

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

83 699

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.04.72 (P. 154 783)

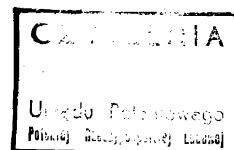
Pierwszeństwo: 20.04.71 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.74

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

MKP B01d 53/00

Int. Cl.². B01D 53/00



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Petrocarbon Developments Limited,
Manchester (Wielka Brytania)

Sposób oddzielania lekkiego gazu o wysokiej czystości z gazowej mieszaniny wieloskładnikowej, zawierającej co najmniej jeden gaz cięższy i urządzenie do stosowania tego sposobu

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania lekkiego gazu o wysokiej czystości i z dużą wydajnością z gazowej mieszaniny wieloskładnikowej, zawierającej co najmniej jeden gaz cięższy. Przedmiotem wynalazku jest również urządzenie do stosowania tego sposobu.

W technice często zachodzi potrzeba wyodrębnienia lekkiego gazu, na przykład wodoru lub helu o różnym stopniu czystości, z mieszanin zawierających również jeden lub kilka gazów cięższych. W przypadku wodoru źródłem jego są gazy odprowadzane z procesów syntezy, na przykład z syntezy amoniaku lub gazy otrzymywane przy kontrolowanym spalaniu lub reformowaniu paliw węglowodorowych lub krakowaniu węglowodorów. W przypadku helu, jako źródło tego gazu stosuje się naturalny gaz zawierający hel.

Jeden ze znanych sposobów oddzielania gazowego strumienia o dużej zawartościżądanego lekkiego gazu polega na tym, że skrapla się składnik lub składniki cięższe. W tym celu stosuje się separatory, w których strumień gazu pod zwiększonym ciśnieniem, zwykle 7–58 atm chłodzi się w wymienniku ciepła do niskiej temperatury i od skroplonego produktu oddziela strumień gazu o dużej zawartościżądanego lekkiego gazu. Procesy takie są opisane na przykład w The Chemical Engineer 1965, tom 184 str. Ce 87 i dalsze oraz w brytyjskim opisie patentowym nr 1136040.

Wadą tych procesów, w których stosuje się niską temperaturę, jest to, że temperatura do której można chłodzić strumień gazu, jest ograniczona temperaturą krzepnięcia któregośkolwiek ze składników mieszaniny. Z tego względu czystość otrzymanego lekkiego gazu jest często niedostateczna do pewnych celów. Na przykład w przypadku wodoru czystość otrzymanego gazu jest w zależności od warunków procesu i pozostałych składników mieszaniny przeważnie nie wyższa niż 95–98%. Gaz ten można wprawdzie oczyścić stosując dalsze zabiegi, ale są one kłopotliwe i kosztowne.

Inny znany sposób polega na tym, że gazową mieszaninę poddaje się adsorpcji pod zmiennym ciśnieniem,

zwanej również adsorpcją na zimno. Proces ten polega na tym, że gazową mieszaninę przeprowadza się pod zwiększonym ciśnieniem przez adsorber o zmiennym ciśnieniu, składający się z dwóch lub kilku komór adsorpcyjnych, zawierających sita molekularne lub inne adsorbenty pochłaniające składnik lub składniki cięższe. Separator ten jest wyposażony w urządzenia, które umożliwiają prowadzenie w poszczególnych komorach na przemian procesu oddzielania składników cięższych przez adsorpcję za pomocą sit molekularnych lub innych adsorbentów i następnie usuwanie tych składników w celu zregenerowania adsorbentów.

Proces usuwania składników zaadsorbowanych prowadzi się w ten sposób, że część strumienia produktu zawraca się pod niższym ciśnieniem i kieruje przez adsorbent jako gaz regenerujący, w warunkach zasadniczo izotermicznych. Wielkość strumienia zawracanego do regeneracji zależy od różnicy pomiędzy ciśnieniem adsorpcji i ciśnieniem desorpcji i im większa jest ta różnica, tym mniejszy może być strumień zawracany. Stosuje się 2 lub większą liczbę złożeń adsorbentu tak, że gdy w jednym złożu odbywa się proces adsorpcji, wówczas w drugim prowadzi się regenerację. Sposób postępowania przy stosowaniu tej metody jest opisany na przykład w Oil and Gas Journal, numer z dnia 13 listopada 1967 r. str. 78 i w Chemical Engineering Progress, nr 9, tom 65, str. 78 (1969).

