého zemného plynu

nu, možnosť hromadenia nečistôt v absorpčnom prostredí, s možnými „prierazmi“ nežiadúcich komponentov do rafinovaného metánu a z toho vyplývajúca nižšia spoľahlivosť procesov rafinácie. Ďalšou nevýhodou je potreba presne definovaných, termicky vysokostabilných absorpčných činidiel a pomerne vysoká spotreba energií. Tieto nedostatky však úspešne rieši spôsob a odstraňovanie podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob rafinácie surového metánu a/alebo mokrého zemného plynu, zbaveného aspoň časti sírnych zlúčenín, hlavne sírovodíka, prípadne oxidu uhličitého, acetylénu a vody, obsahujúceho okrem metánu ako podstatnej zložky prímеси nasýtených a/alebo nenasýtených uhľovodíkov s 2 až 8 atómami uhlíka, absorpciou v parafinických uhľovodíkoch s 10 až 17 atómami uhlíka spojenou s regeneráciou uskutočňuje tak, že surový metán a/alebo mokrý zemný plyn sa vedie na absorpciu pri teplote 0 až 80 °C, pri tlaku 0,1 až 10 MPa v parafinických uhľovodíkoch o teplote varu 160 až 230 °C, čímž sa metán zbavuje vyšších uhľovodíkov a parafinické uhľovodíky ako absorpčné činidlo sa vedú na oddelovanie absorbovaných a/alebo rozkladom absorpčného činidla vzniknutých nižších uhľovodíkov s 2 až 8 atómami uhlíka a zvyšok, pozostávajúci z parafínov o teplote varu 160 až 230 °C sa oddelí a/alebo opätovne používa ako absorpčné činidlo pre uhľovodíky s 2 až 8 atómami uhlíka.

Podľa tohto vynálezu zariadenie na rafináciu surového metánu a/alebo mokrého zemného plynu spôsobom uvedeným v predchádzajúcom odstavci pozostáva z kolón, adsorbérov, kondenzátorov, odlučovačov, výmenníkov tepla, pomocných zariadení a potrubí, kde prírodné potrubie pre surový metán a/alebo mokrý zemný plyn je zapojené na absorpčnú kolónu s jedno- alebo viacstupňovým vypieraním s reguláciou hladín medzi stupňami, ktorej vrchná časť je cez kondenzátor a odlučovač zapojená na adsorbér a/alebo adsorbéry, z ktorých je vedené výstupné potrubie pre rafinovaný metán a/alebo zemný plyn, s výhodou cez analyzátor, pričom spodná časť absorpčnej kolóny je zapojená potrubím, s výhodou cez čerpadlo a výmenník tepla ako nástrek, s výhodou do hornej časti vyváračej a/alebo rektifikačnej kolóny a do nástreku je spravidla vyústené potrubie z odlučovača, pričom hlava rektifikačnej a/alebo vyváračej kolóny s refluxným chladičom s odlučovačom je zapojená na výstup pre uhľovodíky s 2 až 8 atómami uhlíka a spodok vyváračej a/alebo rektifikačnej kolóny je potrubím napojený cez čerpadlo, výmenník tepla a vodný chladič na absorpčnú kolónu, do potrubia je vodené potrubie, ktorým sa dopĺňujú straty absorpčného činidla.

Ako surový metán podľa tohto vynálezu prichádza do úvahy napr. metán z pyrolýzy uhľovodíkov, z dealkylácie arómatov a

podobne, ktorý na rozdiel od mokrého zemného plynu nezriedka obsahuje aj nenasýtené uhľovodíky, alkény, acetylén, alkylacetylény, diény apod. Vo väčšej miere obvykle aj vodík. Spravidla sa predbežne rafináciou, napr. selektívnou hydrogenáciou odstraňuje acetylén a alkylacetylény i diény a sírne zlúčeniny. U mokrého zemného plynu k najčastejším nečistotám patria vyššie nasýtené uhľovodíky C₂ až C₈, najviac však býva etánu a propánu, butánu a pentánu, oxid uhličitý, dusík, hélium, kyslík, sírovodík, karbonylsulfid, prípadne tiež vodná para. Pravda, zemný plyn alebo metán sa môže aj sekundárne znečistiť, ak napr. pred rafináciou podľa tohto vynálezu sa použije v inom procese či už ako reakčný komponent alebo pomocná látka. Môže sa tiež znečistiť v známych analogických procesoch rafinácie, kde sa napr. jednoznačne počíta s vysokou tepelnou stabilitou absorpčného média a jeho čistotou, ale v skutočnosti sa napr. aplikuje znečistený nízkopréciznými parafinickými a olefinickými zlúčeninami. Taký prípad prichádza do úvahy vtedy, ak napríklad absorpčné činidlo pred použitím na rafináciu slúži ako temperovacie či tepelnosné médium pri vysokých teplotách, kedy môže dôjsť k čiastočnej tepelnej deštrukcii, ku krakovaniu za tvorby charakteristických nízkoprécizných komponentov.

