



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

231 290

(11) (B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 19 05 83
(21) PV 3520-83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 7/11
C 07 C 11/04

(40) Zverejnené 15 02 84
(45) Vydané 01 03 87

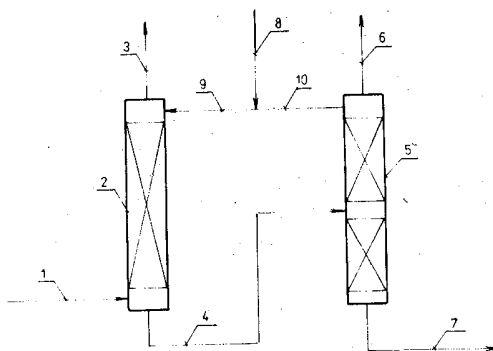
(75)
Autor vynálezu

VANKO MILAN ing.CSc., PRIEVIDZA, ILAVSKÝ JÁN prof.ing.DrSc., BRATISLAVA,
VANKO ANTON ing.CSc., MALÉ UHERCE, BENZÍR ŠTEFAN ing.,
BORIŠEK IGOR ing., PRIEVIDZA, LEDNICKÝ VILIAM ing., BOJNICE,
NOVOTNÁ VLASTA ing., NOVÁKY, BOLCHA JÁN ing., PRIEVIDZA,
DOBROTKA PAVOL RNDr., CHRENOVEC, SAKÁLOŠOVÁ ALŽBETA ing.,
HRÁZSKÝ FRANTIŠEK ing., KORDÍK JOZEF, PRIEVIDZA

(54) Spôsob demetanizácie etylénu

Vynález rieši spôsob účinného oddelenia metánu od etylénu, najmä z etylénu, získavaného zo smesi pyrolýzných plynov pomocou absorpcie v acetóne s nasledujúcou desorpciou pri zvýšenej teplote acetónu za súčasného zníženia tlaku v desorpčnom zariadení.

Plynný etylén, získaný týmto spôsobom, sa používa hlavne ako medziprodukt vo výrobe vinylchloridu termickým štiepením dichlóretánu, ale môže sa použiť aj na iné účely.



Vynález rieši spôsob účinného oddelenia metánu od etylénu, najmä z etylénu, získavaného zo zmesi pyrolýznych plynov pomocou absorpcie v acetóne s nasledujúcou desorpciou etylénu pri zvýšenej teplote acetónu za súčasného zníženia tlaku v desorpčnom zariadení. Plynny etylén, získavaný týmto spôsobom, sa používa hlavne ako medziprodukt vo výrobe vinylchloridu termickým štiepením dichlóretánu, ale môže sa použiť aj na iné účely.

Pri vydeľovaní etylénu zo zmesi pyrolýznych plynov pomocou absorpcie v acetóne sa súčasne s etylénom absorbujú aj málo rozpustné plyny, najmä metán a v nepatrnom množstve aj oxid uhoľnatý a vodík. Tieto látky, ale hlavne metán, sa musia oddeliť z roztoku acetónu ešte pred desorpciou etylénu z tohto roztoku, a to pokiaľ možno kvantitatívne, aby sa získal etylén potrebnej čistoty z hľadiska požiadaviek pri jeho ďalšom spracovaní.

Obsah metánu v etyléne je nežiadúci prakticky pri každom ďalšom použití etylénu. Pomerne prísna požiadavka na zníženie obsahu metánu v etyléne je pri jeho použití na výrobu vinylchloridu cez dichlóretán, nakoľko chloráciou metánu pri výrobe dichlóretánu z etylénu, znečisteného metánom, vznikajú chlórované deriváty metánu. Tieto sa v nasledujúcich technologických operáciach výrobného procesu už nedajú oddeliť od hlavného produktu, takže prechádzajú v nežiaducom množstve až do polymerizácie vinylchloridu, ktorá je posledným technologickým stupňom tohto zložitého procesu výroby polyvinylchloridu, ako konečného produktu.