Jeżeli lekki gaz jest zmieszany z takimi cięższymi gazami jak azot, tlenek węgla i/lub metan, wówczas zanieczyszczenia zawarte w strumieniu produktu można ograniczyć w znacznym stopniu, do kilku części na milion, otrzymując bardzo czysty strumień lekkiego gazu. Jeżeli jednak część tego czystego strumienia, a zwykle jest to duża część, trzeba zawrócić do procesu regeneracji, wówczas znaczną ilość produktu traci się. Straty te są duże i w przypadku wodoru ostateczna wydajność procesu wynosi 50–80% wydajności teoretycznej. Poza tym, składniki usunięte z adsorbentu przez strumień gazu użytego do regeneracji nie mogą być odzyskiwane z tego gazu i zwykle ulegają straceniu.

Wynalazek umożliwia oddzielenie z wysoką wydajnością bardzo czystego lekkiego gazu w wieloskładnikowej mieszaninie gazowej, zawierającej co najmniej jeden gaz cięższy. Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu nowego układu, składającego się z separatora pracującego w niskiej temperaturze i adsorbera o zmiennym ciśnieniu i poprzez te dwa urządzenia zawraca się strumień gazu o stężeniużądanego lekkiego gazu leżącym pomiędzy stężeniem tego gazu w wieloskładnikowej mieszaninie i jego stężeniem w strumieniu gazu oczyszczonego. W zależności od stężenia lekkiego gazu w mieszaninie wieloskładnikowej, zawracaniu poddaje się albo częściowo oczyszczony strumień gazu otrzymywany w separatorze o niskiej temperaturze, albo strumień gazu regenerującego, ulatujący z adsorbera o zmiennym ciśnieniu.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że wieloskładnikową mieszaninę gazową wprowadza się pod pierwotnym ciśnieniem do separatora o niskiej temperaturze umożliwiającego oddzielenie co najmniej jednego cięższego gazu na drodze skraplania, albo do adsorbera pracującego pod ciśnieniem dającym się zmieniać, umożliwiającego oddzielenie co najmniej jednego cięższego gazu na drodze adsorpcji, po czym ciśnienie pierwszej części gazowego produktu opuszczającego adsorber redukuje się do ciśnienia niższego od ciśnienia pierwotnego i pod tym obniżonym ciśnieniem zawraca gaz jako gaz regeneracyjny do adsorbera, następnie za pomocą sprężarki spręża się gaz regeneracyjny opuszczający adsorber do ciśnienia pierwotnego i pod tym ciśnieniem wprowadza się do separatora o niskiej temperaturze, a strumień lekkiego, czystego gazu stanowiący drugą część gazowego strumienia odpływającego z adsorbera zbiera się jako produkt, zaś z separatora o niskiej temperaturze odprowadza się strumień zawierający co najmniej jeden cięższy gaz, praktycznie biorąc wolny od gazu lekkiego.

Wieloskładnikową mieszaninę gazową poddawaną procesowi kieruje się do adsorbera pracującego pod zmniejszonym ciśnieniem wtedy, gdy stężenie lekkiego gazu w tej mieszaninie jest wyższe od stężenia w gazie regeneracyjnym odpływającym z tego adsorbera, natomiast gdy stężenie lekkiego gazu w tej mieszaninie, jest niższe od stężenia w gazie regeneracyjnym odpływającym z adsorbera pracującego pod zniżonym ciśnieniem, wówczas mieszaninę poddawaną procesowi wprowadza się do separatora o niskiej temperaturze.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że umożliwia on otrzymywanie drugiego strumienia gazu nie zawierającego zasadniczo wcale lekkiego gazu. Tej możliwości nie daje żaden ze znanych sposobów, w których stosuje się separator o niskiej temperaturze albo adsorber o zmiennym ciśnieniu, gdyż zarówno strumień gazu odprowadzanego jako produkt odpadowy z separatora jak i strumień gazu odprowadzanego z adsorbera po procesie regeneracji zawierają pewne ilości lekkiego gazu.

