



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.09.76 (P. 192350)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.78

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1981

Int. Cl.²

B01D 53/04

Twórcy wynalazku: Stanisław Bal, Roman Świerczek

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-
chownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wydzielania etylenu z gazów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania etylenu z gazów na drodze selektywnej adsorpcji na stałym adsorbencie w układzie trzech pracujących cyklicznie adsorberów. Etylen wydziela się obecnie z gazów w skali przemysłowej bądź przez skroplenie i rozfrakcjonowanie mieszaniny gazów zawierającej ten składnik, bądź też na drodze selektywnej adsorpcji przez wykorzystanie selektywnego rozdziału etylenu między stykającymi się niejednorodnymi fazami. W drugiej z wymienionych grupie sposobów wydzielania etylenu wyróżnia się metody sorpcyjne z zastosowaniem stałych sorbentów, takich jak siła molekularne, aktywne żele w rodzaju alużelu i silikażelu oraz węgiel aktywny. Z kolei sposoby wydzielania etylenu wykorzystujące zasadę kolejno następujących po sobie procesów adsorpcji i desorpcji można podzielić na trzy grupy w zależności od stosowanych parametrów ciśnienia i temperatury w poszczególnych cyklach adsorpcyjno-desorpcyjnych. Do grupy pierwszej można zaliczyć procesy izotermiczne, polegające na adsorpcji etylenu pod zwiększonym ciśnieniem i jego desorpcji pod ciśnieniem obniżonym. Do grupy drugiej zalicza się natomiast te procesy izobaryczne w których adsorpcja i desorpcja etylenu zachodzi pod stałym ciśnieniem, przy czym proces desorpcji przebiega przy podwyższonej temperaturze lub też desorbuje się etylen ze złoża adsorbenta przez wypieranie etylenu innym czynnikiem gazowym, ulega-

2

jącym w warunkach adiabatycznych procesu silniejszej adsorpcji niż etylen. W końcu grupa trzecia obejmuje te procesy, gdzie w kolejnych cyklach adsorpcji i desorpcji ulega zmianie zarówno temperatura jak i ciśnienie.

Wymienione procesy znalazły rozwiązanie zarówno w wersji periodycznej jak i ciągłej. Przykładem zastosowania procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego do rozdzielania gazów jest rozwiązanie przedstawione w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3728844, gdzie w cyklicznie powtarzanej adsorpcji i desorpcji w układzie trzech adsorberów podaje się wydzieleniu niższe węglowodory alifatyczne z szerokiej frakcji węglowodorowej przez kolejne nasycenie złoża adsorbenta węglowodoraми niższymi, desorpcję i ochłodzenie złoża gazem, który zawiera składnik gazowy, łatwo adsorbujący się i łatwo dający się wypierać ze złoża adsorbenta przez adsorbujący się w cyklu adsorpcji niższe węglowodory, przy czym ciepło adsorpcji tego składnika jest zbliżone do ciepła adsorpcji niższych węglowodorów, co zapewnia utrzymanie temperatury złoża na odpowiednio stałym poziomie. Warunki takiego gazu spełnia między innymi para wodna, która została zastosowana w omawianym rozwiązaniu.

Zaadsorbowane gazy natomiast wypiera się ze złoża adsorbenta w cyklu desorpcji gazem różniącym się znacznie od desorbowanych gazów temperaturą kondensacji, co pozwala wydzielić

