

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **231468**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416157**

(22) Data zgłoszenia: **17.02.2016**

(51) Int.Cl.

C07D 301/32 (2006.01)

A61L 2/20 (2006.01)

(54)

**Sposób odzyskiwania tlenu etylenu z układu sterylizacji
i układ do realizacji tego sposobu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

05.06.2017 BUP 12/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2019 WUP 02/19

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JERZY WALENDZIEWSKI, Wrocław, PL

RAFAŁ ŁUŻNY, Wołów, PL

MAREK KUŁAŻYŃSKI, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka

PL 231468 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i układ do odzyskiwania tlenu etylenu z układu sterylizacji.

Tlenek etylenu jest szeroko stosowany do sterylizacji wyrobów medycznych, zwłaszcza produktów z tworzyw sztucznych. Ze względu na rozmiar cząsteczka tlenu etylenu w warunkach normalnych bardzo dobrze penetruje różne materiały, w tym tworzywa sztuczne, które są stosowane do produkcji różnych wyrobów medycznych. Wiązanie epoksydowe powoduje, że tlenek etylenu jest związkiem chemicznym bardzo reaktywnym chemicznie a efektem tego są jego silne właściwości biobójcze. Sterylizacja wyrobów medycznych przy użyciu tlenu etylenu jest stosowana od kilkudziesięciu lat. Tlenek etylenu jest słabo wyczuwalny i dlatego poczynione są liczne zabezpieczenia aby jego stosowanie w warunkach produkcji i szpitala nie stanowiło zagrożenia dla zdrowia.

Tlenek etylenu reaguje z wodą i jonami chlorkowymi, efektem czego są toksyczne związki. Dlatego sterylizowane materiały medyczne muszą być dobrze opłukane z pozostałości substancji stosowanych w procesach mycia i dezynfekcji, a także odpowiednio osuszone. Sterylizujące właściwości tlenu etylenu polegają na jego reakcji z cząsteczkami białek mikroorganizmów, cytoplazmatycznych i jądrowych. Metodą tą sterylizuje się takie materiały które nie mogą być sterylizowane parą wodną, np.: rurki intubacyjne i tracheostomijne, igły biopsyjne, kaniule dożylnie, igły, strzykawki, materiały szewne, cewniki moczowodowe i siatki przepuklinowe, kaniule dotętnicze, rękawice chirurgiczne, itp. Zachodząca reakcja z tlenkiem etylenu powoduje nieodwracalne uszkodzenie biorących w niej udział białek funkcjonalnych.

Sterylizację prowadzi się w komorze gazoszczelnej w temperaturze 30–65°C, przy określonej wilgotności i stężeniu czynnika sterylizującego. Do jednego cyklu sterylizacji zużywane jest kilkadziesiąt kilogramów tlenu etylenu, czysty tlenek etylenu lub jego mieszanina z dwutlenkiem węgla lub innym gazem inertnym np. azotem w odpowiedniej proporcji objętościowej. Podgrzana do min. 20°C mieszanina wprowadzana jest do komory w postaci gazowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Komora sterylizacyjna wypełniona jest produktami rozmieszczonymi na półkach. Sterylizację prowadzi się w czasie około kilku godzin w temperaturze 30–65°C i ciśnieniu 500–600 mbar poniżej ciśnienia jakie panowało podczas rozpoczęcia cyklu. Po ekspozycji gaz zostaje usunięty z komory i spalony a komora sterylizacyjna kilkakrotnie napowietrzana. Część tlenu etylenu reaguje lub adsorbuje się na sterylizowanych obiektach, obserwuje się około 30% spadek ciśnienia czynnika sterylizującego a zatem do odzyskania jest około 70% mas. zużytego tlenu etylenu. Ponieważ część tlenu etylenu jest nie do odzyskania zatem (straty) zakłada się że praktycznie można odzyskać 60% mas. zużytego w jednej operacji sterylizacji tlenu etylenu.

Znane z rozwiązań patentowych metody odzyskiwania tlenu etylenu można podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich przewiduje ewakuację tlenu etylenu przez płukanie gazem inertnym po czym zachodzi kondensacja tlenu etylenu.

Z amerykańskiego opisu patentowego nr US5149500, znane jest usuwanie czynnika sterylizującego – tlenu etylenu przez gaz inertny, skierowanie strumienia płuczącego do urządzenia chłodzącego, następnie do kondensatora w którym tlenek etylenu i rozpuszczalnik – chlorofluorowęglowodór, ulegają kondensacji. Brak jest informacji dotyczących warunków kondensacji. Produkty drugiego i kolejnych płukań sterylizanta, przypuszczalnie powietrzem z komory są kierowane do utylizacji przez spalanie lub w drodze reakcji chemicznej z reagentami kwaśnymi w efekcie czego powstają nieszkodliwe substancje.

