

FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

268 551

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

B 01 D 15/00

(21) PV 1341-84

(22) Prihlášené 27 02 84

(40) Zverejnené 14 08 89

(45) Vydané 14 02 92

(75)

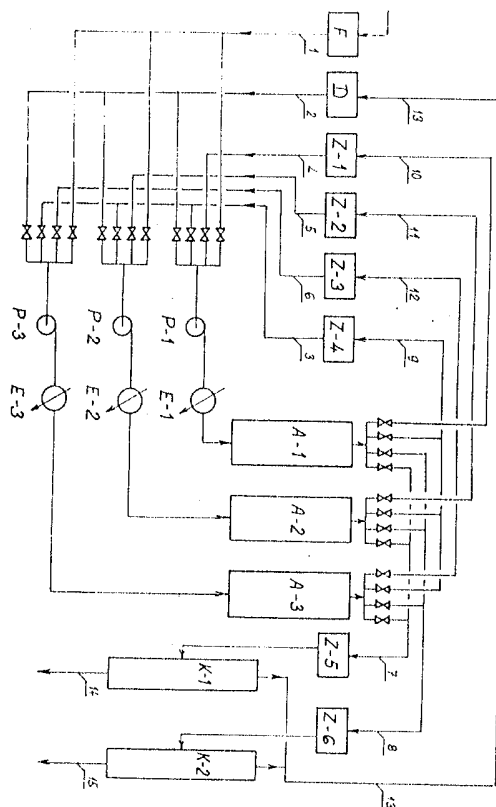
Autor vynálezu

SKALÁK PAVOL ing.,
MAŤAS MICHAL ing. DrSc.,
SPITZER PAVOL ing., CSc.,
DZUROVČIN ŠTEFAN ing., Bratislava
STOČES JAROSLAV ing., CSc., Praha
ŠIMKO ŠTEFAN ing., Bratislava (CS)
BEREZUTSKIJ VLADIMÍR MICHAJLOVIČ, Groznyj
LARIONOV OLEG GEORGIEVIČ, Moskva
ČEREDNIČENKO OLEG ANDREJEVIČ, Groznyj
GONČARENKO ALEXANDR DIMITRIJEVIČ, Moskva
NOVÍKOVA JEVGENIJA NIKOLAJEVNA,
ZUBAREVA JELENA VASILJEVNA, Groznyj (SU)

(54)

Spôsob adsorpčného delenia zmesi organic-
kých látok

(57) Riešenie sa týka spôsobu adsorpčného delenia organických látok, ako napríklad delenia izomérnych C₆-aromatických uhľovodíkov, alebo delenia zmesi alkánov s alkénmi, alebo delenia izomérnych chlórmetylbenzénov na pevných adsorbentoch, s výhodou na zeolitických molekulových sitách, uložených v pevnom lôžku jedného alebo viacerých adsorbérov. Kvapalné alebo plynné médiá, ako je východisková surovina, recykláty a desorbenty sa periodicky privádzajú do spodu alebo na vrch adsorbérov a na výstupe z adsorbérov sa periodicky odobierajú a zhromažďujú rafináty v spoločnom zásobníku pre rafinát, desorbáty v spoločnom zásobníku pre desorbát a každý recirkulovaný prúd, tzv. recyklát, vychádzajúci z jednotlivých adsorbérov a odobieraný od skončenia odťahu rafinátu po začiatok odberu desorbátu sa zhromažďuje v samostatnom zásobníku z ktorého sa recirkuluje do toho istého adsorbéra z ktorého bol odobraný. Riešenie sa môže aplikovať v chemickom priemysle pre získanie vysokokoncentrovaných individuálnych organických zlúčenín, uhľovodíkov alebo frakcií.



Riešenie sa týka spôsobu adsorpčného delenia zmesi organických látok na adsorbentoch, s výhodou na zeolitických molekulových sitách, v kvapalnej alebo plynnej fáze, v systéme jedného alebo viacerých adsorbérov s pevným lôžkom adsorbenta.

