

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

299 697

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
B01D 53/047 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-426**
(22) Přihlášeno: **02.02.2001**
(30) Právo přednosti: **02.02.2001 CZ**
(40) Zveřejněno: **11.09.2002**
(**Věstník č. 9/2002**)
(47) Uděleno: **15.09.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **22.10.2008**
(**Věstník č. 43/2008**)

(56) Relevantní dokumenty:

US 4475929; EP 305663; US 3738087; US 4129424.

(73) Majitel patentu:

UOP LLC, Des Plaines, IL, US

(72) Původce:

Whysall Michael, Antwerp, BE

Wagemans Ludovicus J. M., Antwerp, BE

(74) Zástupce:

Dr. Karel Čermák, Národní třída 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

**Způsob separace neadsorbovatelného plynu
střídavou tlakovou adsorpcí**

(57) Anotace:

Způsob spočívá v tom, že při separaci neadsorbovatelného a adsorbovatelného plynu z jejich směsi v jednodílnkové adsorpční zóně provozované v režimu střídavého tlaku je v libovolném okamžiku počet adsorpčních loží, ve kterých probíhá adsorpční krok nižší, než počet adsorpčních loží, ve kterých probíhá promývací krok.

CZ 299697 B6

Způsob separace neadsorbovatelného plynu střídavou tlakovou adsorpcí

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobů separace plynů za použití střídavé tlakové adsorpce (PSA), které podstatným způsobem zvětšují kapacitu separačních procesů.

10

Dosavadní stav techniky

PSA představuje účinný a ekonomický prostředek pro separaci vícesložkového plynného proudu, který obsahuje alespoň dva plyny mající odlišné adsorpční charakteristiky. Pevněji adsorbovaným plynem může být příměs, která se odstraní ze slaběji adsorbovaného plynu, který se odčerpá jako produkt nebo naopak silněji adsorbovaný plyn může představovat požadovaný produkt, který se separuje od slaběji adsorbovaného plynu. Například je třeba izolovat ze zaváděného proudu, který obsahuje vodík, oxid uhelnatý a lehké uhlovodíky a získat tak purifikovaný (99 %) vodíkový proud pro hydrolytické kvašení kovů nebo další katalytické procesy, při kterých by zmíněné nečistoty mohly nežádoucím způsobem ovlivnit katalyzátor nebo reakci. Na druhé straně může být výhodné izolovat ze zaváděného proudu silněji adsorbované plyny, například ethylen, a získat tak produkt bohatý na ethylen.

Při provádění PSA se vícesložkový plyn zpravidla zavádí do alespoň jedné z množiny adsorpčních zón a to za zvýšeného tlaku, při které dojde k adsorpci alespoň jedné složky a průchodu alespoň další jedné složky. Ve stanoveném časovém okamžiku se zavádění proudu do adsorbéru ukončí a tlak v adsorpční zóně se zruší v jednom nebo více souběžně prováděných krocích, ve kterých se tlak sníží na úroveň, která umožní separaci slaběji adsorbované složky nebo složek, které zůstaly v adsorpční zóně, a její odtah bez významnější koncentrace silněji adsorbovaných složek. Potom se v adsorpční zóně ještě dále sníží tlak protiproudým snížením tlaku, které se realizuje odváděním desorbovaného plynu ve směru opačném ke směru zavádění přírodního proudu. Na závěr se adsorpční zóna propláchne proudem opouštějícím adsorpční lože za současného zrušení tlaku a následně se tato adsorpční zóna opět natlakuje. Finální krok, ve kterém se provádí natlakování, se zpravidla realizuje za přítomnosti plynného produktu a často se označuje jako opakované natlakování produktu. U vícezónových systémů jsou další kroky a kroky popsané výše zpravidla prováděny ve stupních. Patentové přihlášky US-A-3 176 444, US-A-3 986 849 a US-A-3 430 418 a patent US 3 703 068 (Fuderer a kol.) například popisují vícezónový adiabatický PSA systém, který využívá jak souprůdého, tak protiproudého zrušení tlaku.

Je známo, že pro PSA systémy jsou vhodné různé třídy adsorbentů, přičemž jejich volba závisí na složkách konkrétního zaváděného proudu a na dalších faktorech, které jsou odborníkům v daném oboru známy. Mezi vhodné adsorbenty lze zpravidla zařadit molekulová síta, silikagel, aktivní uhlík a aktivovanou aluminu. V případě některých separací mohou být výhodné speciální adsorbenty. PSA zpravidla využívá slabé adsorbenty a to v množství od stopového množství až po více než 95 % mol., vztaženo k množství separované složky. PSA systémy jsou výhodné v případě, že umožní izolovat vysoké koncentrace hodnotných surovin, produktů nebo opakovatelně využitelných rozpouštědel. PSA cyklus je cyklus, ve kterém se desorpce provádí při tlaku mnohem nižším než adsorpce. V některých případech se adsorpce provádí za vakua, tj. vakuová střídavá adsorpce (VSA). Aby se zabránilo snížení výkonu slabého adsorbentu, je provozní doba PSA cyklů zpravidla krátká, tj. řádově trvá sekundy až minuty.