Z europejskiego zgłoszenia patentowego nr EP0595004 znany jest sposób w którym po zakończeniu procesu sterylizacji komora sterylizacyjna jest ewakuowana do ciśnienia około 100 mbar lub mniejszego a tlenek etylenu jest odzyskiwany z mieszaniny gazowej w niskotemperaturowym kondensatorze, chłodnicy. Podobnie jak poprzednio brak jest informacji dotyczących warunków kondensacji. Komora sterylizacyjna jest przynajmniej raz płukana azotem i ewakuowana do ciśnienia 100 mbar lub mniej.

W amerykańskim zgłoszeniu patentowym nr US3549312 ujawniono instalację do sterylizacji, która obok komory sterylizacyjnej powinna zawierać zbiornik zawierający mieszaninę czynnika sterylizacyjnego i gazu inertnego w odpowiednich proporcjach, urządzenie do dozowania czynnika sterylizującego do komory w fazie parowej oraz urządzenie do usuwania czynnika sterylizującego z komory sterylizującej i wyposażenie do kondensacji oparów czynnika sterylizującego do fazy ciekłej a także do jego transportu do zbiornika magazynowego w którym ustala się stosunki czynnika sterylizującego i gazu inertnego.

Czynnikiem stosowanym do odzyskiwania tlenu etylenu jest również woda lub para wodna.

Z europejskiego zgłoszenia patentowego nr EP2623501 (A1) znany jest proces odzyskiwania tlenu etylenu obok innych tlenowych związków organicznych ze strumienia gazowej mieszaniny poreakcyjnej w strumieniu wodnym i następnie uwalnianie mieszaniny tych związków przez zastosowanie strippingu parą wodną w kolumnie desorpcyjnej. Z wytworzonego w wyniku strippingu strumienia separowany jest tlenek etylenu w kolejnym absorberze w strumieniu czystej wody pozbawionej tlenu etylenu. Uwolniony w wyniku desorpcji z tego strumienia tlenek etylenu jest absorbowany w rozcieńczonym strumieniu tlenu etylenu prowadząc do jego zatężania.

W zgłoszeniu patentowym nr US4822563 (A) ujawniono, że tlenek etylenu lub inny sterylizant, czynnik sterylizujący może być usuwany z komory sterylizacyjnej przy użyciu pary wodnej lub innego czynnika kondensującego, gazu inertnego przy czym preferowana jest para wodna i transportowany do odpowiedniego zbiornika manipulacyjnego czynnika sterylizującego. W pierwszym stopniu z kondensującej pary wodnej separowane są opary tlenu etylenu które w następnym etapie poddawane są kondensacji w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury.

Z europejskiego opisu patentowego nr EP2291363 (B1) znany jest proces odzyskiwania związków organicznych ze strumieni gazowych zawierających tlenek etylenu, formaldehyd, kwasy organiczne i CO₂ przez ich absorpcję w strumieniu wodnym po czym następuje desorpcja wymieniowych związków przy użyciu strumienia pary wodnej. Po kondensacji pary wodnej i części związków organicznych znaczna część tlenu etylenu nie rozpuszczona w kondensacie pary wodnej a pozostająca w fazie parowej poddawana jest absorpcji wodą w przeciuprądzie w celu jego odzyskiwania i dalszego przetwarzania. Pierwsza grupa metod polega na ewakuacji komór sterylizacyjnych z czynnika sterylizującego i jego kondensacji. Metoda jest stosunkowo prosta, wymagane jest tylko zastosowanie odpowiednich urządzeń chłodzących i kondensujących opary sterylizanta. W drugiej grupie metod wykorzystywana jest dobra rozpuszczalność tlenu etylenu w wodzie do jego absorpcji w pierwszym stopniu etapie i jego wydzielenia w drugim stopniu.

Sposób odzyskiwania tlenu etylenu z układu sterylizacji, według wynalazku polega na tym, że tlenek etylenu z głównego strumienia ewakuacyjnego i strumienia recyklowanego z separatora gazowo-cieczowego absorbowany jest selektywnie pod ciśnieniem w strumieniu wody w wieży absorpcyjnej, zaś gaz inertny ze szczytu wieży absorpcyjnej kierowany na zewnątrz układu, przy czym strumień wodny zawierający tlenek etylenu po rozprężeniu przy użyciu zaworu do ciśnienia atmosferycznego kierowany jest jako strumień do kolumny desorpcyjnej w której przy udziale gazu inertnego perkolującego w przeciuprądzie do strumienia wodnego płynącego z góry desorbowany jest tlenek etylenu i wraz z gazem inertnym sprężany w sprężarce do ciśnienia rzędu 1 MPa, następnie jako strumień gazów chłodzony jest w wymienniku ciepła i jako strumień gazowo-cieczowy kierowany jest do separatora gazowo-cieczowego, po czym oddzielony ciekle w tych warunkach tlenek etylenu jako strumień kierowany jest do zbiornika magazynowego, zaś gaz inertny zawierający resztę tlenu etylenu jako strumień razem zawracany do procesu absorpcji i łączony z tlenkiem etylenu z ewakuacji ze sterylizatora.