zdesorbowany gaz z mieszaniny gazów po procesie desorpcji poprzez niskotemperaturową frakcjonowaną kondensację. Wadą omówionych rozwiązań jest między innymi konieczność stosowania do wydzielenia etylenu z gazu po desorpcji dodatkowych operacji frakcjonowanej kondensacji lub destylacji, w wyniku zastosowania do procesu desorpcji gazów i mieszanin gazowych innych niż desorbowany czynnik, brak możliwości pełnej automatyzacji procesu ze względu na stosowanie obiegów otwartych w poszczególnych cyklach procesu adsorpcji, desorpcji i chłodzenia, co dodatkowo odbija się niekorzystnie na efektywności procesu wydzielenia etylenu, uwarunkowanej ustaleniem się równowagi podziału etylenu w układzie, gaz wyczerpany po procesie adsorpcji — złożo adsorbenta — gaz ze zdesorbowanym etylenem po procesie desorpcji.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu, do wydzielenia etylenu z gazów na zasadzie adsorpcji i desorpcji w układzie trzech pracujących cyklicznie adsorberów i przy użyciu stałego adsorbenta w rodzaju sit molekularnych, zamkniętych obiegów cyrkulujących, w cyklu desorpcji — gorącego etylenu a w cyklu chłodzenia złoża adsorbentna — gazu chłodzącego, przy czym nadmiar zdesorbowanego etylenu z obiegu etylenu w procesie desorpcji odprowadza się samoczynnie do linii odbiorczej etylenu przez zawór manostatujący a gaz chłodzący krążący w obiegu w cyklu chłodzenia uzupełnia się samoczynnie przez zawór manostatujący świeżym gazem z linii zasilającej surowego gazu, poddanego procesowi wydzielenia z niego etylenu w cyklu adsorpcji, a dla złagodzenia reżimu temperaturowego pracy nagrzewnicy w obiegu desorpcji i chłodnicy, w obiegu chłodzenia, gorący etylen i gaz chłodzący przepuszcza się wstępnie przez akumulatory ciepła, natomiast wielkość strumieni gazów kierowanych do adsorberów w cyklu desorpcji i chłodzenia reguluje się przy pomocy zaworów boczniujących. Jako gaz chłodzący stosować można dowolne gazy i mieszaniny gazowe z wyłączeniem ulegających łatwo kondensacji.

Zasada procesu odzysku etylenu według wynalazku polega na adsorpcji etylenu zawartego w gazie z wykorzystaniem selektywnego adsorbenta w rodzaju sit molekularnych, korzystnie typu 13X, w warunkach adiabatacznych, przy czym stosuje się układ trzech adsorberów pracujących cyklicznie w sposób umożliwiający adsorpcję adiabataczną w adsorberze pierwszym, desorpcję politermiczną i izobaryczną etylenu w adsorberze drugim oraz izobaryczne ochłodzenie złoża adsorpcyjnego w adsorberze trzecim, przy zastosowaniu cyrkulacji gorącego etylenu w cyklu desorpcyjnym i zimnego gazu chłodzącego uzupełnianego gazem świeżym w cyklu chłodzenia, przy czym w układzie cyrkulacji gorącego czynnika desorbującego i zimnego czynnika chłodzącego stosuje się wymienniki i akumulatory ciepła. Zimny gaz zasilający, zawierający etylen, przepływa w sposób ciągły przez adsorber pierwszy.

Adsorpcja trwa aż do chwili przebiccia etylenu

przez adsorber, co sygnalizowane jest przez nagłe, krótkotrwałe podwyższenie temperatury gazu na wylocie adsorbera. Impuls odbierany przez odpowiedni czujnik wykorzystywany jest do automatycznego przełączania adsorberów. Równocześnie z adsorbacją etylenu w adsorberze pierwszym następuje w adsorberze drugim desorpcja izobaryczna etylenu wywołana przez przetłaczanie przez adsorber gorącego etylenu w obiegu zamkniętym. Cyrkułujący etylen ogrzewany jest do optymalnej temperatury korzystnie dla procesu, nie wyższej niż 250°C, w nagrzewnicy i przepływa przez akumulator ciepła kompensujący wydatek ciepła w początkowej fazie desorpcji. Gorący etylen nagrzewa adsorbent zawarty w adsorberze drugim, powodując desorpcję zaadsorbowanego w nim etylenu. Zawór manostatujący znajdujący się w obiegu cyrkulacji gorącego etylenu powoduje automatyczne odprowadzanie wydzielającego się w procesie desorpcji etylenu do linii odbiorczej.

W tym samym czasie adsorber trzeci, w którym w poprzednim cyklu zdesorbowany został etylen, ochładza się zimnym gazem, którego skład ustala się w cyklicznie powtarzanych procesach adsorpcji i desorpcji. Gaz ten uzupełniany jest przez zawór monostatujący świeżym, zimnym gazem, podawanym obróbcie w celu wydzielenia etylenu, czerpanym z linii zasilającej. Gaz ten cyrkuluje w obiegu zamkniętym i jest chłodzony w chłodnicy. Wahania temperatury gazu wywołane znacznym wydatkiem ciepła przez złożo adsorbenta w początkowej fazie chłodzenia sprowadzane są do minimalnej wartości, podobnie jak w cyklu desorpcji, przez pojemność cieplną akumulatora, zainstalowanego w obiegu cyrkulacyjnym gazu ziemnego. Funkcje czasowe wymienionych wyżej trzech adsorberów automatycznie zmieniają się cyklicznie w ten sposób, że adsorber ochłodzony przełączony zostaje na adsorpcję, adsorber nasycony etylenem na desorpcję, a adsorber, z którego zdesorbowano etylen, przełącza się na cykl chłodzenia. Rytm zmiany funkcji czasowej adsorberów sterowany jest impulsami termicznymi dostarczającymi przez odpowiednie, znane czujniki rejestrujące zmiany temperatury gazów wychodzących z adsorberów.

