



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199619

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 301/03

(22) Přihlášeno 22 03 76

(21) (PV 1841-76)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 24 03 75
(561579) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 10 79

(45) Vydáno 15 07 83

(72)

Autor vynálezu

VANDERWATER ROBERT GEORGE, FOSTER ELTON GORDON,
HOUSTON a BENJAMIN WILLIAM JAMES, SUGARLAND (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.,
HAAG (Nizozemsko)

(54) Způsob čištění recyklovaného ethylenu z oxidace ethylenu na ethylenoxid

1

Vynález se týká způsobu čištění recyklovaného ethylenu z oxidace ethylenu na ethylenoxid.

V plynných uhlovodících jsou často přítomny kyselé plyny, například sirovodík, kysličník uhličitý a karbonylsulfid. Obvykle je nutné odstranit tyto kyselé plyny buď čištěním uhlovodíků, nebo/a izolováním kyselého plynu. Příklady uhlovodíků, u kterých je třeba odstranit kyselé plyny, jsou například přírodní plyn, kouřové plyny, vodík a krakovaný plyn vyrobený pyrolyzním krakováním.

Jiným plynným uhlovodíkem, obsahujícím nežádoucí kyselé plyny, je recyklovaný ethylen z výroby ethylenoxidu. Obvyklou metodou odstraňování těchto kyselých plynů z plynných uhlovodíků je metoda spočívající v tom, že se na tento uhlovodík působí absorbentem kyselého plynu, načež se absorbent regeneruje vytěsněním kyselého plynu z nasyceného absorbentu (tj. z absorbentu nasyceného naabsorbovaným kyselým plynem).

Typickými absorbenty kyselých plynů jsou vodné roztoky uhličitánů alkalických kovů, jakým je například uhličitán draselný, alkalolaminy, jakým je například diisopropylamin, dále alkylalkanolaminy a soli aminokyselin s alkalickými kovy. Jinými selektiv-

2

ními a obvykle používanými absorbenty jsou rozpouštědla, ze kterých lze uvést zejména vodu, methylalkohol, aceton a propylenkarbonát. Specifickým absorbentem k odstranění kyselých plynů je například γ -butyrolakton.

Společným znakem většiny způsobů pro odstraňování kyselých plynů je skutečnost, že během promývání plynného uhlovodíku se malé množství uhlovodíku rozpustí a/nebo zachytí v nasyceném absorbentu, čímž dochází k jeho irreversibilní ztrátě a znehodnocení v proudě kyselého plynu.

Bylo by velmi žádoucí, kdyby bylo možné dosáhnout účinného zpětného získání i tohoto podílu uhlovodíku, a to jak pro zlepšení hospodárnosti postupu odstraňování kyselých plynů, tak také proto, aby se zamezilo vypouštění těchto uhlovodíků do ovzduší. Kromě toho, jde-li o získání také kyselého plynu, může být v některých případech znečištění kyselého plynu uhlovodíkem nežádoucí.

Jeden ze způsobů odstraňování stop uhlovodíků nacházejících se v kysličníku uhličitým vypouštěném do ovzduší je popsán v československém patentu č. 183 745. Tento způsob vyžaduje použití mžikové nádoby a mezilehlé stripovací zóny k odstranění stop

uhlovodíků obsažených v absorbátu nasyceném kyslíčnickem uhličitým.

Přestože se tímto způsobem sníží množství uhlovodíků unikajících do ovzduší společně s kyslíčnickem uhličitým, je tento způsob spojen se zvýšenými pořizovacími náklady na dvě další provozní zařízení.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob čištění recyklovaného ethyleny z oxidace ethyleny na ethylenoxid podle vynálezu promýváním uvedeného ethyleny vodným roztokem uhličitánu draselného za účelem absorpce kyslíčnicku uhličitého vzniklého při uvedené oxidaci, jehož podstata spočívá v tom, že se recyklovaný ethylen obsahující kyslíčnick uhličitý promývá v promývací zóně absorbentem tvořeným uhličitánem draselným, přičemž se přitom získaný absorbát vede do horní části stripovací zóny, ve které se působením páry oddělí z absorbátu ethylen, který se odvádí z horní části stripovací zóny, a kyslíčnick uhličitý, který se odvádí ze střední části stripovací zóny, přičemž se ze spodní části stripovací zóny odvádí rezultující absorbent, který se opět recykluje do promývací zóny.