Korzystnie woda po zdesorbowaniu tlenu etylenu w kolumnie kierowana jest jako strumień po sprężeniu przy użyciu pompy jako strumień wody absorpcyjnej recyrkulacyjnej do wieży absorpcyjnej. W dzielniku strumienia część strumienia wody jest zrzutem do oczyszczania jako ściek zaś w mieszalniku ubytek wody w strumieniu jest uzupełniany przez strumień i kierowany na szczyt wieży absorpcyjnej w której zachodzi absorpcja tlenu etylenu.

Korzystnie strumień gazu inertnego ze szczytu kolumny może być skierowany do kolumny desorpcyjnej razem ze strumieniem.

Korzystnie absorpcja tlenu etylenu wodą z mieszaniny z gazem inertnym zachodzi w warunkach podwyższonego ciśnienia, od 0,2 do 2,5 MPa, w temperaturze poniżej 25°C, w warunkach przeciuprądowych.

Korzystnie jako gaz inertny stosuje się azot, dwutlenek węgla, argon, metan lub parę wodną.

Korzystnie wydzielenie tlenu etylenu ze strumienia wodnego zachodzi po redukcji ciśnienia do atmosferycznego przy współdziale przeciuprądowym gazu inertnego świeżego lub recyklowanego z kolumny absorpcyjnej.

Korzystnie zdesorbowany stężony tlenek etylenu wraz z gazem inertnym podlega sprężeniu do ciśnienia powyżej 0,5 MPa i ochłodzeniu w celu kondensacji tlenu etylenu i precyzyjnego oddzielenia gazu inertnego.

Istotą wynalazku jest również układ do odzyskiwania tlenu etylenu z układu sterylizacji, który na wejściu ma wieżę absorpcyjną, połączoną poprzez wymiennik ciepła oraz zawór z kolumną desorpcyjną,

która następnie łączy się poprzez sprężarkę oraz wymiennik ciepła z separatorem gazowo-cieczowym, przy czym kolumna desorpcyjna połączona jest z pompą i dzielnikiem strumienia oraz mieszalnikiem z wieżą absorpcyjną, a separator gazowo-cieczowy połączony jest z mieszalnikiem.

Zaletą wynalazku jest to, że zastosowanie dwu obiegów recyklingu gazu inertnego i wody jako czynnika absorbującego pozwala na uniknięcie strat tlenu etylenu. Resztki tlenu etylenu recyrkulują razem z wodą absorbującą tlenek etylenu i gazem inertnym. Układ absorpcji może funkcjonować w systemie ciągłym przy zasilaniu instalacji strumieniem o stałej zawartości tlenu etylenu lub okresowym (półciągłym), w którym do układu gotowego do pracy wprowadzane są kolejne porcje mieszaniny tlenu etylenu w gazie inertnym odzyskiwanych z komory sterylizującej, o coraz mniejszym stężeniu tlenu etylenu (z płukania komory gazem inertnym).

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładzie realizacji oraz na rysunku który przedstawia układ do odzyskiwania tlenu etylenu z układu sterylizacji.

Przykład 1

W przypadku systemu ciągłego do instalacji wprowadzany jest w sposób ciągły strumień azotu I zawierający 15% mas. tlenu etylenu, tj. 0,2008 kmola/h, który po połączeniu z recyklowanym strumieniem azotu z separacji gazowo cieczowej jako strumień V kierowany jest do absorpcji w wieży absorpcyjnej 1. W wyniku operacji absorpcji wodą z wieży absorpcyjnej 1 zostają wyprowadzane strumień zrzutowy gazu inertnego IV i strumień wodny VI zawierające odpowiednio 0,0011 kmola/h i 0,2510 kmola/h tlenu etylenu. Po rozprężeniu w zaworze 7 wodny roztwór tlenu etylenu kierowany jest do desorbera 5 z którego wypływa woda absorbująca zawracana do procesu, strumień XI, 0,0023 kmola/h tlenu etylenu i strumień azotu X transportujący 0,2488 kmola/h tlenu etylenu. Po sprężeniu, wychłodzeniu i separacji w separatorze 9 otrzymujemy strumień XVI, ciekły tlenek etylenu w ilości 0,1996 kmola/h oraz strumień gazu inertnego azotu VIII zawracany do procesu. W proponowanym układzie strata tlenu etylenu to 0,0011 kmola/h, tj. 0,0011/0,2008 kmola, czyli około 0,55% mas.