50

Jedním z problémů stavby moderních zařízení pro zpracování plynů je potřeba kontinuálně zvětšovat velikost zařízení v odezvě na kontinuálně zvyšující se množství zpracovávaného plynu. Kapacita moderních komplexů zpracovávajících plyn je zpravidla větší než přibližně 110 000 m³/h. Průměr většiny PSA nádob je omezen jejich dopravou na stavenišť a zpravidla se omezuje přibližně na 4 m, přičemž délka nádoby je omezena pevností částice v tlaku. V případě

55

kapacit větších než adsorpční přibližně 110 000 m³/h se PSA procesy provádějí na více linkách, které jsou opatřeny čerpadly, topnými systémy, ventily, nádobami a kompresory.

5 Podstata vynálezu

Způsob podle vynálezu překonává historická omezení kapacity PSA jednotek pro separaci širokého spektra plynu. Nyní lze dosáhnout kapacity přesahující přibližně 110 000 m³/h v jediné integrované provozní lince. Tato jediná integrovaná provozní linka může obsahovat 10 až 20 adsorpčních loží. Redukce vybavení se dosáhlo odchýlením od všeobecně přijímaného principu, podle kterého musí být délka promývacího kroku stejná nebo kratší než délka adsorpčního kroku. V rámci vynálezu se zjistilo, že prodloužením doby trvání promývacího kroku v porovnání s dobou trvání adsorpčního kroku se významně zvýší kapacita za minimální ztráty výkonu. Je výhodné, pokud je poměr doby trvání promývacího kroku ku době trvání adsorpčního kroku vyšší než 1,0 a nižší než 2,0. Přínosem tohoto objevu je, že na místo stavby druhé paralelní zpracovatelské linky je možné konstruovat vysokokapacitní PSA jednotky a tím výrazně snížit ekonomické náklady.

Cílem vynálezu je poskytnout PSA způsob pro vysokokapacitní jednotky pro zpracování plynu v jediné provozní lince.

Cílem vynálezu je rovněž poskytnout provozní sekvenci, která by překonala fyzická omezení týkající se velikosti nádoby a pevnosti adsorbentu a umožnila by zpracování velkého množství zaváděné suroviny bez ztráty celkového výkonu vysokokapacitních plynných separačních systémů.

U jednoho provedení vynálezu se způsob týká separace neadsorbovatelného plynu z plynné směsi obsahující neadsorbovatelný plyn a adsorbovatelný plyn v jediné PSA zóně. Tento způsob zahrnuje vedení směsi do jediné PSA zóny a odvádění proudu plynného produktu, který obsahuje neadsorbovatelný plyn, a proudu odpadního plynu, který obsahuje adsorbovatelný plyn. Jediná PSA zóna je opatřena množinou adsorpčních loží, přičemž každé z těchto adsorpčních loží podstupuje adsorpční krok, alespoň tři souprouté vyrovnávací kroky včetně finálního souproutého vyrovnávacího kroku, promývací krok, protiproudý vyfukovací krok, promývací krok, alespoň tři protiproudé vyrovnávací kroky včetně finálního protiproudého vyrovnávacího kroku a krok, v němž dochází k opakovanému natlakování. Jednotlivé provozní kroky se provádějí sekvenčním způsobem a nepřekrývají se. Promývací krok trvá déle než adsorpční krok, přičemž promývací krok zahrnuje krok, ve kterém adsorpční lože, které je promýváno, přijímá promývací plyn od jednoho nebo více dalších adsorpčních loží. Takže počet adsorpčních loží, které podstupují adsorpční krok je nižší než počet adsorpčních loží, které podstupují promývací krok.

Tímto způsobem lze izolovat vodík z plynné směsi obsahující vodík, oxid uhličitý a dusík.

Podle dalšího provedení vynálezu způsob separuje neadsorbovatelný plyn z plynné směsi obsahující neadsorbovatelný plyn a adsorbovatelný plyn v PSA zóně s množinou adsorpčních loží. Tento způsob zahrnuje následující kroky. Plynná směs se za adsorpčního tlaku vede do prvního adsorpčního lože množiny adsorpčních loží v PSA zóně. Každé z adsorpčních loží obsahuje selektivní adsorbent pro adsorpci adsorbovatelného plynu v adsorpčním kroku, během kterého se izoluje proud opouštějící adsorpční lože. První adsorpční zóna je souproutě natlakována ve vyrovnávacích krocích, přičemž každé další adsorpční lože má sekvenčně nižší vyrovnávací tlak. Souprouté odtlakování se zopakuje alespoň 2x, aby se dosáhlo posledního vyrovnávacího kroku. První adsorpční lože se dále souproutně odtlakuje a tím se získá desorpční odtékající proud v kroku poskytujícím čištění v průběhu doby vymezené pro poskytování čištění a současně se desorpční vytékající proud vede do alespoň dvou dalších adsorpčních loží, která se podrobují promývání. První adsorpční lože se protiproudým způsobem odtlakuje, čímž se sníží tlak a odpadní proud se izoluje při desorpčním tlaku. První adsorpční lože se propláchně proplachovacím proudem.