Známy spôsob adsorpčného delenia zmesi organických látok, napríklad n-alkánov z dehydrogenátu n-alkánov, 1,4-dimetylbenzénu zo zmesi C_8 -aromatických uhľovodíkov je založený na tzv. simulovanom protiprúde, pričom sa adsorbent uložený v adsorbéri nepohybuje a protiprúd sa simuluje cyklickou zmenou polôh vstupov a výstupov kvapalných médií (patent NSR 1 917 526, patent USA 3 291 726).

Podstata adsorpčného delenia zmesi organických látok podľa vynálezu spočíva v tom, že sa adsorbent umiestnený v jednom alebo vo viacerých adsorbéroch privedie periodicky do kontaktu postupne so zmesou organických látok, s recyklátmi a desorbentom alebo desorbentami, a že sa na výstupe z jednotlivých adsorbérov odoberá periodicky rafinát, desorbát a recykláty, pričom sa rafinát zhromažďuje v spoločnom zásobníku pre rafinát, desorbát sa zhromažďuje v spoločnom zásobníku pre desorbát, recyklát-I odoberaný od ukončenia odberu rafinátu po začiatok odberu desorbátu sa z jednotlivých adsorbérov zhromažďuje v jednotlivých zásobníkoch, z ktorých vždy jeden patrí jednému adsorbérovi a z neho sa recyklát-I vracia späť do toho adsorbéra, z ktorého bol odobraný a recyklát-II odobraný od skončenia odberu desorbátu po začiatok odberu rafinátu sa z každého adsorbéra zhromažďuje buď v samostatnom zásobníku, z ktorého sa čerpá späť do toho adsorbéra z ktorého bol odobraný, alebo sa zo všetkých adsorbérov zhromažďuje v spoločnom zásobníku tohoto recyklátu-II. Spôsobom podľa tohto vynálezu sa môže deliť zmes organických látok aj tak, že sa recyklát-II nezachytáva, ale sa jedna jeho časť odťahuje s rafinátom a druhá s desorbátom.

Zmesi organických látok sa podľa tohto vynálezu delia na pevnom lôžku adsorbenta cyklicky, prípadne cyklicko-nepretržite, za použitia adsorbentov, napríklad zeolitických molekulových sit typu X alebo Y, teda na faujasitoch, obsahujúcich kationy kovov prvej a/alebo druhej skupiny prvkov periodickej sústavy.

Podľa tohto vynálezu je možné deliť dvojice látok, napríklad zmes 1,4-dimetylbenzénu a 1,3-dimetylbenzénu, alebo zmes všetkých C_8 -aromatických uhľovodíkov, zmes alkánov s alkénami, cyklánmi, aromátmi, diénami, prípadne s acetylénickými uhľovodíkmi. Týmto spôsobom je možné deliť zmes izomérnych metylfenolov, zmes izomérnych chlórmetylbenzénov.

Adsorpčné delenie zmesi organických látok sa podľa tohto vynálezu deje v plynnej alebo kvapalnej fáze pri teplotách napríklad 20 až 250 °C v závislosti od počtu uhľíkových atómov v látkach tvoriacich zmes. Platí zákonitosť, že so zvýšeným počtom uhľíkových atómov v molekulách delenej zmesi sa spravidla zvyšuje teplota. Pri delení zmesi látok v kvapalnej fáze sa pracovné tlaky volia tak, aby sa delená zmes udržala spoľahlivo v kvapalnej fáze pri danej pracovnej teplote.

Adsorpčné delenie zmesi organických látok sa deje využívaním princípu elučnej alebo vytesňovacej chromatografie na základe rozdielnosti adsorpčných síl, adsorpčnej afinity vyjadrenej napríklad separačným faktorom jednotlivých látok. V uhľovodíkových zmesiach klesá afinita adsorbenta k adsorbátu v tomto poradí: aromáty > diény > alkény > alkány. Vzhľadom k tomu, že sú aromatické uhľovodíky podstatne silnejšie adsorbované na zeolite ako alkénické, je možné oddeľovať alkény zo zmesi s alkánmi po predchádzajúcom adsorpčnom odstránení aromatických uhľovodíkov a polárnych

látok z východiskovej zmesi, výhodne postupom podľa čs. AO 220 890. V prípade, že sa separácia alkénov uskutočňuje zo zmesi, ktoré obsahujú aromatické uhľovodíky, je pre desorpciu nutné použiť desorbent kombinovaný z nasýtených a z nenasýtených uhľovodíkov. Pri delení alkánalkénových zmesi, zbavených aromatických uhľovodíkov, postačuje desorbent len z nasýtených uhľovodíkov.