Ako absorpčné činidlo sa používajú parafíny o teplote varu 160 až 230 °C. Výhodnejšie je však aplikovať užšie frakcie, najmä frakciu 180 až 210 °C, prípadne 185 až 200 stupňov Celsia, s prevážnym obsahom izoparafínov. Môžu to byť zmesi parafínov alebo čisté izoparafíny, či n-parafíny, pomerne menej vhodné sú cykloparafíny. Najmenej žiaduce sú prímеси arómatov a najškodlivejšie v nich boli prímеси olefinov.

Avšak uplatnením spôsobu a zariadenia podľa tohto vynálezu odpadá aj také riziko.

Vhodné je využiť na kontrolu účinnosti adsorbérov rafinovaného metánu alebo zemného plynu analyzátorov, napr. plynový chromatograf s tepelnovodivostnou alebo plameňoionizačnou detekciou. Impulzy z analyzátora je vhodné využiť na striedavé prepínanie cyklu adsorpcia — desorpcia v obidvoch aparátoch. Preto je vhodné použiť v zariadení na dorafinovanie plynu aspoň 2 adsorbéry, pričom jeden pracuje a druhý sa regeneruje.

Výhodou spôsobu a zariadenia na rafináciu surového metánu ako aj mokrého zemného plynu je predovšetkým vysoká funkčná spoľahlivosť technológie a zariadenia, vysoká rafinačná účinnosť, takže rafinovaný metán alebo rafinovaný zemný plyn je vhodný aj pre tie najnáročnejšie petrochemické procesy, či už ako reakčný komponent alebo pomocná látka, ako napr. v procese výroby etylénoxidu priamou oxidáciou etylénu, v procese parciálnej oxidácie ap. Ďalej je to vysoká flexibilita procesu, po-

merne nízka citlivosť na prípadné nečistoty, resp. nízkovrúce podiely v pridávanom absorpčnom činidle, lebo sa v ďalšom z neho ľahko odstáni, teda aj dokonalé odstraňovanie absorbovaných nižších uhľovodíkov a ďalších nečistôt z rafinovaných plynov i vzniknutých prípadným rozkladom absorpčného činidla, resp. vneseným s absorpčným činidlom ap. Ďalšie výhody a podrobnosti spôsobu ako aj zariadenia podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov a príloženého obrázku.

Zariadenie podľa obrázku pozostáva z absorpčnej kolóny 2, do ktorej sa privádza surový metán a/alebo mokrý zemný plyn cez privodné potrubie 1. Vykondenzovanie strhnutých pár hlavne absorpčného činidla sa zabezpečuje kondenzátorom 3 a odlučovačom 4. Adsorbér a/alebo adsorbéry 5 dočisťujú zemný plyn, ktorý odchádza zo zariadenia výstupným potrubím 7 cez analyzátor 6, ktorým sa kontroluje stupeň čistoty zemného plynu. Nasýtené absorpčné činidlo odchádza z absorpčnej kolóny 2 potrubím 8 s využitím tlakového spádu, prípadne pomocou čerpadla 9 cez výmenník tepla 10 ako nástrek 11 do rektifikačnej kolóny 13, pričom do nástreku 11 spravidla vyúsťuje potrubie 12 z odlučovača 4. Vyvarené plyny z nasýteného absorpčného činidla opúšťajú rektifikačnú kolónu 13 cez refluxný chladič s odlučovačom 14 a výstupné potrubie 15. Rektifikované absorpčné činidlo odchádza z rektifikačnej kolóny 13 potrubím 16, čerpadlom 18, výmenníkom tepla 10 a vodným chladičom 19 ako nástrek do absorpčnej kolóny 2. Straty absorpčného činidla do čistiaceho zariadenia sa dopĺňajú cez potrubie 17.