dem během doby určené pro proplachovací krok, přičemž tato doba vymezená pro proplachovací krok je delší než doba vymezená pro adsorpční krok. Proplachovací proud se vede z jednoho nebo více adsorpčních poskytování loží, která podstupují krok souproutého průplachu, nebo loží, která podstupují souproutý vyrovnávací krok. První adsorpční lože, které se souproutým způsobem opět natlakuje tak, že se tlak prvního adsorpčního lože vyrovná s tlakem dalších adsorpčních loží, přičemž další adsorpční lože má sekvenčně vyšší vyrovnávací tlak a tento souproutý krok, v němž se provádí opakované natlakování, se zopakuje alespoň 2x. První adsorpční lože se souproutým způsobem natlakuje částí proudu opouštějící adsorpci, přičemž výše popsané provozní kroky se opakují tak, že poskytují kontinuální způsob.

10

Popis obrázků na výkresech

Obr. 1 Znáznorňuje zjednodušený cyklický graf konvenčního PSA separačního systému s 16 loží, který je součástí dosavadního stavu techniky.

15

Obr. 2 Znáznorňuje zjednodušený cyklický graf nového PSA separačního systému s 16 loží podle vynálezu.

Obr. 3 Znáznorňuje zjednodušený cyklický graf varianty nového PSA separačního systému s 16 loží podle vynálezu.

20

Na uvedených obrázcích mají jednotlivé symboly následující významy:

25	ADS/ADSORPTION	znamená adsorpční krok,
	E1-E4	znamená vyrovnávací krok,
	PP/PROVIDE PURGE	znamená krok poskytování promývacího plynu,
	DU/DUMP	znamená krok protiproudého vypouštění,
	PU/PURGE	znamená promývací krok
30	RP	znamená krok opakovaného natlakování.

Výchozí surovina použitá pro způsob podle vynálezu může zahrnovat vodík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, dusík, inertní plyny a uhlovodíky. Způsob podle vynálezu lze použít pro separaci vodíku z adsorbovatelných sloučenin, jakými jsou například oxid uhelnatý, oxid uhličitý, dusík a uhlovodíky, nebo pro separaci methanu z méně adsorbovatelných sloučenin, které zahrnují oxid uhličitý, oxidy síry, sirovodík, těžší uhlovodíky a jejich směsi. Výrazem „uhlovodíky“ se rozumí uhlovodíky, které mají 1 až 8 atomů uhlíku na molekulu a zahrnují alkany, alkeny, cykloalkeny a aromatické uhlovodíky, jakým je například benzen. Výrazem „jediná výrobní linka“ se rozumí skupina provozního zařízení včetně čerpadel, topných těles, nádob, ventilů, spojovacích potrubí a kompresorů, které jsou sestaveny tak, že vykonávají určitý úkol, jako je například plynová separace, přičemž tato skupina neobsahuje žádnou komplexní duplicitu provozního vybavení. Opakem jednoduché linky je množina provozních linek, které obsahují řadu paralelních a identických skupin provozního vybavení, přičemž tyto řady jsou uspořádány tak, že plní jediný úkol.

Adsorpční tlak podle vynálezu se zpravidla pohybuje přibližně od 350 kPa do 7 MPa a výhodně přibližně od 700 kPa do 3,5 MPa. Desorpční tlak se výhodně pohybuje přibližně od 3 kPa do 550 kPa a výhodněji přibližně od 3 kPa do 210 kPa. Vhodné provozní teploty se zpravidla pohybují v rozmezí přibližně od 10 °C do 65 °C. V rámci způsobu podle vynálezu lze použít celou řadu kroků, při kterých se tlak souproutým způsobem snižuje na přechodné hodnoty, kroků během kterých se provádí souprouté promývání, a kroků během kterých se provádí protiproudé promývání, přičemž všechny tyto kroky jsou odborníkům v daném oboru známy a jsou popsány v již citovaných patentech. Pro tlakové vyrovnání, které dále zlepší izolaci produktu lze například použít 1 až 5 nebo i více takových kroků, v rámci kterých se provádí souprouté snížení tlaku.

50

PSA způsob podle vynálezu je obecným typem PSA způsobu. Proud výchozí suroviny se zavádí do adsorpčního lože, kde probíhá adsorpce za nejvyššího tlaku, neboli za adsorpčního tlaku, přesněji do vstupního konce adsorpčního lože, které má vstupní konec a protilehlý výstupní konec.

