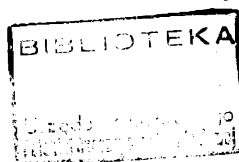


Warszawa, 23 listopada 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



C 07c 11/04<sup>z</sup>



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 25417.

Kl. 12 a, 5.

Air Reduction Company, Incorporated  
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

### Sposób wydzielenia etylenu i propylenu z mieszanin węglowodorów gazowych.

Zgłoszono 11 czerwca 1935 r.

Udzielono 28 sierpnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 1 sierpnia 1934 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy wydzielenia z mieszanin węglowodorów składników gazowych, należących do szeregu etylenu  $C_nH_{2n}$ . Sposób według wynalazku nadaje się do przeróbki mieszanin, otrzymywanych przy krakowaniu gazów, zawartych w ropie, np. metanu, etanu, etylenu i propanu, lub też przy krakowaniu ciekłych ciężkich pozostałości ropy. Otrzymuje się w tych warunkach mieszaniny składające się z wodoru, metanu, etanu, propanu, butanu, propylenu, butylenu, amylenu oraz małej ilości wyższych węglowodorów szeregu metanu i etylenu. Mieszanina może również zawierać małe ilości azotu.

Sposób według wynalazku umożliwia rozdzielanie mieszanin węglowodorów gazowych na składniki poszczególne, przy czym składniki wartościowe otrzymuje się prawie chemicznie czyste. Wynalazek polega na tym, że frakcje, które zawierają mniejszą liczbę składników niż mieszanina wyjściowa, zostają oddzielone od tej mieszaniny i rozdzielone w odpowiednich urządzeniach. Produkty otrzymane w tych urządzeniach i zawierające etylen doprowadza się z powrotem do kolumny służącej do rektyfikacji etylenu. Sposób według wynalazku nadaje się do rozdzielania mieszaniny gazów o różnym składzie, zwłaszcza do wydzielenia etylenu i propy-

lenu z mieszanin zawierających również inne węglowodory gazowe.

Temperatury wrzenia propylenu i etylenu są wyższe od temperatur wrzenia najbardziej lotnych składników, t. j. wodoru i metanu, i niższe od temperatur wrzenia składników łatwiej się skraplających, np. butanu, butylenu i ciężkich węglowodorów szeregu metanu i etylenu. Etan, a więc składnik niepożądany i znajdujący się w dużej ilości, posiada temperaturę wrzenia  $-88^{\circ}\text{C}$ , leżącą pomiędzy temperaturą wrzenia etylenu ( $-103^{\circ}\text{C}$ ) i temperaturą wrzenia propylenu ( $-47^{\circ}\text{C}$ ).

Głównym celem wynalazku jest wydzielenie dwóch pierwszych członów szeregu etylenu, a mianowicie etylenu i propylenu w postaci prawie chemicznie czystej, oraz wyższych członów, np. butylenu i amylenu, które są zmieszane jedynie z ciężkimi węglowodorami szeregu metanu, np. z butanem i pentanem.

Na rysunku przedstawiono schematycznie przykład urządzenia służącego do wykonywania sposobu według wynalazku.

Z mieszaniny węglowodorów otrzymuje się w sposób ciągły olefiny, zwłaszcza etylen i propylen. Poniżej podane są temperatury wrzenia poszczególnych składników mieszaniny przerabianej pod ciśnieniem  $1\text{ kg/cm}^2$ .

wodór	—	$252.54^{\circ}\text{C}$
metan	—	$161.6^{\circ}\text{C}$
etylen	—	$103.0^{\circ}\text{C}$
etan	—	$88.7^{\circ}\text{C}$
propylen	—	$47.0^{\circ}\text{C}$
propan	—	$42.4^{\circ}\text{C}$
izobutan	—	$12.2^{\circ}\text{C}$
izobutylen	—	$6.6^{\circ}\text{C}$
butylen normalny	—	$6.1^{\circ}\text{C}$
butan normalny	—	$0.6^{\circ}\text{C}$
$\beta$ - butylen	+	$1.0^{\circ}\text{C}$
pentan trzeciorzędowy	+	$9.5^{\circ}\text{C}$
pentan drugorzędowy	+	$27.95^{\circ}\text{C}$
pentan normalny	+	$36.06^{\circ}\text{C}$