Sposób wydzielenia etylenu według wynalazku dzięki zastosowaniu akumulatorów ciepła wyróżnia się stabilnym i łagodnym reżimem pracy wymienników ciepła, nagrzewnicy i chłodnicy a zastosowanie zamkniętych obiegów gorącego etylenu w cyklu desorpcji i gazu chłodzącego w cyklu chłodzenia złoża adsorbenta pozwala w pełni na zautomatyzowanie sterowania procesem w tym również na samoczynne regulowanie ciśnienia w obiegach zamkniętych, natomiast zastosowanie etylenu, jako czynnika desorbującego, pozwoliło uzyskać w bezpośredniej operacji końcowy produkt bez stosowania dodatkowych operacji wydzielenia etylenu z czynnika desorbującego poprzez frakcjonowaną destylację lub kondensację.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się korzystną gospodarką cieplną a wydajność odzysku etylenu z gazów jest bliska teoretycznej.

Sposób wydzielania etylenu według wynalazku przedstawiono na rysunku stanowiącym schemat urządzenia i zasadę jego działania w procesie wydzielania etylenu.

Gaz surowy z linii zasilającej 21 przepływa przez adsorber 1, w którym adsorbowany jest etylen i przepływa następnie do linii odbiorczej gazu 23, pozbawionego etylenu. Przez adsorber 2 przetłaczany jest w tym czasie przy pomocy środków 9, wywołujących cyrkulację gazu, etylen, ogrzewany wstępnie w akumulatorze ciepła 7 i w nagrzewnicy 5. Etylen zdesorbowany odprowadzany jest z zamkniętego obiegu przez zawór manostatujący 11 do linii odbiorczej etylenu 22. Przez adsorber 3 przetłaczany jest równocześnie przy pomocy środków 8, wywołujących cyrkulację gazu, gaz chłodzący, schłodzony wstępnie w akumulatorze ciepła 6 i dochłodzony w chłodnicy 4, uzupełniany samoczynnie gazem świeżym przez zawór manostatujący 10 z linii zasilającej 21.

Funkcje czasowe adsorberów 1, 2, 3, ustalone są rozrządem zaworowym 12, 13, 14, 15, 16, 17, sterowanych impulsami pochodzącymi od czujników termicznych 18, 19, 20.

Wydatek gazów cyrkulacyjnych ustala się według potrzeb, zależnie od założonych parametrów, przy pomocy zaworów bocznikujących 24 i 25. Adsorbery wypełnione są sitem molekularnym w ilości 2,5 kg na m³/h przepływającego etylenu. Adsorbery są izolowane, co zapewnia ich adiabatyczne warunki pracy. Temperatura, do której ogrzewa się gaz desorbujący, wynosi 200—250°C, temperatura, do której oziębia się gaz chłodzący, wynosi 10—20°C, ciśnienie gazu w linii zasilającej wynosi 1—2 ata.

Przykład. Sposób sprawdzono przy użyciu aparatury zestawionej według rysunku. Adsorbery 1, 2, 3 zaopatrzone w osłony zapobiegające stratom ciepła posiadały wysokość 1500 mm i średnicę wewnętrzną 66 mm i były wypełnione sitem molekularnym typu 13X, uformowanym w pałeczki o średnicy 3 mm i długości 10 mm. Ładunek adsorbenta w pojedynczym adsorbatorze wynosi 3 kg. Akumulatory ciepła 6 i 7 stanowiły pojemniki wypełnione pierścieniami ceramicznymi w ilości 3 kg na każdy akumulator. Akumulator 7 posiadał izolację cieplną. Odbiór ciepła w obiegu chłodzącym zapewniała chłodnica wodnorurkowa 4, a doprowadzanie ciepła w obiegu grzewczym nagrzewnica elektryczna 5. Cyrkulację gazów zapewniały dmuchawy 8 i 9. Kontrolę temperatury gazów wypływających z adsorberów zapewniały czujniki termoelektryczne 18, 19 i 20. Zaworami sterowano ręcznie z wyjątkiem zaworów automatycznych 10 i 11.