S výhodou se 1 až 20 hmot. % absorbentu odváděného ze spodní části stripovací zóny recykluje do horní části stripovací zóny.

Rovněž je možné s výhodou postupovat tak, že se 1 až 30 hmot. % absorbátu odváděného z promývací zóny ochladí na teplotu -13 až 40°C dříve, než se zavede do horní části stripovací zóny.

Výhodou způsobu podle vynálezu je zejména skutečnost, že při něm nedochází k ireverzibilním ztrátám uhlovodíku v důsledku jeho rozpuštění nebo/a zachycení v použitém absorbentu. Při způsobu podle vynálezu se totiž dosáhne zpětného získání i takto absorbovaného podílu uhlovodíku. Jednak se tím zvýší hospodárnost celého postupu, jednak se zabrání tomu, že by došlo k zamoření ovzduší uhlovodíkem v případě, že se oddělený kyselý plyn odvádí do ovzduší. Způsob podle vynálezu je výhodný i v případě, kdy se oddělený kyselý plyn zužitkovává, neboť v tomto případě by bylo znečištění tohoto plynu uhlovodíkem nežádoucí.

V následující části popisu bude způsob podle vynálezu blíže objasněn s odkazy na přípojený výkres, na kterém zobrazuje obr. 1 obecné proudové schéma způsobu podle vynálezu; obr. 2 proudové schéma výhodného provedení způsobu podle vynálezu a obr. 3 druhé výhodné provedení způsobu podle vynálezu.

Z obr. 1 je zřejmé, že se přívodním vedením **11** přivádí ethylen, obsahující kyslíčnick uhličitý, do promývací zóny, kde se na něj působí absorbentem, tvořeným uhličitánem draselným, který se přivádí do promývací zóny **10** napájecím vedením **21**. Použije se známé konstrukce promývací zóny **10**, zahrnující jak plněné, tak i patrové kolony.

Teploty v promývací zóně **10** se s výhodou pohybují v rozmezí 38 až 122°C a tlaky v

promývací zóně **10** se pohybují výhodně v rozmezí $0,10$ až $2,5$ MPa. Množství kyslíčnicku uhličitého, které se má odstranit z ethyleny, kolísá v širokých mezích. Typická koncentrace kyslíčnicku uhličitého v ethyleny se pohybuje v rozmezí $0,1$ až 25 objemových procent.

Z horní části promývací zóny **10** se odvádí odvodním vedením **12** ethylen, obsahující nižší množství kyslíčnicku uhličitého. Ze spodní části promývací zóny se odvádí nasycený absorbát (proud absorbátu, nasyceného kyslíčnickem uhličitým) převodním potrubím **13**; tímto převodním potrubím **13** se nasycený absorbát dále vede do horní části stripovací zóny **20**.

Nasycený absorbát, který odchází z promývací zóny **10** převodním potrubím **13**, obsahuje rovněž malé množství ethyleny.

Ve stripovací zóně se z nasyceného absorbátu odstraní kyslíčnick uhličitý a popřípadě stržený ethylen. Typickou stripovací zónou **20** je plněná nebo patrová destilační kolona. Tlak ve stripovací koloně **20** se s výhodou pohybuje v rozmezí $0,1$ až $0,2$ MPa. Ze stripovací zóny **20** se odvádí bočním potrubím **23** frakce s vysokým obsahem kyslíčnicku uhličitého a nízkým obsahem ethyleny.

Boční potrubí **23** je připojeno ke stripovací zóně **20** v místě ležícím mezi místem, v němž se převodním potrubím **13** přivádí do stripovací zóny **20** nasycený absorbát, a spodkem stripovací zóny **20**. Zpravidla je boční potrubí umístěno tak, že je nad ním vhodný počet pater nebo dostatečná výška náplně, nezbytná k tomu, aby se dosáhlo dostatečného stupně vypuzení ethyleny z absorbátu.