Príklad 1

Do absorpčnej kolóny 2 s trojstupňovým vypieraním s reguláciou hladín medzi stupňami o objeme 100 l, naplnenej 80 dm³ absorpčným činidlom, pozostávajúcim zo zmesi parafinických uhľovodíkov o teplote varu 175 až 195 °C sa privádza zemný plyn s privodným potrubím 1 pri tlaku 1,4 MPa v množstve 20 dm³/h s obsahom 92,1 % hmot. metánu; 3,2 % hmot. etánu; 2,1 % hmot. pentánu; 0,2 % hmot. parafínov C₆ až C₈ a 2,2 % hmot. zmesi dusíka s oxidom uhličitým a vodíkom. Pri teplote 26 °C a pretlaku 1,8 MPa prebieha absorpcia v absorpčnom činidle, ktorým je frakcia parafínov, prevažne izoparafínov o teplote varu 175 až 195 °C, pričom plyny s parami idú cez kondenzátor 3, kde sa kondenzujú hlavne strhnuté pary parafinických uhľovodíkov o teplote varu 175 až 195 °C, ktorých zvyšok sa odlučuje v odlučovači 4 a po prechode potrubím cez adsorbér 5 s aktívnym uhlím s merným povrchom 890 m²/g, sa potom po výstupe z adsorbéra 5 analyzuje analyzátorom 6 (= plynovým chromatografom) so signalizačným zariadením a rafinovaný zem-

ný plyn opúšťa čistiace zariadenie výstupným potrubím 7. Zloženie takto rafinovaného zemného plynu tvorí 99 % hmot. metánu; 0,4 % hmot. etánu; zvyšok 0,6 % hmot. je v podstate oxid uhličitý s dusíkom a vodíkom. Odlúčená kvapalina z odlučovača 4, v závislosti od stupňa znečistenia absorpčného činidla uhľovodíkmi C₂ až C₈ sa buď vedie potrubím 12 ako časť nástreku 11 do vyváračnej kolóny 13, spravidla pri nižšom znečistení, alebo sa dokonca odvedie z procesu na iné použitie. Zo spodu absorpčnej kolóny 2 sa odvádza absorpčné činidlo so spojovacím potrubím 8 s obsahom 1,0 % hmot. metánu; 0,2 % hmot. etánu; 0,08 % hmot. propánu; 0,7 % hmot. butánu; 0,05 % hmot. pentánu; 0,09 % hmot. oxidu uhličitého a menšie množstvo vodíka s dusíkom. Absorpčné činidlo sa s využitím tlakového spádu alebo pomocou čerpadla 9 cez tepelný výmenník 10 nastrekuje ako nástrek 11 do vyváračnej a/alebo rektifikačnej kolóny 13 pri teplote varu absorpčného činidla spolu s prímiesami nižších uhľovodíkov. Hlavou kolóny sa výstupným potrubím 15 odvádza uhľovodíková zmes C₁ až C₈ spolu s oxidom uhličitým, dusíkom a vodíkom i parami absorpčného činidla. Refluxným chladičom opatreným odlučovačom 14 sa kondenzujú a oddeľujú hlavne pary absorpčného činidla, ktoré v závislosti od znečistenia uhľovodíkmi C₂ až C₈ sa buď oddeľujú zvlášť, alebo vedú späť do kolóny 13. Spodom rektifikačnej kolóny 13 sa odvádza absorpčné činidlo čistoty 99,98 % hmot. frakcie o teplote 175 až 195 °C. Táto sa vedie pomocou čerpadla 18 cez tepelný výmenník 10, resp. tiež vodný chladič 19 potrubím 16 do absorpčnej kolóny 2. Straty absorpčného činidla do čistiaceho zariadenia sa dopĺňajú cez potrubie 17.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že miesto mokrého desulfurizovaného zemného plynu sa na absorpciu privádza surový metán tohto zloženia (v % hmot.): 90,7 metánu; 3,8 etánu; 3,1 propánu; 1,6 butánu; 0,5 pentánu a 0,16 zmesi parafínov s olefinmi C₄ až C₇. Regenerované absorpčné činidlo dosahuje čistotu 99,97 % hmot. Čistota rafinovaného metánu dosahuje 99,7 % hmot.