Adsorber 1 pracujący w cyklu adsorpcji zasilany był z linii gazu surowego 21 przez układ rozrządowy 12 i 15 mieszaniną zawierającą 5% objętościowych etylenu, 89% obj. metanu i 6% obj. wodoru pod ciśnieniem roboczym 1,2 bara. Natężenie przepływu gazu podawanego do adsorbera 1 wynosiło 1300 dm³/h. Temperatura gazu wypływającego z adsorbera 1 rosła powoli od 18 do 25°C, a po upływie 2 godzin wzrosła nagle do 40°C, co zasygnalizował czujnik termometryczny 18. Wte-

dy zmieniono rozrządem zaworowym 12 i 15 cykl adsorpcji adsorbera 1 na cykl desorpcji. Do tego momentu do adsorbera 1 podano 2600 dm³ gazu. Średnie stężenie etylenu w gazie, który wypłynął z adsorbera 1 do linii 23 nie przekraczało 0,2% obj.

Podczas gdy adsorber 1 pracował w cyklu adsorpcyjnym, adsorber 3 przechodził przez cykl desorpcji. Polegał on na tym, że przez system rozrządowy 14 i 17 wprowadzono do adsorbera 3 gorący etylen nagrany w akumulatorze ciepła 7 i nagrzewnicy 5, cyrkulujący przy pomocy dmuchawy 9 przy zamkniętym zaworze bocznikującym 25. Za pośrednictwem zaworu manostatującego 11 utrzymywano przed nagrzewnicą 5 ciśnienie 1,1 bara. Z chwilą, gdy temperatura gazu opuszczającego adsorber 3 osiągnęła wartość 150°C, co sygnalizował czujnik termometryczny 20, otwarto zawór bocznikujący 25 i przełączono rozrządem 14 i 17 adsorber 3 na cykl chłodzenia. Gaz odprowadzany z obiegu cyrkulującego przez zawór 11 zawierał 90,6% obj. etylenu i 9,4% obj. metanu. Podczas desorpcji odebrano 110 dm³ tego gazu.

Równocześnie z cyklem adsorpcji w adsorberze 1 i cyklem desorpcji w adsorberze 3, przebiegał cykl chłodzenia adsorbera 2. Polegał on na tym, że przez system rozrządowy 13 i 16 wprowadzano do gorącego adsorbera 2 zimny gaz chłodzący, krążący w układzie akumulator ciepła 6 — chłodnica 4 — adsorber 2, za pośrednictwem dmuchawy 8, przy zamkniętym zaworze bocznikującym 24. Za pośrednictwem zaworu manostatującego 10 utrzymywano u wlotu do adsorbera 2 ciśnienie 1,1 bara przez uzupełnienie gazu chłodzącego świeżym gazem z linii zasilania 21. Z chwilą, gdy temperatura gazu opuszczającego adsorber 2 spadła do 25°C, co sygnalizował czujnik temperaturowy 19, otwarto zawór bocznikujący 24 i przełączono rozrządem 13 i 16 adsorber 2 na cykl adsorpcji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania etylenu z gazów na drodze selektywnej adsorpcji przy pomocy stałych adsorbentów w rodzaju sit molekularnych w układzie trzech adsorberów pracujących cyklicznie, gdzie w jednym adsorberze zachodzi adsorpcja w drugim desorpcja a w trzecim chłodzenie, **znamienny tym**, że jako czynnik desorbujący stosuje się gorący etylen, krążący w układzie zamkniętym a do chłodzenia złoża adsorbenta po procesie desorpcji stosuje się krążący w obiegu zamkniętym gaz chłodzący, przy czym zdesorbowany etylen z obiegu cyrkulacyjnego do linii odbiorczej etylenu oraz świeży gaz z linii zasilającej świeżego gazu do obiegu gazu chłodzącego, odprowadza lub odpowiednio doprowadza samoczynnie przez zawory manostatujące, podczas gdy cyrkulujący w obiegu desorpcji gorący etylen i w obiegu chłodzenia, gaz chłodzący, dla złagodzenia reżimu temperaturowego pracy, odpowiednio chłodnicy i nagrzewnicy, kieruje się wstępnie do akumulatorów ciepła, a wielkość strumieni kierowanych do adsorberów, gazu chłodzącego w obiegu chłodzenia i gorącego etylenu w obiegu desorpcji, reguluje się przy pomocy zaworów bocznikujących.