Adsorbent může obsahovat práškové pevné krystalické sloučeniny, které jsou schopny adsorbovat a desorbovat adsorbovatelnou sloučeninu. Mezi takové adsorbenty lze například zařadit silikagely, aktivované aluminy, aktivní uhlík, molekulová síta a jejich směsi. Molekulová síta zahrnují zeolitová molekulová síta. Zeolity jsou výhodnými adsorbenty.

Patentová přihláška US-A-3 986 849 popisuje různé cykly, které využívají například adsorpční dobu 240 s při konfiguraci s 10 adsorpčními loži a celkovou dobou cyklu 13 min a 20 s. Zvýšením počtu loží lze snížit celkovou adsorpční dobu. Při stejné adsorpční době, tj. 240 s, se u konfigurace, která má 12 adsorpčních loží, celková doba cyklu sníží na 12 min.

Při stejném objemu adsorbentu a při použití konfigurací s 10 a 12 adsorpčními loži se kapacita produktu u konfigurace s 12 loži zvýší přibližně o 33 %. Při stejné adsorpční době, tj. 240 s, se při použití konfigurace s 14 adsorpčními loži celková doba cyklu sníží na 11 min a 12 s a kapacita produktu se oproti konfiguraci s 10 adsorpčními loži zvýší o 66 %. Stejnou analýzu lze aplikovat na konfigurace s libovolným počtem adsorbentů bez ohledu na to zda se jedná o lichý nebo sudý počet. Při zachování konstantní adsorpční doby se zpravidla sníží celková doba cyklu a zvýší kapacita. Vzhledem k tomu, že během adsorpčního kroku pracuje více adsorpčních loží, což odpovídá vyššímu průtoku výchozí suroviny, doba sub-cyklu, který je definován jako celková doba cyklu vydělená počtem adsorpčních loží, se sníží, což má vliv na snížení doby dostupné pro další kroky cyklu. Na rozdíl od dosavadního stavu techniky se zjistilo, že zkrácení doby pro příjem promývacího proudu má větší dopad na snížení izolace proudu neadsorbovaného produktu a na zvýšení relativního objemu požadovaného adsorbentu než zkrácení adsorpčního kroku. Všechny dříve popsané cykly mají navíc nižší počet adsorpčních loží, která jsou podrobována promývání, než adsorpčních loží, na kterých probíhá adsorpce. S výjimkou PSA cyklu, které využívají externí tanky, vyžadují všechny PSA procesy, které spadají do dosavadního stavu techniky, stejný počet adsorpčních loží, která poskytují promývací proud, jako adsorpčních loží, která přijímají promývací proud nebo-li loží, která jsou promývána.

Obr. 1 schematicky znázorňuje provozní cyklus běžného PSA systému se 16 adsorpčními loži. Cyklus pro každé adsorpční lože je tvořen adsorpčním krokem, čtyřmi souproutými kroky, při kterých se snižuje tlak, krokem, při kterém je souproutým způsobem poskytován promývací proud, krokem protiproudého vyprazdňování, promývacím krokem, čtyřmi kroky, při kterých se protiproudým způsobem snižuje tlak, a finální krok, při kterém se adsorpční lože opět natlakuje. V libovolném okamžiku tohoto cyklu pracuje 6 adsorpčních loží v adsorpčním režimu, 3 adsorpční lože v promývacím režimu a 3 adsorpční lože poskytují promývací proud. Promývací plyn pro libovolné adsorpční lože je přímo poskytován dalším adsorpčním ložem. To znamená, že počet adsorpčních loží, která poskytují promývací plyn, a počet adsorpčních loží, která přijímají promývací plyn nebo-li podstupují promývání, je stejný. Doba promývání nebo-li doba trvání promývacího cyklu je pro všechna adsorpční lože v cyklu stejná s dobou poskytování promývacího plynu nebo-li dobou trvání kroku, ve kterém je poskytován promývací plyn. Kromě toho je doba, po kterou trvá adsorpce, delší než doba trvání kroku, ve kterém je poskytován promývací plyn, nebo-li promývacího kroku.

Obr. 2 schematicky znázorňuje provozní cyklus PSA adsorpčního systému se 16 adsorpčními loži, který pracuje v jediné lince. Cyklus znázornění na obr. 2 obsahuje stejné kroky jako cyklus znázorněný na obr. 1, ale s tím rozdílem, že v libovolném časovém okamžiku jsou pouze 4 lože v adsorpčním režimu, 5 loží v promývacím kroku a promývací plyn je dodáván z jednoho adsorpčního lože do více adsorpčních loží. Doba promývání je podstatně delší než adsorpční doba. Obr. 2 ukazuje, že po adsorpčním kroku je adsorpční lože 1 podrobeno čtyřem vyrovnávacím krokům, ve kterých se provádí souprouté snížení tlaku během prvního vyrovnávacího kro-

