

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

56836

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.X.1965 (P 111 318)

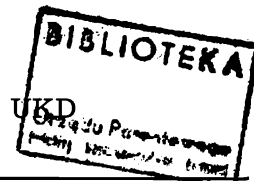
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.II.1969

Kl. 23 b, 1/05

MKP C 10 g

25/02



Współtwórcy wynalazku: prof. dr Feliks Polak, dr Jan Ejsymont

Właściciel patentu: Uniwersytet Jagielloński (Katedra Technologii Chemicznej), Kraków (Polska)

Sposób rozdzielania węglowodorów na syntetycznych zeolitach

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania węglowodorów przy zastosowaniu syntetycznych zeolitów w obecności niewielkich ilości pary wodnej.

Wiadomo, że naturalne zeolity posiadają budowę porowatą, dzięki czemu na tych zeolitach mogą ulegać sorpcji cząsteczki o niezbyt dużej wielkości. W ostatnich latach opracowano sposoby produkcji syntetycznych zeolitów, które charakteryzują się tym, że wielkości porów, przez które cząsteczki przedostają się do przestrzeni sorpcyjnej wynoszą od około 3 do około 15 Å. Wielkość porów jest mniej więcej tego samego rzędu co średnice krytyczne cząsteczek występujących w stanie gazowym. Możliwość otrzymania zeolitów syntetycznych o określonej wielkości porów umożliwia oddzielenie od siebie cząsteczek o różnych wielkościach. W związku z tym cała ta grupa krystalicznych sorbentów otrzymała nazwę sit molekularnych albo cząsteczkowych.

Sita te znalazły różnorodne zastosowanie. Jedno z najważniejszych polega na użyciu ich w przemyśle naftowym do oddzielania węglowodorów o różnej budowie, na przykład do oddzielenia węglowodorów normalnych od węglowodorów rozgałęzionych i cyklicznych. Praktycznie proces rozdzielania składa się z dwóch części. W pierwszej na warstwę sorbenta wprowadza się mieszaninę węglowodorów, przy czym sorpcji ulegają tylko węglowodory charakteryzujące się selektywną sorp-

2

cją na danym sorbencie. W drugiej części zasorbowane węglowodory zostają zdesorbowane i wyosobnione przy zastosowaniu takich metod fizycznych jak na przykład kondensacja.

5 Desorpcję w znany sposób można przeprowadzić przez przepuszczanie przez złożę z zaadsorbowanymi węglowodorami gazu obojętnego, umieszczenie pod próżnią, usunięcie zaadsorbowanych węglowodorów za pomocą węglowodorów silniej się sorbujących, na przykład olefinów, podniesienie temperatury, względnie przez kombinację dwóch lub więcej wymienionych sposobów.

15 Zaden z wymienionych sposobów rozdzielania węglowodorów nie jest zadowalający, gdyż albo desorpcja jest bardzo wolna, albo wysoka temperatura powoduje rozkład zaadsorbowanych węglowodorów, a w pewnych przypadkach desorpcja jest bardzo skomplikowana i zbyt kosztowna.

20 Próbowano również usunąć z zeolitu zaadsorbowane węglowodory przez przepuszczanie pary wodnej w podwyższonej temperaturze. Zastosowanie dużych ilości pary wodnej celem usunięcia zaadsorbowanych na zeolicie węglowodorów i długi czas przebywania zeolitu w atmosferze pary wodnej są dla zeolitu szkodliwe. Prowadzona w ten sposób desorpcja prowadzi do szybkiego rozkładu zeolitów, które tracą swoje właściwości sorpcyjne.

25 Stwierdzono, że przez wprowadzenie na zeolit po adsorpcji wody w małych dawkach i przez następne podniesienie temperatury bez dalszego do-

30

przewodzenia pary wodnej osiąga się znaczne zwiększenie szybkości desorpcji. Nawet po kilkunastu przeprowadzonych w ten sposób cyklach adsorpcji i desorpcji zeolit zachował niezmienną właściwość sorpcyjną. Zjawisko to tłumaczy się najprawdopodobniej w ten sposób, że wprowadzona na zeolit niewielka ilość wody powoduje przez oddziaływanie fizyko-chemiczne między ruchomymi kationami a szkieletem zeolitu takie usytuowanie kationów, które ułatwia desorpcję zaadsorbowanych węglowodorów na przykład dzięki temu, że otwory z przestrzeni sorpcyjnych stają się nieco większe. Już niewielkie ilości wody wystarczają, aby kationy zajęły korzystniejsze dla desorpcji położenie i w znaczny sposób zwiększyła się dzięki temu szybkość desorpcji zaadsorbowanych węglowodorów. Ilość pary wodnej jest przy tym tak niewielka w stosunku do zeolitu, że nie wywiera szkodliwego działania za zeolit.