Skład mieszaniny, przerabianej sposobem według wynalazku, jest następujący

wodoru	$\text{H}_2$	10%
metanu	$\text{CH}_4$	30%
etylenu	$\text{C}_2\text{H}_4$	30%
etanu	$\text{C}_2\text{H}_6$	6%
propanu	$\text{C}_3\text{H}_8$	1%
propylenu	$\text{C}_3\text{H}_6$	14%
butylenu		8%
amylenu, pentanu, benzenu i toluenu		1%

Wydzielanie z takiej mieszaniny etylenu, propylenu i butylenu jest połączone z wielkimi trudnościami nie tylko z powodu zawartości składników o wyższych i niższych temperaturach wrzenia, niż temperatury wrzenia wymienionych składników, lecz również wskutek tego, że mieszanina taka zawiera składniki, których temperatury wrzenia są pośrednie pomiędzy temperaturami wrzenia dwóch z wymienionych składników. Składnikiem takim jest zwłaszcza etan.

Przy próbach wydzielania z wymienionej mieszaniny w sposób ciągły węglowodorów olefinowych powstawały trudności związane ze skraplaniem, parowaniem i oczyszczaniem składników mieszaniny, ponieważ duża liczba składników uniemożliwiała w przybliżeniu zupełne wydzielanie pewnego składnika przez skraplanie częściowe.

Stwierdzono, że przez częściowe skraplanie oraz wstępne oczyszczanie pod dużym ciśnieniem można rozdzielić mieszaninę na dwie części, z których jedna nie zawiera etylenu, a druga — propylenu. Aby osiągnąć pożądaną wynik, stosowano skraplacz o szczególnym wykonaniu, połączony z urządzeniem do oczyszczania, pracującym pod dużym ciśnieniem. Ta część urządzenia jest przedstawiona na rysunku.

Aby spowodować skraplanie się po-

szczególnych składników mieszaniny przed ich oczyszczaniem, należy zastosować odpowiednie chłodzenie. W tym celu według wynalazku zastosowano rozprężanie skroplonych pozostałości wodoru i metanu, przy czym wytworzona ciecz nie odpływała przez otwór odpływowy. W ten sposób z rozprężonej mieszaniny wydziela się całkowitą ilość etylenu.

Według sposobu niniejszego wydzielenie jest przeprowadzane w ciągu większej liczby okresów przeróbki. W pierwszym okresie przeróbki mieszanina zostaje podzielona na dwie części o różnej temperaturze wrzenia. Każdą z tych części poddaje się z kolei oddzielnej przeróbce w celu rozdzielania na składniki. W pierwszym okresie przeróbki, podczas dopływu sprężonej mieszaniny wydzielone zostają wszelkie składniki o temperaturze wrzenia wyższej, niż temperatura wrzenia propylenu, np. butan, butylen, propan, propylen. W drugim okresie przeróbki mieszaniny z reszty, zawierającej jeszcze nieznaczne ilości propylenu, wydziela się tę jej część, która zawiera resztę propylenu i duże ilości etylenu. Frakcję tę doprowadza się do urządzenia do oczyszczania, a mianowicie na poziomie, znajdującym się w przybliżeniu na połowie wysokości urządzenia, w którym ciecz spływa w dół przez koryta znanej budowy. Reszta mieszaniny, która znajduje się w postaci pary i na którą działa ciśnienie początkowe, zawiera znaczne ilości etylenu i w przybliżeniu całkowitą ilość metanu i wodoru. Resztę tę przez selektywne skraplanie rozdziela się na dwie części, z których część ciekła składa się z pozostałego etylenu i dużej ilości metanu. Część nieskroplona, na którą działa ciśnienie początkowe i która zawiera głównie metan i wodór, zostaje doprowadzona do wymiennika ciepła, w którym przez skraplanie wydzielona zostaje reszta etylenu wraz z małą ilością metanu. Pozostałą parę doprowadza się do rozprę-

zarki, w której prężność pary zmniejsza się w przybliżeniu do  $1 \text{ kg/cm}^2$ . W odpowiednim urządzeniu do oczyszczania ciekłą mieszaninę etylenu i metanu rozkłada się na czysty metan i ciecz, zawierającą dużą ilość etylenu, którą doprowadza się do głównego urządzenia do oczyszczania. Frakcję składającą się z propylenu i składników o wyższych temperaturach wrzenia poddaje się przeróbce w oddzielnym urządzeniu.