Adsorpčné delenie zmesi organických látok postupom podľa tohoto vynálezu je proces cyklický. Ak sa uskutočňuje v sústave dvoch alebo viacerých adsorbérov, môže sa pracovať nepretržitým spôsobom a to kontinuálnym spracovaním rafinátu a desorbátu.

Desorbát je zmes desorbenta s cieľovým produktom.

Rafinát je zmes desorbenta a zvyšku východiskovej suroviny ochudobnenej o cieľový produkt.

Medzi rafinátom a desorbátom a medzi desorbátom a rafinátom vystupujú z adsorbéra medzifrakcie nazývané recyklátmi, ktoré sa vracajú späť do adsorbérov. Recyklát-I vystupuje z adsorbéra od skončenia odberu rafinátu po začiatok odberu desorbátu. Obsahuje zmes desorbenta s východiskovou zmesou organických látok, obohatenou o cieľový produkt.

Každý recyklát-I sa zachytáva v samostatnom zásobníku, z ktorého sa čerpá do toho adsorbéra, z ktorého bol odobraný.

Recyklát-II vystupuje z adsorbéra od skončenia odberu desorbátu po začiatok odberu rafinátu. Obsahuje prevažne desorbent s malým množstvom cieľového produktu. Každý recyklát-II vychádzajúci z jednotlivých adsorbérov sa zhromažďuje v samostatnom zásobníku, z ktorého sa čerpá späť do toho adsorbéra z ktorého bol odobraný, alebo sa zhromažďuje v spoločnom zásobníku pre recykláty-II vychádzajúce zo všetkých adsorbérov.

Zmesi organických látok sa môžu adsorpčne deliť aj bez odňahu recyklátu-II. V tomto prípade sa recyklát-II rozdelí do desorbátu a rafinátu v takom pomere, aby zásadne neovplyvňoval kvalitu cieľového produktu a efektívnosť delenia.

Z hľadiska dávkovania médií do adsorbéra sa jeho pracovný cyklus skladá z periódy dávkovania suroviny, z periódy dávkovania recyklátu-I, prípadne recyklátu-II a z periódy dávkovania desorbenta. Z hľadiska vystupujúcich prúdov sa cyklus rozdeľuje na periódu odberu rafinátu, periódu odberu recyklátu-I a na periódu odberu desorbátu, prípadne recyklátu-II.

Doba pracovného cyklu je z hľadiska vstupujúcich a vystupujúcich médií zhodná. Striedanie periód pracovného cyklu sa robí pomocou časového harmonogramu, alebo s výhodou podľa hmotnostných alebo objemových bilancií látok, vstupujúcich alebo vystupujúcich z adsorbérov.

Každá zo vstupných látok sa môže dávkovať do adsorbéra samostatným čerpadlom, alebo sa všetky látky vstupujúce počas pracovného cyklu do jedného adsorbéra môžu s výhodou dávkovať jedným čerpadlom. Zásobníky týchto kvapalín sú napojené na saciu stranu čerpadla a z neho sú dávkované spoločným potrubím cez ohrievač a/alebo odparo-

vač do adsorbéra. Prepínanie vstupujúcich látok do adsorbéra a vystupujúcich z neho sa robí pomocou armatúr, ktoré sa otvárajú a zatvárajú podľa časového harmonogramu, alebo s výhodou podľa hmotnostných alebo objemových bilancií jednotlivých prúdov látok.

Cyklicko-nepretržitý spôsob adsorpčného delenia organických látok, čiže nepretržitý odber rafinátu a desorbátu na oddestilovanie desorbenta sa pri minimálnom objeme medzizásobníkov na rafinát a desorbát dosiahne s výhodou kombináciou dvoch alebo viacerých adsorbérov pracujúcich s fázovým posunom períód v jednotlivých adsorbéroch. Tento fázový posun períód sa rovná podielu doby pracovného cyklu a počtu adsorbérov. Aj pri použití sústavy viacerých adsorbérov umožňuje uvedený spôsob privodu jednotlivých látok a vybudovanie vlastného zásobníka pre recyklát-I vychádzajúci z každého adsorbéra pracovať pri optimálnom technologickom režime v jednotlivých adsorbéroch, čiže pri optimálnych teplotách, tlakoch a množstvách suroviny, recyklátov a desorbentov a v prípade potreby aj pri optimálnej dobe pracovného cyklu.