Polymerizácia vinylchloridu je však veľmi citlivou vý-

robnou operáciou, na ktorú nepriaznivo pôsobia niektoré chlôrované deriváty metánu už pri stopových koncentráciách v použitom monomére. Takto sa nielen sťažuje riadenie polymerizácie, ale sa zhoršuje aj kvalita vyrobeného produktu, prípadne pri vyššom obsahu chlôrovaných derivátov metánu vo vinylchloride sa znemožňuje výroba nových, špeciálnych mikroporéznych typov suspenzného polyvinylchloridu. To je hlavný dôvod zvýšeného úsilia vo vývoji technológie, ktorou sa zabezpečí minimálny obsah nežiadúcich látok v medziproduktoch výroby vinylchloridu cez dichlôretán, a to pri súčasnom zachovaní, prípadne aj zlepšení jestvujúcich ekonomických ukazovateľov výroby.

Pri doteraz používanom spôsobe oddelenia metánu z etylénu, získavaného zo zmesi pyrolýznych plynov pomocou absorpcie v acetóne, sa postupuje tak, že roztok acetónu, obsahujúci rozpustený etylén ako produkt a rozpustený metán, ako hlavnú nežiadúcu látku, sa podrobuje parciálnej desorpcii v tzv. demetanizačnej kolóne. Pri tejto parciálnej desorpcii sa oddelí plynná zmes metánu a etylénu od binárnej kvapalnej zmesi acetón-etylén, ktorá potom odchádza z demetanizačnej kolóny do desorpčného výrobného uzla, kde sa pri zníženom tlaku s zvýšenej teplote desorpciou oddelí etylén od kvapalného acetónu, ktorý sa potom znova používa ako absorpčné činidlo. Desorbovaný etylén sa ešte zbaví strhnutého acetónu a odvádza sa na ďalšie spracovanie vo výrobni vinylchloridu. Plynná zmes metánu a etylénu, ako hlavných zložiek, odchádzajúca z demetanizačnej kolóny, obsahuje prevládajúci podiel etylénu, ktorý je tým vyšší, čím je hlbšie oddelenie metánu z kvapalného roztoku acetónu s rozpusteným etylénom a metánom. V dôsledku toho sa plynný prúd, odchádzajúci z demetanizačnej kolóny komprimuje na tlak, potrebný na spätnú recirkuláciu do absorpčného výrobného uzla, aby sa tak zabránilo neprimerane vysokým stratám etylénu.

Takýto postup oddelenia metánu od roztoku acetónu a etylénu je popísaný v čl. autorskom osvedčení č. 211 020

a zabezpečuje sa ním spoľahlivý chod demetanizácie pri výrobe etylénu bežnej čistoty s menej náročnými požiadavkami na obsah metánu v etyléne. Avšak pri požiadavke hlbšieho odstránenia metánu z kvapalného roztoku acetónu a etylénu, pri ktorom koncentrácia metánu vo vyrábanom plynnom etyléne nepresahuje 1,0 % obj., musí sa pristúpiť k podstatnému zvýšeniu podielu etylénu v plynnom prúde, odchádzajúcom z demetanizačnej kolóny, ktorý potom niekoľkonásobne prevyšuje obsah metánu v tomto plynnom prúde. Tým sa zvyšuje množstvo plynu, odchádzajúceho z demetanizačnej kolóny a v dôsledku toho sa neúnosne zvyšujú náklady, spojené s potrebnou recirkuláciou tohto plyného prúdu späť do absorpčného uzla výrobného procesu. Sú to náklady jednak na recirkulačný kompresor a potrebné príslušenstvo s regulačnou technikou a jednak náklady na zvýšenú spotrebu energií, vyplývajúcu z dopravy a kompresie väčšieho množstva recirkulujúceho späťného plynu a z jeho opätovnej absorpcie a desorpcie a tým aj zvýšenie spotreby acetónu ako absorpčného činidla. V dôsledku toho klesá špecifická výrobnosť zariadenia a súčasne sa komplikuje obsluha výrobného zariadenia, hlavne pri zmenách zaťaženia, nábehu a odstavovaní prevádzky.