Urządzenie przedstawione na rysunku służy do rozdzielania mieszaniny o wymienionym składzie, przy czym jest rzeczą jasną, iż opisane okresy przeróbki mogą ulec pewnym zmianom, ponieważ skład mieszaniny może być rozmaity, zależnie od rodzaju składników, ich liczby, pochodzenia mieszaniny i jej ewentualnej poprzedniej przeróbki.

Mieszaninę gazów posiadającą odpowiednią prężność, np.  $10.5 \text{ kg/cm}^2$ , doprowadza się przewodem 5 do wymiennika ciepła 6, w którym mieszanina ochładza się wymieniając ciepło z odpływającymi produktami rozdzielania. Mieszanina ochłodzona i ewentualnie częściowo skroplona dopływa przewodem 7 do dolnej części 8 kolumny oczyszczającej 9. W części kolumny umieszczono półki 10 zaopatrzone w klosze 11. Ciecz spływa w dół w przeciwnym kierunku do par, które wydzielają się i płyną w górę wraz z mieszaniną gazów doprowadzaną przewodem 7. Mieszanina gazów i par poprzez półki 10 dostaje się do rur 12 skraplacza, który jest otoczony produktami ciekłymi otrzymanymi przy przeróbce. Ciecz i pary w części 8 kolumny zostają częściowo skroplone i oczyszczone, przy czym mieszanina wyjściowa rozdziela się na dwie frakcje. Frakcja ciekła, zbierająca się na dnie kolumny 8, składa się przeważnie z propylenu, składników o wysokiej temperaturze wrzenia oraz małych ilości etanu zawartego w mieszaninie wyjściowej. Ciecz

ta zostaje ogrzana środkiem ogrzewającym, doprowadzanym do węzownicy 13 i posiadającym temperaturę pokojową, który przez ogrzanie ułatwia wydzielanie składników, wrzących w temperaturze niższej niż temperatura wrzenia propylenu. Frakcja parowa płynie przez część 8 kolumny w górę i ułatwia oczyszczanie cieczy płynącej w dół. Z dna części 8 ciecz odprowadza się przewodem 14 do dalszej przeróbki.

Część cieczy skroplonej w rurach 12 i składającej się w przybliżeniu z 70% etylenu oraz przeważnie etanu i metanu nagromadza się w korycie 15 na górnym końcu części 8 kolumny i odprowadza się przewodem 16 do dalszej przeróbki. W pierwszym okresie przeróbki mieszaniny otrzymuje się więc dwie frakcje ciekłe i jedną frakcję parową o zupełnie odmiennych składach. Jedna z frakcji ciekłych zawiera całkowitą ilość propylenu zawartego w mieszaninie wyjściowej, podczas gdy w drugiej frakcji ciekłej i frakcji parowej zawarta jest całkowita ilość etylenu.

Nieskroplone pary z rur 12 doprowadza się przewodem 17 do rur 18 skraplacza, który jest umieszczony wewnątrz kolumny 9 i otoczony cieczą zawierającą przeważnie etylen. Produktem skraplania jest ciecz składająca się z etylenu, etanu i metanu i odprowadzana przewodem 19 do dalszej przeróbki. Pozostałości nieskroplone, zawierające przeważnie wodór i metan oraz małe ilości etylenu, doprowadza się przewodem 20 do wymiennika ciepła 21, w którym pary te ochładza się z jednej strony przez poddanie mieszaniny wodoru i metanu rozprężaniu za pomocą rozprężarki 27, z drugiej zaś za pomocą cieczy odpływającej z kolumny 34. W ten sposób w wymienniku 21 skrapla się etylen wraz z metanem i odpływa przewodem 22, podczas gdy reszta pozostałości dopływa przewodem 23 do narządu 24 urządzenia 21, w którym temperatura tej pozostałości

podnosi się i z którego przepływa ona przewodem 25, zaopatrzonym w zawór 26, do rozprężarki 27. Produkt rozprężony doprowadza się przewodem 28 do narządu 29 wymiennika 21, w którym produkt ten pewną część ciepła oddaje gazom znajdującym się w przewodzie 21a. Pozostałości składające się z wodoru i metanu odprowadza się przewodem 30 do dalszej przeróbki.