Z horní části stripovací zóny **20** odváděné podíly zahrnují pouze zlomek množství kyslíčnicku uhličitého odváděného bočním potrubím **23** a většinu ethyleny, který by jinak odcházel s kyslíčnickem uhličitým. Obvykle se tato frakce odvádí z horní části stripovací zóny **20** vrchním potrubím **24** a vrací vrtným potrubím **26** do promývací zóny **10**.

Při alternativním provedení se tato horem odváděná frakce vede vrchním potrubím **24** a finálním potrubím **25** do samostatného odděleného provozu. Ze spodní části stripovací zóny **20** se odvádí absorbent s nízkým obsahem kyslíčnicku uhličitého zpět do promývací zóny **10** napájecím vedením **21**.

Výhoda bočního odvádění kyslíčnicku uhličitého separátně od ethyleny, odváděného ze stripovací zóny **20** horem, je zjevná, uvědomíme-li si, že ethylen je tékavější než kyslíčnick uhličitý, a nachází se tedy ve větších koncentracích nad místem, v němž se nasycený absorbát přivádí do stripovací zóny **20**. Proto se kyslíčnick uhličitý odvádí v místě ležícím pod místem, v němž se nasycený absorbát přivádí do stripovací zóny **20**; kyslíčnick uhličitý takto obsahuje menší množství ethyleny, než v případě, kdyby kyslíčnick uhličitý byl odváděn z horní části stripovací zóny **20**.

Na obr. 2 je znázorněno výhodné provedení způsobu podle vynálezu, při němž se část nasyceného absorbátu, odváděného ze spodní části promývací zóny 10, nejprve vede do chladiče 31, dříve než se přivádí do horní části stripovací zóny 20.

Větší část nasyceného absorbátu se vede z promývací zóny 10 převodním potrubím 13 a dodatkovým potrubím 14 do stripovací zóny 20. Část nasyceného absorbátu, s výhodou 1 až 30 hmot. %, se vede odbočeným potrubím 30 do chladiče 31, kde se teplota nasyceného absorbátu sníží na teplotu v rozmezí —13 až 40 °C, dříve než se přivádí dávkovacím potrubím 32 do horní části stripovací zóny 20.

Rozdělením nasyceného absorbátu, vedeného do stripovací zóny 20, kam se ochlazená část přivádí do horní části stripovací zóny 20 a neochlazená část nasyceného absorbátu vstupuje do stripovací zóny 20 v místě ležícím mezi hlavou kolony a místem, v němž boční potrubí 23 ústí do stripovací zóny 20, se sníží obsah kyslíčnicku uhličitého ve frakci odcházející z horní části stripovací zóny 20 vrchním potrubím 24. Tohoto snížení obsahu kyslíčnicku uhličitého ve frakci odváděné z horní části stripovací zóny 20 vrchním potrubím 24 se dosáhne ochlazeným absorbentem z dávkovacího potrubí 32 následkem příznivějšího rovnovážného stavu.

Nížší teplotou se snižuje schopnost absorbentu pohlcovat kyslíčnicku uhličitý.

Stripování se v stripovací zóně 20 provádí vodní párou, přiváděnou vstupním potrubím 22, nebo alternativně teplem ze spodního vařáku nebo podobně.

Regenerovaný absorbent odchází ze stripovací zóny 20 ze spodní části této zóny napájecím potrubím 21 a odvádí se do promývací zóny 10. Je důležité odstraňovat v chladiči 31 jen tolik tepla, kolik je třeba pro snížení obsahu kyslíčnicku uhličitého ve frakci, odváděné z horní části stripovací zóny 20 a obsahu ethylenu ve frakci odváděné bočním potrubím 23 ze stripovací zóny na přijatelné hodnoty, poněvadž jakákoliv množství tepla, které se odstraní v chladiči 31, se musí dodat vodní párou, přicházející do stripovací zóny 20 vstupním potrubím 22, nebo jiným odpadním teplem, má-li se udržet frakcionační výkon stripovací zóny 20.