Tieto nevýhody doteraz známeho spôsobu demetanizácie etylénu, získavaného zo zmesi pyrolýznych plynov pomocou absorpcie v acetóne, čím sa vytvorí kvapalná zmes acetónu s rozpusteným etylénom a metánom sa odstraňujú spôsobom podľa tohto vynálezu, ktorý spočíva v tom, že kvapalná zmes acetónu s rozpusteným etylénom a metánom, odchádzajúca z absorpčného stupňa etylénu, sa po expanzii na tlak v rozmedzí 0,25 až 0,65 MPa demetanizuje v absorpčno-desorpčnom stupni, pričom do absorpčného stupňa sa privádza aj prídavný acetón, ochladený na teplotu v rozmedzí 243 až 230 K, v množstve predstavujúcom 1/10 až 1/2 množstva acetónu, privádzaného do absorpčno-desorpčného demetanizačného stupňa v kvapalnej zmesi acetónu s rozpusteným etylénom a metánom, pričom z absorpčnej časti absorpčno-desorpčného stupňa sa odvádza

plynná zmes pri teplote 256 až 235 K a z desorpčnej časti absorpčného stupňa sa odvádza kvapalná zmes acetónu a rozpusteného etylénu o teplote 285 až 253 K.

Týmto spôsobom sa dosahuje neočakávaný účinok v tom, že absorbovaný metán sa oddelí od kvapalného roztoku acetónu a etylénu, až na nevýznamné stopové množstvo, pričom sa získa plynná zmes s prevládajúcim podielom metánu a s nepatrným podielom etylénu. V dôsledku toho táto plynná zmes odchádzajúca z absorpčnej časti absorpčno-desorpčného demetanizačného stupňa, sa nemusí vracieť späť do absorpčného stupňa etylénu, takže sa nemusí ani komprimovať, ale môže sa odvádzať priamo ako spalný plyn do kotolne alebo do pyrolýznej časti prevádzky. V prípade poruchy v týchto výrobných operáciach alebo pri ich odstavení sa táto plynná zmes môže spaľovať na poľnom horáku, bez toho, aby došlo k významnejšej ekonomickej strate, nakoľko sa pri tomto spôsobe jedná o relatívne veľmi malé množstvo plynu a straty etylénu sú prakticky zanedbateľné. Z tohto účinku je odvodená efektívnosť nového spôsobu demetanizácie. K tomu treba pripočítať ešte ďalší prínos, vyplývajúci z dosiahnutia vysokej čistoty etylénu, nakoľko obsah metánu v etyléne, získavanom v nasledujúcej desorpčnej operácii, nepresahuje 0,5 % obj. pri bežnej prevádzke podľa nového spôsobu demetanizácie a pri dodržiavaní vhodných technologických podmienok je možné znížiť obsah metánu pod 0,1 % obj.

Uvedené pozitívne účinky nového spôsobu demetanizácie etylénu sú výsledkom komplexného pôsobenia prídavného acetónu, ktorý účinkuje jednak ako absorpčné činidlo a jednak ako chladiace médium. Tým sa vytvárajú priaznivé podmienky pre vnútorný recykel desorbovaného etylénu po expanzii privádzaného kvapalného roztoku acetónu, etylénu a metánu. Jednoznačný popis mechanizmu desorpcie a absorpcie v jednej kompaktnej absorpčno-desorpčnej sústave nie je možný, nakoľko sa jedná o veľmi zložitý dej, ktorého priebeh a výsledk závisia jednak od technologických podmienok, najmä tlaku a

teploty, a jednak od hydraulických podmienok, čiže od konštrukčného riešenia sústavy. Dosiahnutý priaznivý účinok je zrejme výsledkom vhodnej väzby uvedených parametrov a podmienok.

Nasledujúce príklady osvetľujú nový spôsob demetalizácie etylénu, ale nevymedzujú rozsah použitia.