W odróżnieniu od tego, prowadząc proces sposobem według wynalazku, z separatora pracującego w niskiej temperaturze otrzymuje się strumień gazu nie zawierającego praktycznie biorąc gazu lekkiego i jeżeli przeróbce poddaje się mieszaninę zawierającą tylko dwa składniki, wówczas sposobem według wynalazku można otrzymywać z wysoką wydajnością oba te składniki o wysokim stopniu czystości.

Inna zaleta sposobu według wynalazku polega na tym, że adsorber o zmiennym ciśnieniu pracuje bardzo dobrze w temperaturze otoczenia, toteż unika się konieczności wmontowywania doń urządzeń chłodniczych, a tym samym ułatwia się pracę i zmniejsza koszty produkcji.

Mieszaninę wieloskładnikową wprowadza się do układu pod ciśnieniem zwiększonym, zwykle wynoszącym 3,5–56 atm, korzystnie 21–35 atm. W separatorze o niskiej temperaturze proces prowadzi się zwykle tak, że ciśnienie gazów wlotowych wynosi 7–56 atm, a ciśnienie u wylotu jest nieco niższe. Adsorber pracuje bardzo dobrze, gdy ciśnienie gazu u jego wylotu jest równe ciśnieniu gazów odprowadzanych z separatora i w temperaturze równej lub zbliżonej do temperatury otoczenia, toteż przeważnie nie trzeba dostosowywać ciśnienia ani temperatury strumienia produktu z separatora przed wprowadzeniem go do adsorbera.

Ciśnienie oczyszczonego gazu lekkiego otrzymywanego w adsorberze jest nieco niższe od ciśnienia przy wlocie do adsorbera i wynosi około 1,8–52 atm. Część strumienia gazu stosowaną do regeneracji rozpręża się przed wprowadzeniem do komór adsorbera, przy czym korzystnie rozpręża się do ciśnienia zbliżonego do atmosferycznego. Po przejściu przez adsorbent gazy z regeneracji spręża się ponownie do ciśnienia stosowanego w separatorze.

Cechą urządzenia według wynalazku jest to, że składa się ono z separatora pracującego w niskiej temperaturze, wyposażonego w przewód zasilający, przewód do odprowadzania gazu o dużej zawartości gazu lekkiego i przewód do odprowadzania skroplin z adsorbera pracującego pod ciśnieniem dającym się zmieniać, wyposażonego w przewód zasilający, przewód do odprowadzania gazowego produktu, przewód odprowadzający gaz regeneracyjny i przewód doprowadzający ten gaz, jak również z sprężarki wyposażonej w przewód doprowadzający i przewód odprowadzający gaz. Przewód odprowadzający gaz z rozdzielacza o niskiej temperaturze jest połączony z przewodem zasilającym adsorbera, przewód odprowadzający gaz regeneracyjny z adsorbera jest połączony z przewodem doprowadzającym sprężarki a przewód odprowadzający gaz ze sprężarki jest połączony z przewodem zasilającym separatora.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku jest przedstawione schematycznie na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia urządzenie, w którym wieloskładnikową mieszaninę poddawaną przeróbce wprowadza się do adsorbera pracującego pod zmiennym ciśnieniem, a fig. 2 przedstawia urządzenie, w którym mieszaninę tę wprowadza się do separatora pracującego w niskiej temperaturze.

W urządzeniu przedstawionym na fig. 1, mieszaninę zawierającą lekki gaz i zanieczyszczenia doprowadza się przewodem F i po połączeniu z częścią lekkiego gazu, odprowadzanego przewodem P z separatora S, wprowadza przewodem G do adsorbera A. Część lekkiego gazu o wysokiej czystości odprowadza się z adsorbera A jako produkt przewodem H, a część użytą do regeneracji adsorbentu kieruje przewodem R do separatora S. W separatorze gaz ten rozdziela się na strumień zawierający wyłącznie zanieczyszczenia bez gazu lekkiego i odprowadza ten strumień przewodem I, a lekki gaz o wysokiej czystości kieruje przewodem P, jak wyżej wspomniano, do przewodu F świeżej mieszaniny wprowadzanej do adsorbera A.

W urządzeniu przedstawionym na fig. 2, mieszaninę poddawaną przeróbce kieruje się przewodami F i G do separatora S, z którego oddzielone zanieczyszczenia, nie zawierające gazu lekkiego, odprowadza się przewodem I, a lekki gaz oczyszczony kieruje do adsorbera A przewodem P. Z adsorbera lekki gaz o wysokiej czystości odprowadza się jako produkt przewodem H, a część gazu użytą do procesu regeneracji zawraca przewodem R i razem ze świeżą mieszaniną wprowadza przewodem G do separatora S.