Na obr. 3 je znázorněno další výhodné provedení způsobu podle vynálezu, při němž se část absorbátu, odváděného ze spodní části stripovací zóny 20, vrací do horní části stripovací zóny a nasycený absorbát vstupuje do stripovací zóny 20 v místě ležícím mezi hlavou stripovací zóny 20 a místem, v němž ústí do stripovací zóny 20 boční potrubí 23.

Nenasycený absorbát, bohatý na kyslíčnicku uhličitý a obsahující malá množství strženého a/nebo rozpuštěného ethylenu, opouští promývací zónu 10 převodním potrubím 13 a vstupuje do stripovací zóny 20. Stripování se ve stripovací zóně provádí vodní párou, přiváděnou vstupním potrubím 22, nebo alternativně teplem z topných hadů nebo ze spodního vařáku.

Výhodně se 1 až 20 hmot. %, zejména 1 až 10 hmot. % absorbátu odváděného ze spodní části stripovací zóny 20 napájecím vedením 21 vrací zpět do stripovací zóny 20 prvním recirkulačním potrubím 40 a druhým recirkulačním potrubím 42, přičemž zbývající množství absorbátu se odvádí do promývací zóny 10 zpětným potrubím 27. Adsorbát vrácený do horní části stripovací zóny 20 snižuje obsah kyslíčnicku uhličitého ve frakci odváděné horem ze stripovací zóny 20.

Frakce s vysokým obsahem kyslíčnicku uhličitého a nízkým obsahem ethylenu se odvádí bočním potrubím 23 ze stripovací zóny 20 a frakce s vysokým obsahem ethylenu a nízkým obsahem kyslíčnicku uhličitého se odvádí vrchním potrubím 24.

Další možnou alternativou je chlazení frakce vedené prvním recirkulačním potrubím 40 v chladicím ústrojí 41 před jeho přivedením do horní části stripovací zóny 20 druhým recirkulačním potrubím 42. Touto alternativou by se snížila ztráta těkavých složek rozpouštědla do frakce odváděné vrchním potrubím 24, kdyby takovéto složky byly přítomny v absorbátu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

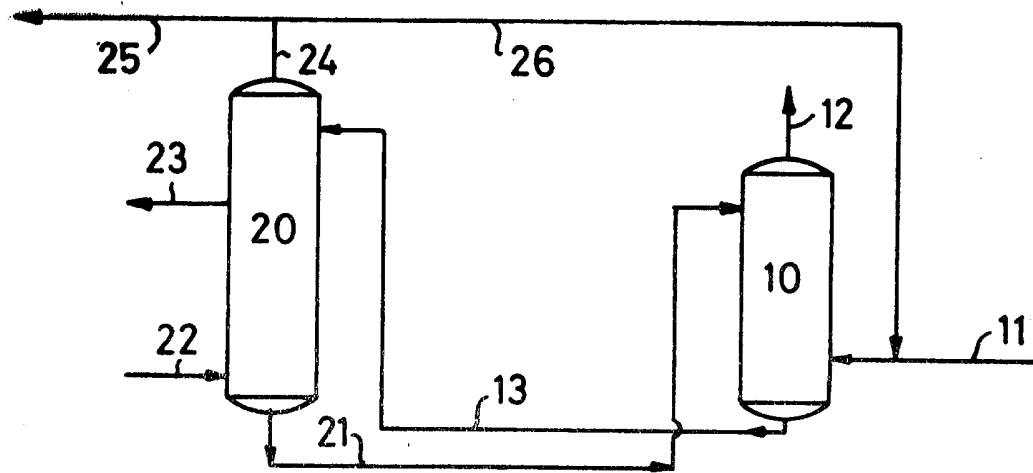
1. Způsob čištění recyklovaného ethylenu z oxidace ethylenu na ethylenoxid promýváním uvedeného ethylenu vodným roztokem uhličitanu draselného za účelem absorpce kyslíčnicku uhličitého, vzniklého při uvedené oxidaci, vyznačený tím, že se recyklovaný ethylen, obsahující kyslíčník uhličitý, promývá v promývací zóně absorben-tem tvořeným uhličitanem draselným, přičemž se takto získaný absorbát vede do horní části stripovací zóny, ve které se působením páry oddělí z absorbátu ethylen, který se odvádí z horní části stripovací zóny, a kyslíčník uhličitý, který se odvádí ze střed-

ní části stripovací zóny, přičemž se ze spodní části stripovací zóny odvádí rezultující absorbent, který se opět recykluje zpět do promývací zóny.