Príklad 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že ako absorpčné činidlo sa použije frakcia parafínov o teplote varu 188 až 210 °C, s prevažným obsahom n-parafínov, izoparafínov a 6 % hmot. cykloparafínov, pričom teplota a absorpčnej kolóny 2 je 31 °C a tlak 2,6 MPa. Získava sa rafinovaný zemný plyn s obsahom 99,3 procenta hmot. metánu, 0,2 % hmot. etánu, pričom zvyšok je v podstate oxid uhličitý s dusíkom.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob rafinácie surového metánu a/alebo mokrého zemného plynu, zbaveného aspoň častí sírnych zlúčenín, hlavne sírovodíka, prípadne oxidu uhličitého, acetylénu a vody, obsahujúceho okrem metánu ako podstatnej zložky prímеси nasýtených a/alebo nenasýtených uhľovodíkov s 2 až 8 atómami uhlíka, absorpciou v parafinických uhľovodíkoch s 10 až 17 atómami uhlíka spojenou s regeneráciou, vyznačujúci sa tým, že surový metán a/alebo mokrý zemný plyn sa vedie na absorpciu pri teplote 0 až 80 °C, pri tlaku 0,1 až 10 MPa v parafinických uhľovodíkoch o teplote varu 160 až 230 °C, čím sa metán zbavuje vyšších uhľovodíkov a parafinické uhľovodíky ako absorpčné činidlo sa vedú na oddeľovanie absorbovaných a/alebo rozkladom absorpčného činidla vzniknutých nižších uhľovodíkov s 2 až 8 atómami uhlíka a zvyšok, pozostávajúci z parafínov o teplote varu 160 až 230 °C sa oddelí a/alebo apätovne používa ako absorpčné činidlo pre uhľovodíky s 2 až 8 atómami uhlíka.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že surový metán a/alebo mokrý zemný plyn sa vedie na absorpciu pri teplote 0 až 80 °C, s výhodou 25 až 45 °C a tlaku 0,1 až 10 MPa, s výhodou 1 až 3 MPa.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že parafinické uhľovodíky ako absorpčné činidlo sa vedú na oddeľovanie absorbovaných a/alebo rozkladom absorpčného činidla vzniknutých nižších uhľovodíkov s 2 až 8 atómami uhlíka, s výhodou vyvážaním a/alebo rektifikáciou.

4. Spôsob podľa bodu 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že rafinovaný metán a/alebo zemný plyn sa po adsorpcii stôp vypieracích para-

finických uhľovodíkov analyzuje, pričom pri stúpnutí obsahu uhľovodíkov s 2 až 8 atómami uhlíka nad nastavenú hladinu sa vysielá impulz na striedavé prepínanie cyklu adsorpcia — desorpcia.

5. Zariadenie na rafináciu surového metánu a/alebo mokrého zemného plynu podľa bodu 1 alebo 4, pozostávajúce z kolón, adsorbérov, kondenzátorov, odlučovačov, výmenníkov tepla, pomocných zariadení a potrubí, vyznačujúce sa tým, že privádzne potrubie pre surový metán a/alebo mokrý zemný plyn (1) je zapojené na absorpčnú kolónu (2) s jedno- alebo viacstupňovým vyplieraním s reguláciou hladín medzi stupňami, ktorej vrchná časť je cez kondenzátor (3) a odlučovač (4) zapojená na adsorbér a/alebo adsorbéry (5), z ktorých je vedené výstupné potrubie pre rafinovaný metán a/alebo zemný plyn (7), s výhodou cez analyzátor (6), pritom spodná časť absorpčnej kolóny (2) je zapojená potrubím (8), s výhodou cez čerpadlo (9) a výmenník tepla (10) ako nástrek (11), s výhodou do hornej časti vyváračej a/alebo rektifikačnej kolóny (13) a do nástreku (11) je spravidla vyústené potrubie (12) z odlučovača (4), pričom hlava rektifikačnej a/alebo vyváračej kolóny (13) s refluxným chladičom s odlučovačom (14) je zapojená na výstup pre uhľovodíky s 2 až 8 atómami uhlíka (15) a spodok vyváračej a/alebo rektifikačnej kolóny (13) je potrubím (16) napojený cez čerpadlo (18), výmenník tepla (10) a vodný chladič (19) na absorpčnú kolónu (2), do potrubia (16) je vovedené potrubie (17), ktorým sa dopĺňujú straty absorpčného činidla.

1 list výkresov