Jeżeli sposób według wynalazku stosuje się do oddzielania wodoru, wówczas znaczną część wodoru można otrzymać w postaci gazu o bardzo wysokiej czystości, a równocześnie prawie wszystkie zanieczyszczenia można odzyskać oddzielnie, praktycznie biorąc nie zawierające wodoru. Koszty ruchowe są małe, gdyż zużycie mocy i innych czynników jest niewielkie. Poza tym proces według wynalazku jest bardzo elastyczny i może być stosowany do rozdzielania różnych mieszanin.

Wynalazek wyjaśniono dokładnie w niżej podanych przykładach, przy czym w celu uproszczenia obliczeń w przykładach tych przyjęto, że czystość otrzymanych gazów wynosi 100% chociaż faktycznie strumień wodoru zawiera azot w ilości kilku części na milion, zależnie od warunków procesu, zaś strumień azotu zawiera w zależności od warunków procesu, około 0,5% wodoru.

Przykład I. Przeróbce prowadzonej w urządzeniu przedstawionym na fig. 1 poddaje się mieszaninę zawierającą 90% objętościowych wodoru i 10% objętościowych azotu. Mieszaninę wprowadza się do adsorbera pod ciśnieniem 39 atm i w temperaturze otoczenia. Strumień gazu stosowanego do regeneracji rozpręża się do ciśnienia około 1,3 atm, po czym spręża do 40 atm i wprowadza do separatora po ochłodzeniu do temperatury 66°K. Gaz zawracany do adsorbera ma ciśnienie takie, jak świeża mieszanina. Skład strumieni w procentach molowych i prędkość przepływu tych strumieni w Nm³/godzinę w poszczególnych przewodach urządzenia podano w tablicy 1. Dla każdego z tych przewodów pierwsza liczba oznacza skład, a druga prędkość.

Tablica 1

Gaz	Przewód F		Przewód G		Przewód H		Przewód I		Przewód P		Przewód R	
wodór	90	25,5	91	33,2	100	25,5	0	0	95	7,5	70	7,5
azot	10	2,8	9	3,9	0	0	100	2,8	5	0,4	30	3,9
razem	100	28,3	100	37,1	100	25,5	100	2,8	100	7,9	100	11,4

Przykład II. Proces prowadzi się w urządzeniu przedstawionym na fig. 2 i przeróbce poddaje gazową mieszaninę zawierającą 60% objętościowych wodoru i 40% objętościowych azotu, otrzymując wodór i azot. Mieszaninę wprowadza się pod ciśnieniem 40 atm i w temperaturze otoczenia, po czym chłodzi w separatorze do temperatury 66°K. Strumień gazu o dużej zawartości wodoru wprowadza się do adsorbentu pod ciśnieniem 39 atm i w temperaturze otoczenia i gaz do regeneracji adsorbentów rozpręża do ciśnienia 1,3 atm, a po regeneracji spręża się 40 atm i zawraca do separatora. Skład strumieni gazów i ich prędkość podano w tablicy 2, w układzie opisanym wyżej w odniesieniu do tablicy 1.

Tablica 2

Gaz	Przewód F		Przewód G		Przewód H		Przewód I		Przewód P		Przewód R	
wodór	60	17,0	63,3	21,5	100	17,0	0	0	95	21,5	80	4,5
azot	40	11,3	36,7	12,4	0	0	100	11,3	5	1,1	20	1,1
razem.	100	28,3	100,0	33,9	100	17,0	100	11,3	100	22,6	100	5,6