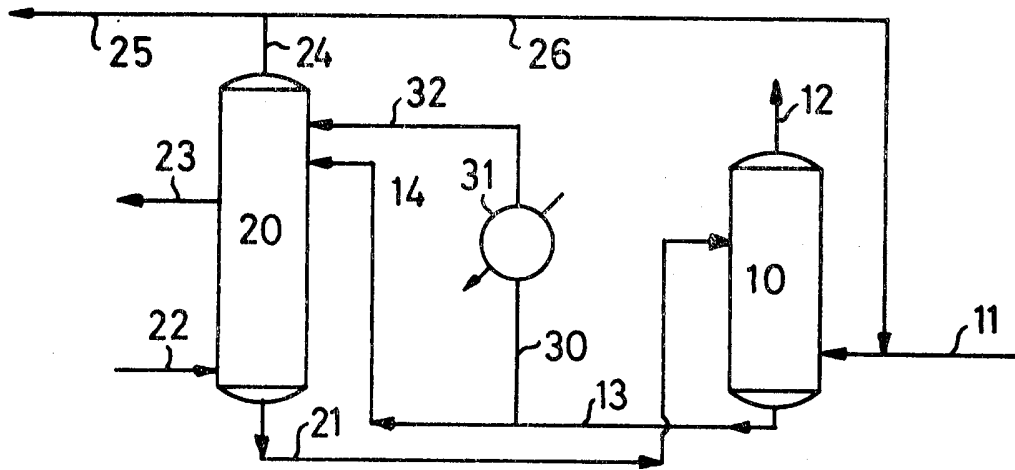
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se 1 až 20 hmot. % absorbentu odváděného ze spodní části stripovací zóny recykluje do horní části stripovací zóny.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se 1 až 30 hmot. % absorbentu odváděného z promývací zóny ochladí na teplotu -13 až 40°C dříve, než se zavede do horní části stripovací zóny.

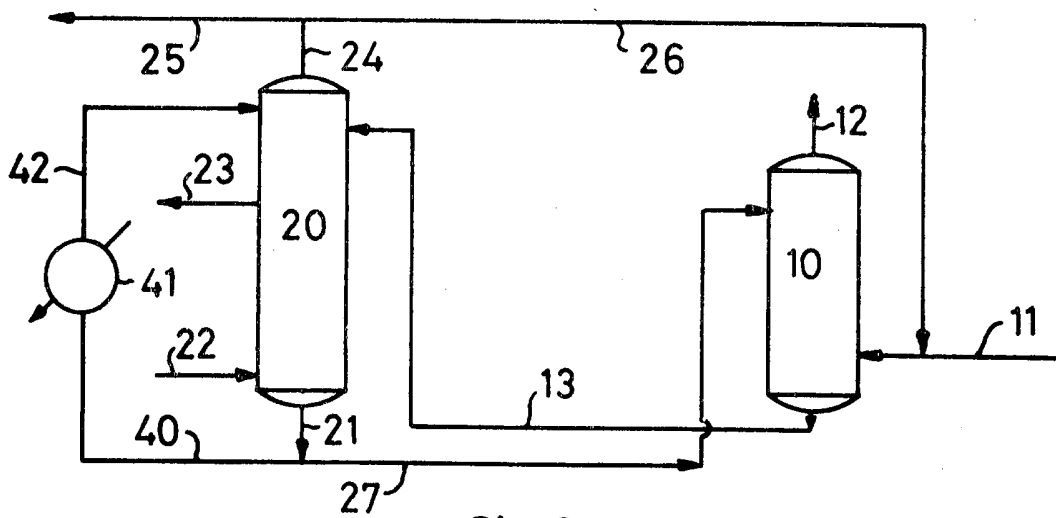
1 list výkresů



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3