ku je adsorpční lože jedna souproutým způsobem spojeno s adsorpčním ložem šest. Během následujícího vyrovnávacího kroku je adsorpční lože 1 spojeno s adsorpčním ložem 7. Během třetího vyrovnávacího kroku je adsorpční lože 1 spojeno s adsorpčním ložem 8 a během posledního nebo-li čtvrtého vyrovnávacího kroku je adsorpční lože spojeno s adsorpčním ložem 9. Adsorpční lože 1 se následně podrobí kroku, při kterém poskytuje promývací plyn a během kterého se souproutým způsobem sníží tlak v tomto loži a promývací plyn se z tohoto lože během první periody kroku poskytování promývacího plynu odvádí do adsorpčních loží 10, 11, 12, 13 a 14. Ve stejném okamžiku probíhá souprouté snížení tlaku i u adsorpčního lože 16, které rovněž dodává promývací plyn do adsorpčního lože 10, 11, 12, 13 a 14. V následující periodě kroku poskytování promývacího plynu je promývací plyn dodáván do adsorpčního lože 11, 12, 13, 14 a 15, kam je dodáván i v závěrečné periodě tohoto kroku. Ve stejném okamžiku dochází v adsorpčním loži 2 k souproutému snížení tlaku a toto adsorpční lože 2 poskytuje promývací plyn stejným adsorpčním ložím, tj. 11, 12, 13, 14 a 15. Po kroku, při kterém lože poskytuje promývací plyn, následuje protiproudé vypouštění. Při protiproudém vypouštění se protiproudým způsobem sníží tlak adsorpčního lože a uvolní se proud odpadního plynu. První adsorpční lože se následně protiproudým způsobem propláchne promývacím plynem, který je přiváděn z adsorpčního lože 3, následně adsorpčních loží 3 a 4, z adsorpčního lože 4, následně adsorpčních loží 4 a 5, z adsorpčního lože 5, následně adsorpčních loží 5 a 6, z adsorpčního lože 6, následně adsorpčních loží 6 a 7, z adsorpčního lože 7 a na závěr z adsorpčních loží 7 a 8. Během počáteční fáze protiproudého promývání adsorpčního lože 1 je adsorpční lože 2 podrobno protiproudému vyprazdňování a uvolňování proudu odpadního plynu. Adsorpční lože 3 je v režimu souproutého poskytování promývacího plynu, a adsorpční lože 4 je ve čtvrtém souproutém vyrovnávacím kroku stejně jako adsorpční lože 12, adsorpční lože 5 je stejně jako adsorpční lože 11 v druhém souproutém vyrovnávacím kroku, adsorpční lože 6, 7, 8 a 9 jsou podrobována adsorpčnímu kroku, v adsorpčním loži 10 se provádí finální opakované natlakování a adsorpční lože 13, 14, 15 a 16 jsou podrobována protiproudému promývání. Při tomto režimu je promývací plyn jednoho nebo více adsorpčních loží dodáván do alespoň dvou dalších loží, kde probíhá promývání. Na konci posledního vyrovnávacího kroku se adsorpční lože 1 opět natlakuje na adsorpční tlak. Opakované natlakování lze realizovat tak, že se do tohoto lože opět zavede výchozí surovina nebo protiproudým způsobem část získaného produktu. Pro adsorpční zónu s 16 adsorpčními loži, která pracuje v režimu jedné provozní linky a střídavého tlaku je výhodné pokud cyklus zahrnuje alespoň 4 adsorpční kroky, alespoň 5 promývacích kroků a pokud doba trvání promývacího kroku představuje 1,25násobek doby trvání adsorpčního kroku. Pokud část promývacího plynu poskytuje adsorpční lože, ve kterém dochází ke konečnému souběžnému snížení tlaku, potom doba trvání kroku, ve kterém je poskytován promývací plyn představuje 1,15násobek až 0,4násobek doby promývacího kroku.

Obr. 3 znázorňuje provozní cyklus alternativního provedení adsorpčního zařízení se 16 loži podle vynálezu. Toto provedení má 4 adsorpční kroky a 6 promývacích kroků. U tohoto uspořádání se část souproutého poskytování promývacího plynu provádí souběžně s posledním souproutým vyrovnáním a část se provádí odděleně. Promývací proud je veden z jednoho adsorpčního lože do 6 adsorpčních loží současně.

Následující příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

50

Příklad 1

Tabulka 1 ilustruje konvenční PSA cyklus podle US-A-3 986 849 (Fuderer a kol.) pro cyklus mající 12 adsorpčních loží. U tohoto konvenčního cyklu jsou doba adsorpčního kroku a doba kroku, ve kterém se snižuje tlak, stejné přičemž obě představují přibližně 1/3 celkové doby cyklu.