Przykład 2

Układ do odzyskiwania tlenu etylenu z układu sterylizacji ma na wejściu wieżę absorpcyjną (1), połączoną poprzez wymiennik ciepła (4) oraz zawór (7) z kolumną desorpcyjną (5), która następnie łączy się poprzez sprężarkę (10) oraz wymiennik ciepła (11) z separatorem gazowo-cieczowym (9), przy czym kolumna desorpcyjna (5) połączona jest z pompą (8) i dzielnikiem strumienia (6) oraz mieszalnikiem (2) z wieżą absorpcyjną (1), a separator gazowo-cieczowy (9) połączony jest z mieszalnikiem (3).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania tlenu etylenu z układu sterylizacji, **znamienny tym**, że tlenek etylenu z głównego strumienia ewakuacyjnego (I) i strumienia recyklowanego (VIII) z separatora gazowo-cieczowego (9) tworzących razem strumień (V) absorbowany jest selektywnie w strumieniu wody (III) w wieży absorpcyjnej (1), gaz inertny ze szczytu wieży absorpcyjnej (1) jako strumień (IV) kierowany na zewnątrz układu, zaś strumień wodny (VI) zawierający tlenek etylenu po rozprężeniu przy użyciu zaworu (7) do ciśnienia atmosferycznego kierowany jest jako strumień (XIV) do kolumny desorpcyjnej (5) w której przy udziale gazu inertnego perkolującego w przeciwnym kierunku do strumienia wodnego płynącego z góry desorbowany jest tlenek etylenu i wraz z gazem inertnym sprężany w sprężarce (10) do ciśnienia rzędu 1 MPa, następnie jako strumień (XVII) chłodzony jest w wymienniku ciepła (11) i jako strumień (XVIII) kierowany jest do separatora gazowo-cieczowego (9), po czym oddzielony ciekły w tych warunkach tlenek etylenu jako strumień (XVI) kierowany jest do zbiornika magazynowego, zaś gaz inertny zawierający resztę tlenu etylenu jako strumień (VIII) razem zawracany do procesu i łączony z porcjami tlenu etylenu z ewakuacji ze sterylizatora.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że woda po zdesorbowaniu tlenu etylenu w kolumnie desorpcyjnej (5) kierowana jest jako strumień (XI) i po sprężeniu przy użyciu pompy (8) jako strumień wody absorpcyjnej recyrkulacyjnej (XV) do wieży absorpcyjnej (1), przy czym w dzielniku strumienia (6) część strumienia wody jest zrzutem do oczyszczania jako ściek zaś w mieszalniku (2) ubytek wody w strumieniu (XII) jest uzupełniany przez strumień (II) i kierowany na szczyt wieży absorpcyjnej (1) w której zachodzi absorpcja tlenu etylenu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień gazu inertnego (IV) ze szczytu kolumny (1) może być skierowany do kolumny desorpcyjnej (5) razem ze strumieniem (IX).

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że absorpcja tlenu etylenu wodą z mieszaniny z gazem inertnym zachodzi w warunkach podwyższonego ciśnienia, od 0,2 do 2,5 MPa, w temperaturze poniżej 25°C, w warunkach przeciwprądowych.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz inertny stosuje się azot, dwutlenek węgla, argon, metan lub parę wodną.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wydzielenie tlenu etylenu ze strumienia wodnego zachodzi po redukcji ciśnienia do atmosferycznego przy współdziale przeciwprądowym pary wodnej, gazu inertnego świeżego lub recyrkulowanego z kolumny absorpcyjnej.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zdesorbowany stężony tlenek etylenu wraz z gazem inertnym podlega sprężeniu do ciśnienia powyżej 0,5 MPa i ochłodzeniu w celu kondensacji tlenu etylenu i precyzyjnego oddzielenia od gazu inertnego.
8. Układ do odzyskiwania tlenu etylenu z układu sterylizacji, **znamienny tym**, że na wejściu ma wieżę absorpcyjną (1), połączoną poprzez wymiennik ciepła (4) oraz zawór (7) z kolumną desorpcyjną (5), która następnie łączy się poprzez sprężarkę (10) oraz wymiennik ciepła (11) z separatorem gazowo-cieczowym (9), przy czym kolumna desorpcyjna (5) połączona jest z pompą (8) i dzielnikiem strumienia (6) oraz mieszalnikiem (2) z wieżą absorpcyjną (1), a separator gazowo-cieczowy (9) połączony jest z mieszalnikiem (3).

Rysunek