Príklad 1

Schéma postupu oddelenia metánu od kvapalnej zmesi acetónu s rozpusteným etylénom podľa predloženého vynálezu je znázornená na priloženom obrázku. Zmes plynov, pozostávajúca z etylénu, metánu, oxidu uhoľnatého a vodíka ako kľúčových zložiek sa podľa tohto postupu privádza privodným potrubím zmesi plynov 1 do absorpčného stupňa etylénu 2, z ktorého odchádzajú nerozpustené plyny, označované ako spalný plyn, potrubím spalného plynu 3 na použitie v inej časti výrobného procesu vysokoteplotnej pyrolýzy. Acetón ako absorpčné činidlo sa privádza vstupným potrubím acetónu 9 do absorpčného stupňa etylénu 2, z ktorého potom odchádza odvodným potrubím acetónu 4 acetón, obsahujúci rozpustené plyny, hlavne etylén a malé množstvo metánu, a veľmi malé množstvo veľmi málo rozpustných plynov, ako sú vodík a oxid uhoľnatý. Obsah rozpustených plynov je rôzny a závisí od obsahu týchto zložiek v zmesi plynov, privádzaných do absorpčného stupňa etylénu 2, od technologických podmienok v tomto stupni a od jeho konštrukčného riešenia, ovplyvňujúceho stupeň nasýtenia acetónu uvedenými plynmi.

Obsah etylénu v zmesi plynov, privádzaných do absorpčného stupňa etylénu 2 sa pohybuje v rozmedzí 10 až 40 % obj. v závislosti od podmienok v predchádzajúcich výrobných uzloch. V tomto príklade je priemerné zloženie vstupujúcej zmesi plynov nasledujúce: 21,18 % obj. etylénu, 17,23 % obj. metánu, 18,3 % obj. oxidu uhoľnatého,

42,5 % obj. vodíka. Zbytok sú inertné plyny a neidentifikované uhľovodíky.

Tlakové, teplotné a hydraulické podmienky v absorpčnom stupni etylénu sú v tomto prípade udržiavané tak, aby kvapalný prúd v odvodnom potrubí acetónu 4 mal nasledujúce zloženie: 94 % mól. acetónu, 5,55 % mól. etylénu a 0,45 % mól. metánu. Pritom spalný plyn, odchádzajúci potrubím spálneho plynu 3 obsahuje: 0,4 % obj. etylénu, 21 % obj. metánu, 53,75 % obj. vodíka a 24,5 % obj. oxidu uhoľnatého.

Kvapalný roztok acetónu s etylénom a metánom, odchádzajúci odvodným potrubím acetónu 4 do absorpčno-desorpčného demetanizačného stupňa 5 má teplotu 254 K. Absorpčno-desorpčný demetanizačný stupeň pozostáva z etážovej kolóny, v tomto prípade o priemere 0,25 m, vybavenej potrebným príslušenstvom a regulačnou technikou. Nástrek acetónu s rozpusteným etylénom a metánom je privádzaný na 5. etáž od vrchu kolóny. Množstvo nástreku je 41,4 kmól/h. Pritom na hlavu kolóny sa z rozvetveného privodného potrubia acetónu 8 privádza prídavný acetón o teplote 239,15 K. Množstvo prídavného acetónu v tomto prípade je 5 kmól/h. Tlak na hlave kolóny je udržiavaný automaticky na konštantnej hodnote 0,3 MPa.

Pri tomto postupe za uvedených podmienok odchádza z absorpčno-desorpčného demetanizačného stupňa 5 odberovým potrubím 7 kvapalná zmes acetónu a etylénu, obsahujúca 4,22 % mól. etylénu a 0,05 % mól. metánu. Teplota tohto kvapalného prúdu je 260 K a jeho množstvo činí 45,87 kmól/h. Pritom potrubím na odvod metánu 6 odchádza plyný prúd o teplote 244,2 K. Množstvo odchádzajúceho plynu je 0,527 kmól/h a jeho zloženie za uvedených podmienok je nasledujúce: 31 % obj. metán, 68,5 % obj. etylén a 0,51 % obj. acetón.