- Přijímání promývacího plynu představuje 13 % cyklu a snižování tlaku představuje přibližně 21 % celkového cyklu. Tabulka 1 uvádí podobné rozvržení pro konvenční cyklus s 16 adsorpčními loži. Adsorpční doba v tomto případě představuje přibližně 37,5 % cyklu, snižování tlaku přibližně 31,3 % celkového cyklu, přijímání promývacího plynu přibližně 15,6 % cyklu a snížení tlaku přibližně 15,6 % cyklu. Při vysoké rychlosti zavádění výchozí suroviny dosáhne objem adsorpčního lože maximální praktické velikosti a potom je nezbytné zkrátit dobu adsorpce a odpovídajícím způsobem i celkovou dobu cyklu. To má žádoucí účinky na redukci adsorbentu, ale nežádoucí účinky na dobu přijímání promývacího plynu. Zkrácení doby přijímání promývacího plynu významně redukuje izolaci neadsorbovaného produktu a zvyšuje relativní objem adsorbentu, který je potřebný na zpracování určitého objemu výchozí suroviny. Očekávaného zvýšení produkční kapacity se tedy nedosáhne, ale naopak se dosáhne dvojnásobného zhoršení. Izolace neadsorbovaného produktu se sníží a relativní objem adsorbentu potřebný pro zpracování určitého objemu suroviny se zvýší.

Tabulka 1		
Distribuce PSA provozních kroků, %		
Provozní krok	cyklus 12 loží	cyklus 16 loží
Adsorpce	33,0	37,5
Snížení tlaku	33,0	31,3
Příjem promývacího plynu	13,0	15,6
Opakované natlakování	21,0	15,6
Celkový cyklus	100,0	100,0

Příklad 2

- Tabulka 2 ilustruje PSA cyklus podle vynálezu se 16 loži, který je znázorněn na obr. 2. Doba přijímání promývacího plynu se zvýšila a krok poskytování přijímacího plynu se učinil nezávislým na kroku přijímání promývacího plynu. Adsorpční krok v tomto případě představuje přibližně 25 % celkového cyklu, kroky snižování tlaku představují přibližně 28,1 % celkového cyklu, kroky přijímání promývacího plynu představují přibližně 31,3 % celkového cyklu a na kroky opakovaného natlakování zbývá 15,6 % z cyklu. Přesto, že dojde k maximálně 0,1% snížení izolace neadsorbovaného produktu, nedojde k žádnému zvýšení pokud jde o požadavky na relativní objem adsorbentu vztahený k objemu zaváděné suroviny a snížení celkové doby cyklu se promítne do celkového zvýšení kapacity. Další výhodou tohoto typu cyklu je, že v režimu protiproudého snižování tlaku a v promývacím režimu se současně nachází více adsorbentů, během kroků, ve kterých dochází ke snižování tlaku a k promývání je vypouštěn plyn a tím snižován tlak a složení proudu opouštějícího adsorbent se v závislosti na čase mění. Toto uspořádání poskytuje mnohem lepší promísení plynů před jejich zavedením do směšovacího bubnu (nebo do odlučovače). To podstatným způsobem snižuje objem potřebný pro míchání a tedy cenu bubnu a poskytuje mnohem lepší kontrolu nízkotlakého plynu.

Tabulka 2	
Distribuce nových PSA provozních kroků, %	
Provozní krok	cyklus 16 loží
Adsorpce	25,0
Snížení tlaku	28,1
Příjem promývacího plynu	31,3
Opakované natlakování	15,6
Celkový cyklus	100,0

Příklad 3

5

Pro hodnocení vlivu relativní změny dob promývání a adsorpční doby u PSA cyklů se použilo poloprovozní zařízení. Toto zařízení sestávalo z jediné adsorpční komory obsahující přibližně 340 cm³ adsorbentu a pomocných nádob, ventilů a spojovacích potrubí potřebných pro simulaci PSA cyklů využívajících více loží. Vstupní surovina obsahovala přibližně 72,5 % mol. vodíku, 0,67 % mol. dusíku, 2,04 % mol. oxidu uhelnatého, 5,57 % mol. methanu a přibližně 19,2 % mol. oxidu uhličitého. Pro získání produktu tvořeného v podstatě vodíkem a obsahujícího méně než přibližně 1 mg/l oxidu uhelnatého a přibližně 1 mg/l methanu se použil adsorbent obsahující aktivní uhlík a zeolitové molekulové síto. Komora pracovala v cyklickém sledu adsorpce a desorpce při provozním tlakovém rozmezí přibližně 2200 kPa až přibližně 16 kPa. Promývací tlak dosahoval přibližně 160 kPa, poslední vyrovnávací tlak byl přibližně 614 kPa a tlak při poskytování promývacího plynu byl přibližně 255 kPa. Adsorpční lože se opět natlakovalo plynným produktem při tlaku produktu přibližně 2140 kPa. Teplota zaváděné suroviny se udržovala na teplotě okolí, jejíž průměr byl přibližně 21 °C. Teplota adsorpční komory byla v podstatě stejná jako teplota zaváděné suroviny a během adsorpční doby se odchylovala maximálně o 6 °C. Doba PSA testovaného cyklu zahrnovala adsorpční dobu, která se pohybovala přibližně od 90 s do 180 s. Vyrovnávací doba a doba vypouštění adsorpčního lože dosahovaly přibližně 30 s a poskytování promývacího plynu trvalo přibližně 60 s. Hodnoty výkonu ve smyslu izolovaného vodíku a kapacity ve smyslu objem suroviny na cyklus jsou shrnuty v tabulce 3.