Výhodou spôsobu adsorpčného delenia zmesi organických látok podľa tohoto vynálezu je, že sa adsorpčné delenie látok deje v jednoduchom a technicky nenáročnom systéme, v adsorbéroch s pevne uloženým lôžkom adsorbenta, pričom každý adsorbér pracuje samostatne pri optimálnom technologickom režime, nezávislom na technologickom režime ostatných adsorbérov a umožňujúcim cyklicko-nepretržitý spôsob adsorpčného delenia organických látok.

Ďalšími výhodami adsorpčného delenia zmesi organických látok podľa tohoto vynálezu je možnosť kompenzovať prípadné rozdiely deliacej schopnosti jednotlivých adsorbérov, vzniklé hlavne rôznou kapacitou a selektivitou adsorbenta a rozdielnosťou hydrodynamických charakteristík náplne jednotlivých adsorbérov. Rozdielnosť separačnej schopnosti adsorbentov uložených v jednotlivých adsorbéroch sa môže vyskytnúť jednak u nových náplní, jednak v priebehu dlhodobej práce adsorbenta. Spôsob adsorpčného delenia zmesi organických látok podľa tohoto vynálezu umožňuje, v prípade poruchy niektorého z adsorbérov, vyradiť tento z činnosti bez prerušenia práce v ostatných adsorbéroch.

Pre ilustráciu sa uvádza príklad, ktorý však neobmedzuje vynález.

Príklad

Zo zmesi C_8 -aromatických uhľovodíkov, obsahujúcej 12,6 % hmotnostného etylbenzénu, 21,8 % hmotnostného o-xylénu, 46,2 % hmotnostného m-xylénu a 19,4 % hmotnostného p-xylénu sa v kvapalnej fáze vydeľuje p-xylén na adsorbenta typu syntetického zeolitu dreselnobarnatého faujasitu, označeného KPaY, ktorý obsahuje kationy K a Ba v hmotnostnom pomere 3. Uvedený adsorbent má najväčšiu afinitu k p-xylénu, preto sa p-xylén selektívne adsorbuje z danej suroviny - zmesi C_8 -aromatických uhľovodíkov. Ako desorbent sa použije toluén. Lôžko adsorbenta sa udržiava pri teplote 125 °C a tlaku 0,38 MPa vo všetkých períódach pracovného cyklu.

Podľa prúdovej schémy znázornenej na priloženom obrázku je na saciu stranu čerpadla P-1, P-2, P-3 napojený zásobník suroviny F cez potrubie 1, zásobník desorbenta D cez potrubie 2 a zásobník recyklátu-II Z-4 cez potrubie 3. Ďalej je na saciu stranu čerpadla P-1 napojený zásobník recyklátu-I Z-1 cez potrubie 4. Na saciu stranu čerpadla P-2 je napojený zásobník recyklátu-I Z-2 cez potrubie 5 a na saciu stranu čerpadla P-3 je napojený zásobník recyklátu-I Z-3 cez potrubie 6.

Jednotlivé médiá sa dávkujú zo zásobníkov do každého adsorbéra v poradí: surovina, recyklát-I, recyklát-II, desorbent.

Výtlačné strany čerpadiel P-1, P-2, P-3 sú spojené s príslušnými adsorbérmi A-1, A-2, A-3 cez predohrievače E-1, E-2, E-3, kde sa vyhrejú dávkovaně médiá na pracovnú teplotu.

Adsorpčné delenie p-xylénu sa robí v troch valcovitých adsorbéroch A-1, A-2, A-3 naplnených syntetickým zeolitom uvedeného typu, guľôčkového tvaru, s veľkosťou častíc 0,5 až 1,2 mm a s ekvivalentným priemerom 0,82 mm.

Na výstupe z adsorbéra sa periodicky odoberajú jednotlivé médiá v poradí: rafinát, recyklát-I, desorbát, recyklát-II.