Príklad 2

231 290

Oddelenie metánu od kvapalnej zmesi acetónu s rozpusteným etylénom sa uskutočňuje rovnakým spôsobom ako v príklade 1 s tým rozdielom, že v absorpčno-desorpčnom stupni 5 sa udržiava tlak na konštantnej hodnote 0,5 MPa.

V tomto prípade odchádza odberovým potrubím acetónu 7 kvapalný prúd pri teplote 272,15 K a obsahujúci: 4,96 % mól. etylénu, 0,05 % mól. metánu a 94,99 % mól acetónu. Celkové množstvo kvapalného prúdu je 45,22 kmól/h. Pritom plynný prúd, odchádzajúci potrubím na odvod metánu 6 v celkovom množstve 0,169 kmól/h má teplotu 239,9 K a jeho zloženie je nasledujúce: 96,77 % obj. metánu, 2,98 % obj. etylénu a 0,23 % obj. acetónu.

Príklad 3

Postup je rovnaký ako v príklade 1 s tým rozdielom, že množstvo prídavného acetónu privádzaného potrubím 10 do absorpčno-desorpčného demetanizačného stupňa 5 činí 10 kmól/h. Kvapalný prúd, odchádzajúci odberovým potrubím acetónu 7 obsahuje v tomto prípade 4,047 % etylénu a 95,95 % acetónu a iba stopy metánu. Teplota kvapalného prúdu je 279,7 K a jeho množstvo činí 50,98 kmól/h. Plynný prúd, odchádzajúci potrubím na odvod metánu 6 v celkovom množstve 0,42 kmól/h pri teplote 243 K má nasledujúce zloženie: 44,1 % obj. metánu, 55,35 % obj. etylénu a 0,559 % obj. acetónu.

Príklad 4

Postup je rovnaký ako v príklade 1, s tým rozdielom, že množstvo prídavného acetónu, privádzaného potrubím 10 do absorpčno-desorpčného demetanizačného stupňa 5 je 15 kmól/h.