Zastosowane w sposobie według wynalazku niewielkie ilości wody mają więc działanie inne, niż wprowadzenie na zeolit dużych ilości pary wodnej celem wyparcia zaadsorbowanych węglowodorów.

Sposób według wynalazku polega na tym, że na zeolit zawierający nie więcej niż około 1,5% wagowych wody wprowadza się mieszaninę węglowodorów w formie pary, przy czym adsorpcji ulega n-węglowodory o długości łańcucha do około C_{15} , podczas gdy węglowodory o rozgałęzionym łańcuchu albo cykliczne nie zostają zaadsorbowane. Po przeprowadzeniu adsorpcji przepuszcza się przez zeolit gaz obojętny, na przykład azot, który usuwa węglowodory niezaadsorbowane, pozostałe pomiędzy ziarnami zeolitu. Następnie wprowadza się do adsorbera parę wodną w ilości 1,5–8% wagowych w stosunku do zeolitu i podnosi temperaturę o 100–250°C.

Temperaturę zeolitu należy tak podnieść, aby ilość wody pozostałej w zeolicie po desorpcji wynosiła nie więcej niż około 1,5% wagowych. W czasie desorpcji wraz z węglowodorami ulega też desorpcji i woda; ilość węglowodorów pozostałych w zeolicie po desorpcji spada do niewielkiej pozostałości w stosunku do ilości zaadsorbowanej. Węglowodory normalne uchodzące z adsorbera kondensuje się w znany sposób.

Po desorpcji oziębia się zeolit do temperatury adsorpcji i postępuje podobnie jak poprzednio. Adsorber pracuje więc na przemian w cyklu adsorpcyjnym i desorpcyjnym.

W sposobie według wynalazku jest rzeczą istotną wprowadzenie mieszaniny węglowodorów na zeolit zawierający nie więcej niż około 1,5% wagowych wody, oraz podniesienie temperatury dopiero po doprowadzeniu pary wodnej. Zaadsorbo-

wana na zeolicie woda w okresie po sorpcji węglowodorów zwiększa bardzo znacznie szybkość desorpcji węglowodorów, umożliwiając przeprowadzenie procesu w krótszym czasie i w bardziej zachowawczych warunkach.

Przykład. Benzynę o końcowej temperaturze wrzenia 95°C, zawierającej jako główny składnik węglowodory C_6 , w tym 20–25% węglowodorów normalnych, przepuszcza się w postaci pary do punktu przebiecia w temperaturze 100°C przez kolumnę wypełnioną zeolitem A sorbującym substancje, których krytyczne średnice drobin są mniejsze niż 5 Å. Szybkość liniowa wprowadzanych par benzyny wynosi 100 cm/min 100 g zeolitu zaadsorbuje 4,5 g n-węglowodorów. Pary benzyny po przejściu przez kolumnę zawierają do 1% wagowego n-węglowodorów.

Następnie celem usunięcia par niezaadsorbowanych węglowodorów pozostałych między ziarnami zeolitu przez kolumnę przepuszcza się azot w ilości dwa litry na jeden litr objętości kolumny. Z kolei na kolumnę wprowadza się parę wodną w ilości 2 g na 100 g zeolitu i podnosi temperaturę do 200°C. W ciągu 3-ch godzin od chwili osiągnięcia temperatury 200°C ulega desorpcji 3,6 g n-węglowodorów ze 100 g zeolitu, zaś na zeolicie pozostaje 0,9 g n-węglowodorów w 100 g zeolitu. Po desorpcji kolumnę ochładza się do 100°C i ponownie powtarza cykl adsorpcji i desorpcji. Produkt desorpcji zawierający n-węglowodory i wodę kondensuje się i oddziela z niego wodę. W produkcie desorpcji po oddzieleniu wody znajduje się domieszka innych węglowodorów w ilości nie przekraczającej 4% wagowych.

Bez wprowadzania wody przy tych samych pozostałych parametrach procesu ulega desorpcji tylko 0,8 g n-węglowodoru, zaś na zeolicie pozostaje 3,7 g n-węglowodoru w 100 g zeolitu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rozdzielania węglowodorów na syntetycznych zeolitach **znamienny tym**, że z mieszaniny węglowodorów adsorbuje się n-węglowodory w znany sposób przy zastosowaniu zeolitu, po czym w celu przeprowadzenia desorpcji na zeolit wprowadza się 1,5–8% wagowych wody w stosunku do zeolitu i podnosi temperaturę o 100–250°C, przy czym następuje desorpcja węglowodorów i części wprowadzonej wody, a gdy zawartość wody i n-węglowodorów w zeolicie spadnie co najmniej do 1,5% wagowych, obniża się temperaturę kolumny do temperatury adsorpcji i ponownie powtarza tę samą operację.