Rafináty zo všetkých adsorbérov sa periodicky odvádzajú spoločným potrubím 7 do zásobníka rafinátu Z-5. Podobne sa odvádzajú desorbáty zo všetkých adsorbérov spoločným potrubím 8 do zásobníka desorbátu Z-6.

Recyklát-I z adsorbéra A-1 sa odvádzá samostatným potrubím 10 do zásobníka Z-1. Recyklát-I sa z adsorbéra A-2 odvádzá samostatným potrubím 11 do zásobníka Z-2. Recyklát-I sa z adsorbéra A-3 odvádzá samostatným potrubím 12 do zásobníka Z-3.

Recykláty-II sa zo všetkých adsorbérov odvádzajú spoločným potrubím 9 do zásobníka recyklátu-II Z-4.

Rafinát sa zo zásobníka Z-5 vedie do rafinátovej destilačnej kolóny K-1 a desorbát zo zásobníka Z-6 do produktovej destilačnej kolóny K-2. Z hlavy kolón K-1 a K-2 sa odťahuje desorbent cez spoločné potrubie 13 do zásobníka desorbenta D. Z dna rafinátovej kolóny K-1 sa odťahuje zmes C_8 -aromatických uhľovodíkov ochudobnená o p-xylén a z dna produktovej kolóny sa odťahuje vysokokoncentrovaný p-xylén o čistote minimálne 99,4 % hmotnostného.

Každý z adsorbérov A-1, A-2, A-3 je naplnený rovnakým množstvom adsorbenta o hmotnosti 96 kg, teda spolu 288 kg. Pri zvolenej dobe pracovného cyklu 60 minút, sú hmotnostné množstvá vstupujúce v jednotlivých periódach do jednotlivých adsorbérov a vystupujúce v jednotlivých periódach z jednotlivých adsorbérov nasledujúce:

		A d s o r b é r		
Vstup		A-1	A-2	A-3
surovina	kg/cyklus	9,7	9,7	9,7
recyklát-I	"	23,0	25,0	22,0
recyklát-II	"	5,5	5,8	5,4
desorbent	"	70,0	70,0	70,0

		A d s o r b é r		
Výstup		A-1	A-2	A-3
rafinát,	kg/cyklus	27,0	27,2	26,8
recyklát-I	"	23,0	25,0	22,0
desorbát	"	52,7	52,4	52,9
recyklát-II	"	5,5	5,8	5,4

Po oddestilovaní desorbentu z rafinátov sa získa zmes C_9 -aromátov ochudobnená o p-xylén, obsahujúca 1,2 % hmotnostného p-xylénu a po oddestilovaní desorbentu z desorbátu sa získa produkt, p-xylén, o čistote 99,6 % hmotnostného v množstve 5,4 kg/h.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob adsorpčného delenia zmesi organických látok vyznačujúci sa tým, že sa adsorbent umiestnený v jednom alebo vo viacerých adsorbéroch privedie periodicky do kontaktu postupne so zmesou organických látok, s recyklátmi a s desorbentom alebo desorbentami, a že sa na výstupe z jednotlivých adsorbérov odoberá periodicky rafinát, desorbát a recykláty, pričom sa rafinát zhromažďuje v spoločnom zásobníku pre rafinát, desorbát sa zhromažďuje v spoločnom zásobníku pre desorbát, recyklát-I odoberaný od ukončenia odberu rafinátu po začiatok odberu desorbátu sa z jednotlivých adsorbérov zhromažďuje v jednotlivých zásobníkoch, z ktorých vždy jeden patrí jednému adsorbéru a z neho sa recyklát-I vracia späť do toho adsorbéra, z ktorého bol odobraný a recyklát-II odobraný od skončenia odberu desorbátu po začiatok odberu rafinátu sa z každého adsorbéra zhromažďuje buď v samostatnom zásobníku, z ktorého sa čerpá späť do toho adsorbéra, z ktorého bol odobraný, alebo sa zo všetkých adsorbérov zhromažďuje v spoločnom zásobníku tohoto recyklátu-II.
2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa recyklát-II nezachytáva, ale sa jeho jedna časť odťahuje s rafinátom a druhá s desorbátom.

I výkres