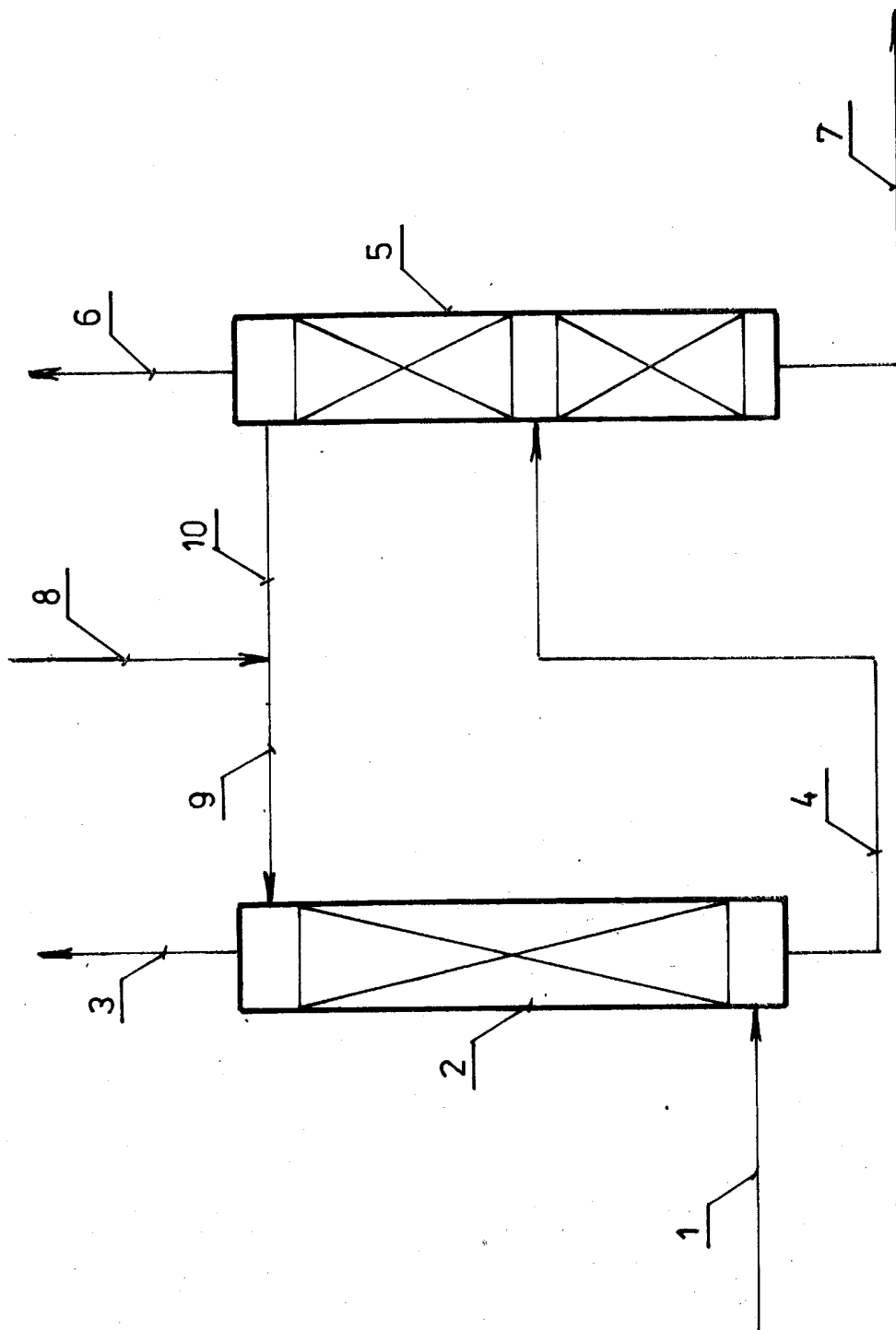
Kvapalný prúd, odchádzajúci odberovým potrubím acetónu 7 obsahuje v tomto prípade 4,06 % mól. etylénu, 95,93 % mól. acetónu a stopy metánu. Teplota tohto kvapalného prúdu je 279,5 K a množstvo 56,2 kmól/h. Pritom plynový prúd, odchádzajúci potrubím na odvod metánu 6 v celkovom množstve 0,2 kmól/h pri teplote 240 K, obsahuje: 92,6 % obj. metánu, 6,9 % obj. etylénu a 0,4 % obj. acetónu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

231 290

Spôsob demetanizácie etylénu, získavaného zo zmesi pyrolýznych plynov pomocou absorpcie v acetóne, čím sa vytvorí kvapalná zmes acetónu s rozpusteným etylénom a metánom, vyznačujúci sa tým, že kvapalná zmes acetónu s rozpusteným etylénom a metánom, odchádzajúca z absorpčného stupňa etylénu, sa po expanzii na tlak v rozmedzí 0,25 až 0,65 MPa demetanizuje v absorpčno-desorpčnom stupni, pričom do absorpčného stupňa sa privádza aj prídavný acetón, ochladený na teplotu v rozmedzí 243 až 230 K, v množstve, predstavujúcom $1/10$ až $1/2$ množstva acetónu, privádzaného do absorpčno-desorpčného demetanizačného stupňa v kvapalnej zmesi acetónu s rozpusteným etylénom a metánom, pričom z absorpčnej časti absorpčno-desorpčného stupňa sa odvádza plynná zmes pri teplote 256 až 235 K a z desorpčnej časti absorpčného stupňa sa odvádza kvapalná zmes acetónu a rozpusteného etylénu o teplote 285 až 253 K.

1 výkres



Vytiskly Moravské tiskařské závody,
provoz 12, tř.Lidových milicí 3, Olomouc

Cena: 2,40 Kčs