20

Tabulka 3			
PSA výkon			
Adsorpční doba, s	180	180	90
Promývací doba, s	90	45	90
H ₂ izolace, %	87,4	85,9	87,2
Kapacita	100	91	100

25

Výsledky jasně ukazují, že zkrácení doby trvání adsorpčního kroku na polovinu (ze 180 s na 90 s) vede přibližně k 0,2% změně izolovaného vodíku zatímco změna doby trvání promývacího kroku v podobném poměru (z 90 s na 45 s) vede k přibližně k 1,5% změně izolace vodíku. Vliv zkrácení doby promývacího kroku je tedy 8x až 10x významnější než zkrácení doby trvání adsorpčního kroku. U PSA způsobu má celková doba cyklu přímý vliv na nákladnost vybavení. Čím kratší je celková doba cyklu, tím nižší jsou náklady. Jak potvrzují výše uvedené výsledky celkovou dobu cyklu lze zkrátit při minimálním ovlivnění celkové izolace produktu relativním prodloužením doby trvání promývacího kroku oproti době trvání adsorpčního kroku.

30

Příklad 4

5 K hodnocení vlivu zkrácení doby trvání adsorpčního kroku oproti době trvání kroku, ve kterém je poskytován promývací proud, na izolaci produktu a celkovou dobu cyklu se použilo stejné polo-
 provozní zařízení jako v příkladu 3. Tabulka 4 shrnuje výsledky pro vodíkovou surovinu obsahu-
 jící přibližně 99 % mol. vodíku a 1 % mol. oxidu uhelnatého. Adsorbentem použitým pro separa-
 ci bylo molekulové síto typu 5A a adsorpce se prováděla při teplotě přibližně 21,1 °C. PSA způ-
 sob zahrnoval 3 vyrovnávací kroky.

10

Tabulka 4		
PSA výkon		
Doba adsorpce, s	180	60
Doba promývání, s	90	90
H ₂ izolace, %	89,4	89,2
Kapacita	100	96

15 První sloupec v tabulce 4 ukazuje izolaci vodíku při 180 s době trvání adsorpčního kroku u kon-
 venčního PSA cyklu s 12minutovou celkovou dobou cyklu, přičemž poměr doby trvání promýva-
 cího cyklu ku době trvání adsorpčního cyklu byl přibližně 0,5. Ve druhém sloupci jsou výsledky
 pro cyklus podle vynálezu přičemž z výsledku vyplývá, že poměr doby trvání promývacího kroku
 ku době trvání adsorpčního kroku se zvýšil přibližně na 1,5 a celková doba cyklu se snížila na
 10 min. Výsledky příkladu 4 ukazují, že 20% zkrácení doby cyklu zkrácením doby trvání
 adsorpčního kroku oproti době trvání promývacího kroku pouze nepatrně sníží izolaci vodíku.