Przykład III. Jako surowiec do wytwarzania helu stosuje się typową mieszaninę helu z azotem, otrzymywaną przy wzbogacaniu naturalnego gazu zawierającego hel. Stężenie helu w strumieniu regeneracyjnym R jest większe niż w mieszaninie poddawanej przeróbce i proces prowadzi się w urządzeniu uwidocznionym na fig. 2. Świeżą mieszaninę i strumień regeneracyjny wprowadza się do separatora pod ciśnieniem 25 atm, w temperaturze otoczenia i chłodzi w separatorze do temperatury 66°K. Strumień częściowo oczyszczonego helu o niskiej temperaturze odprowadza się z separatora i pod ciśnieniem 24 atm, w temperaturze otoczenia wprowadza się do adsorbentu. Regenerację prowadzi się pod ciśnieniem 1,3 atm, po czym spręża do 25 atm i zawraca do separatora. Skład strumieni gazów i prędkość przepływu przez poszczególne przewody podano w tablicy 3, w układzie opisanym wyżej w odniesieniu do tablicy 1. W celu uproszczenia przyjmuje się, że zawartość helu w strumieniu H wynosi 100%, chociaż w praktyce hel ten zawiera azot w ilości kilku części na milion, w zależności od warunków procesu.

Tablica 3

Gaz	Przewód F		Przewód G		Przewód H		Przewód I		Przewód P		Przewód R	
hel	88	24,9	89	31,2	100	24,8	2	0,06	98	31,1	92	6,3
azot	12	3,4	11	4,0	0	0	98	3,4	2	0,6	8	0,6
razem	100	28,3	100	35,2	100	24,8	100	3,46	100	31,7	100	6,9

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania lekkiego gazu o wysokiej czystości i z dużą wydajnością z gazowej mieszaniny wieloskładnikowej, zawierającej co najmniej jeden gaz cięższy, z n a m i e n n y t y m, że wieloskładnikową mieszaninę gazową wprowadza się pod pierwotnym ciśnieniem do separatora o niskiej temperaturze, umożliwiając oddzielenie co najmniej jednego cięższego gazu na drodze skraplania, albo do adsorbentu pracującego pod ciśnieniem dającym się zmieniać, umożliwiając oddzielenie co najmniej jednego cięższego gazu na drodze

adsorpcji, po czym ciśnienie pierwszej części gazowego produktu opuszczającego adsorber redukuje się do ciśnienia niższego od ciśnienia pierwotnego i pod tym obniżonym ciśnieniem zawraca gaz jako gaz regeneracyjny do adsorbera, następnie za pomocą sprężarki spręża się gaz regeneracyjny opuszczający adsorber do ciśnienia pierwotnego i pod tym ciśnieniem wprowadza do separatora o niskiej temperaturze, a strumień lekkiego, czystego gazu, stanowiący drugą część gazowego strumienia odpływającego z adsorbera zbiera się jako produkt, zaś z separatora o niskiej temperaturze odprowadza się strumień zawierający co najmniej jeden cięższy gaz, praktycznie biorąc wolny od gazu lekkiego, przy czym wieloskładnikową mieszaninę gazową kieruje się do adsorbera pracującego pod zmiennym ciśnieniem wtedy, gdy stężenie lekkiego gazu w tej mieszaninie jest wyższe od stężenia w gazie regeneracyjnym odpływającym z tego adsorbera, natomiast mieszaninę tę wprowadza się do separatora o niskiej temperaturze wtedy, gdy stężenie lekkiego gazu w tej mieszaninie jest niższe od stężenia w gazie regeneracyjnym odpływającym z adsorbera pracującego pod ciśnieniem zmiennym.

2. Urządzenie do oddzielania lekkiego gazu o wysokiej czystości i z dużą wydajnością z gazowej mieszaniny wieloskładnikowej, zawierającej co najmniej jeden gaz cięższy, z n a m i e n n e t y m, że składa się z separatora (S) pracującego w niskiej temperaturze, wyposażonego w przewód zasilający, przewód do odprowadzania gazu o dużej zawartości gazu lekkiego i przewód do odprowadzania skroplin, z adsorbera (A) pracującego pod ciśnieniem dającym się zmieniać, wyposażonego w przewód zasilający, przewód do odprowadzania gazowego produktu, przewód doprowadzający i przewód odprowadzający gaz regulacyjny oraz sprężarki (C), wyposażonej w przewód doprowadzający gaz i przewód odprowadzający gaz, przy czym przewód odprowadzający gaz z separatora (S) o niskiej temperaturze jest połączony z przewodem zasilającym adsorbera (A), przewód odprowadzający gaz regeneracyjny z adsorbera (A) jest połączony z przewodem doprowadzającym sprężarki (C), a przewód odprowadzający gaz ze sprężarki (C) jest połączony z przewodem zasilającym separatora (S).