Ciecz zawarta w korycie 15 płynie przewodem 16 do wymiennika ciepła 31, a z niego — przewodem 32, zaopatrzonym w zawór 33, do dolnej części kolumny 34 zaopatrzonej w półki 35 i kłosze 36, ułatwiające oczyszczanie przepływających cieczy i par. Ciecz znajdującą się w rurach 18 doprowadza się przewodem 19, zaopatrzonym w zawór 37, do środkowej części kolumny 34, do której dopływa również przewodem 22, zaopatrzonym w zawór 38, ciecz z wymiennika 21. Oczyszczanie w kolumnie 34 zostaje uzupełnione działaniem metanu doprowadzanego do górnej części kolumny. W tym celu oraz w celu chłodzenia uzupełniającego doprowadza się część produktu, odpływającego przewodami 39 i 40, do wymiennika ciepła 41, a z niego przewodem 42 i przez wymiennik ciepła 43 — do sprężarki 44, w której prężność tego produktu zostaje stosunkowo znacznie zwiększona, np. w przybliżeniu do 35 kg/cm<sup>2</sup>. Gaz sprężony dopływa przewodem 45 z powrotem do wymiennika ciepła 43, a następnie przewodem 46 — do węzownicy chłodzącej 47, która jest zanurzona w cieczy otaczającej rury 18 i z której gaz przewodem 48 doprowadza się przez wymiennik ciepła 41 i zawór 49 do górnego końca kolumny 34. Ciecz otrzymywana w ten sposób wymywa etylen i etan z gazów płynących w kolumnie w górę, dzięki czemu gazy odpływające przewodem 39 zawierają przeważnie metan. Część produktu, która nie została doprowadzona z powrotem do obiegu w sposób opisa-

ny i płynie przez zawór 50 do wymiennika 21, służy również do wytwarzania cieczy w przewodzie 21a, po czym odpływa przewodem 30.

Przez opisane oczyszczanie otrzymuje się ciecz, która składa się w przeważnej części z etylenu i etanu i dopływa przewodem 51 do kolumny 9 w przybliżeniu na poziomie rur 18, nagromadza się naokoło tych rur i paruje dzięki wymianie ciepła z gazami znajdującymi się wewnątrz rur 18.

Aby otrzymać w przybliżeniu czysty etylen, gazy z kolumny 9 doprowadza się przewodem 52 do wymiennika ciepła 53, z niego przewodem 54 — do wymiennika 55, dalej przewodem 56 — do wymiennika ciepła 57, następnie przewodem 58 — do wymiennika ciepła 59 i wreszcie przewodem 60 do sprężarki 61, w której prężność części tych gazów zwiększa się stosunkowo znacznie, np. do 11,25 — 70,30 kg/cm<sup>2</sup>. Część etylenu stanowiącego jeden z pożądaných produktów rozdzielania odprowadza się z urządzenia przewodem 62 zaopatrzonym w zawór 63. Gazy sprężone płyną przewodem 64 do wymiennika ciepła 59 i przewodem 65 do węzownicy 66 umieszczonej na dnie kolumny 67, w której gazy te ochładzają się i z której odprowadza się je przewodem 68 przez wymiennik ciepła 57 i przewód 69 do węzownicy chłodzącej 70 zanurzonej w cieczy otaczającej rury 12. Otrzymana ciecz płynie przewodem 71 do wymiennika 53, a następnie przewodem 72, zaopatrzonym w zawór 73, do górnej części kolumny 9. Produkt ten, składający się z czystego etylenu, płynie poprzez półki 74 i klosze 75 w dół i z par płynących w górę wydziela się etan, dzięki czemu ciecz nagromadzająca się naokoło rur 12 składa się z etylenu i etanu, przy czym przeważa etan. Czysty etylen doprowadza się, jako jeden z pożądaných produktów nie zawierających w przybliżeniu zanieczyszczeń, przewodem 62.