20

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob separace neadsorbovatelného plynu z plynné směsi, která obsahuje neadsorbovatelný plyn a adsorbovatelný plyn, v jednolinkové adsorpční zóně se střídavým tlakem, **v y z n a -**
č e n ý t í m, že zahrnuje vedení plynné směsi do jednolinkové adsorpční zóny se střídavým
 tlakem a odvádění proudu plynného produktu, který obsahuje neadsorbovatelný plyn, a proudu
 10 odpadního plynu, který obsahuje adsorbovatelný plyn, přičemž jednolinková adsorpční zóna se
 střídavým tlakem má množinu adsorpčních loží a každé adsorpční lože podstupuje adsorpční
 krok, alespoň dva souprůdé vyrovnávací kroky včetně finálního souprůdé vyrovnávacího
 kroku, krok poskytování promývacího plynu, krok protiprůdé vypouštění, promývací krok,
 alespoň tři protiprůdé vyrovnávací kroky včetně finálního protiprůdé vyrovnávacího kroku
 15 a krok, ve kterém se provede opakované natlakování, přičemž všechny tyto kroky probíhají
 sekvenčním způsobem a jsou časově odsazeny tak, že adsorpční krok probíhá po dobu trvání
 adsorpčního kroku, krok poskytování promývacího plynu probíhá po dobu trvání kroku poskyto-
 vání promývacího plynu a promývací krok probíhá po dobu trvání promývacího kroku, přičemž
 doba trvání promývacího kroku je delší než doba trvání adsorpčního kroku a během promývacího
 20 kroku adsorpční lože, ve kterém probíhá promývací krok, přijímá promývací plyn z jednoho nebo
 více adsorpčních loží, ve kterých probíhá krok poskytování promývacího plynu a uvedená ostatní
 adsorpční lože současně poskytují promývací plyn adsorpčnímu loži, ve kterém probíhá promý-
 vací krok, a počet adsorpčních loží, ve kterých probíhá adsorpční krok, je v libovolném časovém
 okamžiku nižší než počet adsorpčních loží, ve kterých probíhá promývací krok.
- 25 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že poměr doby trvání promývacího kroku
 ku době trvání adsorpčního kroku je vyšší než 1,0 a nižší než 2,0.
3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že plynná směs se zavádí do jednolinkové
 adsorpční zóny se střídavým tlakem rychlostí vyšší než 110 000 m³/h.
- 30 4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že jednolinková adsorpční zóna se střída-
 vým tlakem obsahuje 10 až 20 adsorpčních loží.
5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že adsorpční zóna se střídavým tlakem
 35 obsahuje jednu linku 16ti adsorpčních loží a způsob zahrnuje alespoň 4 adsorpční kroky a ales-
 poň 5 promývacích kroků, a doba trvání promývacího kroku je 1,25x delší než doba trvání
 adsorpčního kroku.
6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že část promývacího plynu je dodávána
 40 adsorpčním ložem, ve kterém probíhá finální souprůdé snížení tlaku.
7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že krok poskytování promývacího plynu
 probíhá po dobu trvání kroku poskytování promývacího plynu, a tato doba trvání kroku poskyto-
 vání promývacího plynu je kratší než doba trvání promývacího kroku a představuje 0,15 násobek
 45 až 0,4 násobek doby trvání promývacího kroku.
8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že neadsorbovatelná složka zahrnuje vodík
 a adsorbovatelná složka se zvolí ze skupiny sestávající z uhlovodíků, oxidu uhličitého, oxidu
 uhelnatého, dusíku a jejich směsí, nebo neadsorbovatelná složka zahrnuje methan a adsorbovatel-
 50 ná složka se zvolí ze skupiny sestávající z oxidu uhličitého, uhlovodíků s více než 1 atomem uhlí-
 ku, oxidů síry, sirovodíku a jejich směsí.

1

OBR.

1	ADSORPTION										E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU			PURGE			E4	E3	E2	E1	RP						
2	E1	RP	ADSORPTION										E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU			PURGE			E4	E3	E2						
3	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION										E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU			PURGE			E4						
4	PU	E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION										E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU			PURGE							
5	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION										E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU			PU				
6	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION										E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU							
7	PP	DU	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION										E1	E2	E3	E4	PP					
8	PP		DU		PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION										E1	E2	E3	E4	PP			
9	PROVIDE PURGE DU				PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION										E1	E2	E3	E4				
10	E3	E4	PROVIDE PURGE DU				PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION										E1	E2				
11	E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU				PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION													
12	ADS	E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU				PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION												
13	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU				PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION									
14	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU				PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION									
15	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU				PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION									
16	ADSORPTION										E1	E2	E3	E4	PROVIDE PURGE DU			PURGE			E4	E3	E2	E1	RP	ADS					

OBR. **2**

1	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP		DUMP		PURGE				E4	E3	E2	E1	RP				
2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP		DUMP		PURGE				E4		E3	E2			
3	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP		DUMP		PURGE				E4				
4	PU	E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP		DUMP		PURGE						
5	PURGE		E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP		DUMP		PURGE					
6	PURGE		E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP		DUMP		PURGE					
7	PURGE		E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP		DUMP		PURGE					
8	PURGE		E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP		DUMP		PURGE					
9	DU	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP		DUMP		PU		
10	PP	DUMP	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP		DUMP			
11	PP		PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP		DUMP			
12	E3	E4	PP		PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	E1	E2		
13	E1	E2	E3	E4	PP		PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1				E2	
14	ADS	E1	E2	E3	E4	PP		PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1				E2
15	ADSORPTION		E1	E2	E3	E4	PP		PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1		E2	
16	ADSORPTION		E1	E2	E3	E4	PP		PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E4	E3	E2	

3
OBR.

1	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP		
2	E1	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE				E4	E3	E2	E4		
3	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE				E4		
4	PU	E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE				
5	PURGE		E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE			
6	PURGE		E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE			
7	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE	
8	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE	
9	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE	
10	DU	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PU
11	PP	DUMP	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4	PP	DU
12	E3	E4	PP	DUMP	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				E1	E2	E3	E4
13	E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION					
14	ADS	E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION				
15	ADS		E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADSORPTION			
16	ADS				E1	E2	E3	E4	PP	DUMP	PURGE				E4	E3	E2	E1	RP	ADS	

Konec dokumentu