Jak wymieniono powyżej, propylen zostaje wydzielony w pierwszym okresie skraplania i odprowadzony wraz ze składnikami o wysokiej temperaturze wrzenia przewodem 14 do wymiennika ciepła 76, a następnie — przewodem 77, zaopatrzonym w zawór 78, do środkowej części kolumny rektyfikacyjnej 67. Kolumna ta jest zaopatrzona w półki 79 z kloszami 80. Ciecz płynąca w dół nagromadza się na dnie kolumny i ogrzewa się etylenem, przepływającym w węzownicy 66, do wrzenia. Składniki wrzące w niskich temperaturach płyną w górę i odpływają z górnego końca kolumny, podczas gdy pozostała ciecz spływa przez zawór 81 oraz przewód 82 do kolumny 83, która jest również zaopatrzona w półki 84 z kloszami 85, a w dolnej części — w węzownicę zasilaną odpowiednim środkiem ogrzewającym. Wytwarzana para płynie przewodem 87 z powrotem do kolumny 67, podczas gdy pozostała ciecz przez zawór 88 i przewód 89 odprowadza się do wymiennika ciepła 6, a następnie usuwa się z urządzenia. Frakcja ta składa się z butylenu, butanu i innych składników o temperaturze wrzenia wyższej niż temperatura wrzenia butylenu.

Część pary, płynącej w kolumnie 67 w górę, doprowadza się do kolumny rektyfikacyjnej 90 i rur skraplacza 92, naokoło których z przewodu 30 płynie ochłodzona mieszanina wodoru i metanu, wskutek czego skraplają się wyżej wrzące składniki pary. Mieszanina chłodząca odpływa przewodem 93 do wymiennika ciepła 76, a z niego przewodem 94 do wymiennika ciepła 6, z którego odprowadza się ją jako mieszaninę wodoru i metanu do dalszego użytkowania. Propylen odprowadza się z kolumny 90 przez przewód 95, zawór 96, wymiennik ciepła 76 oraz przewód 97 do wymiennika ciepła 6, a z niego, jako czysty propylen, do dalszego użytkowania.

Pozostała para płynąca przez kolumnę

67 w górę dostaje się do rur skraplacza 98 otoczonych parą lub cieczą i parą, które doprowadza się z kolumny 9 przewodami 99 i 100 oraz przez zawory 101 i 102. Środek chłodzący przepływa przez przewód 103 i zawór 104 do przewodu 105 i miesza się z produktem dopływającym z kolumny 67 przez zawór 107 i przewód 106. Skraplacz 98 jest zaopatrzony w zawór 104a służący do opróżniania rur. Z przewodu 105 mieszanina par płynie do wymiennika ciepła 76, a następnie — w przewodzie 108 miesza się ona z zanieczyszczonymi parami propanu odpływającymi ze środkowej części kolumny 83. Mieszaninę tę odprowadza się następnie z wymiennika 6 jako mieszaninę propanu i etanu.

Mieszaninę wyjściową rozdziela się więc początkowo na dwie frakcje. Jedna frakcja zawiera w przybliżeniu całkowitą ilość propylenu a druga — w przybliżeniu całkowitą ilość etylenu. Przy następnej przeróbce z frakcji tych wydzielone zostają pożądane składniki mieszaniny wyjściowej. Składniki te otrzymują się w stanie w przybliżeniu czystym. Metan i wodór odprowadza się wspólnie, jak również

propan i etan, butan i butylen wraz ze składnikami wrzącymi w wysokich temperaturach.

#### Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wydzielania etylenu i propylenu z mieszanin węglowodorów gazowych, zawierających składniki powyższe oraz metan, etan, propan i t. d., znamienny tym, że sprężoną mieszaninę rozdziela się przez frakcjonowane skraplanie pod ciśnieniem początkowym na dwie frakcje ciekłe, z których jedna zawiera w przybliżeniu całkowitą ilość propylenu, a druga — przeważną ilość etylenu, po czym frakcje te rektyfikuje się w celu wydzielenia składników pożądanych, przy czym ochładzanie, konieczne do wydzielenia tych składników, osiąga się przez ponowne sprężanie i rozprężanie składników wydzielonych.

Air Reduction  
Company, Incorporated.  
Zastępca: Inż. H. Sokal,  
rzecznik patentowy.

