

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București



(11) Nr. brevet: **111159 B1**
(51) Int.Cl.⁶ B 01 D 53/02

(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 95-00695

(22) Data de depozit: 11.04.95

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.07.96 BOPI nr. 7/96

(45) Data eliberării și eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 74162, 82839, '81194

(71) Solicitant: S.C. PETROTEL S.A., Ploiești, RO

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Niță Dorina, Cursaru Florica, Damian Mirela, Russu Radu, Iavolschi Eugen, RO

Mandatar:

(54) Procedeu de purificare a hidrocarburilor de oxisulfură de carbon

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un nou procedeu de purificare a hidrocarburilor inferioare (etan, propan, butan, etenă, propenă, butenă), prin îndepărtarea compușilor cu sulf, în special, oxisulfura de carbon. Procedeu de purificare este un proces mixt de adsorbție catalizată pe un zeolit de tip MFI, faujasit sau mordenit, precum și orice altă structură zeolitică, stabilă în mediu acid, care, după decationizare parțială, se dozează cu ioni de potasiu peste capacitatea de schimb ionic, astfel

încât în prezența urmelor de apă din flux oxisulfura de carbon se descompune, produsele de hidroliză se adsorb reversibil pe zeolit, efluentul (fluxul de hidrocarburi) fiind practic liber de compuși cu sulf (sub limita de decelare analitică). După saturare (cu circa 5% g S) adsorbentul - catalizator se regenerează termic și se reutilizează în proces, prin cicluri alternative adsorbție - desorbție.

Revendicări: 1

RO 111159 B1



Invenția se referă la un procedeu de purificare a hidrocarburilor de oxisulfură de carbon.

Hidrocarburile inferioare (etan, propan, butan, etenă, propenă, butenă) se purifică de compușii cu sulf, în special de oxisulfura de carbon.

Sunt cunoscute câteva procedee de purificare a hidrocarburilor de compușii cu sulf. Astfel, gazul natural din zona Lacq - Franța, utilizat ca materie primă pentru alte procese cu valorificare ridicată, are un conținut ridicat de oxisulfură de carbon. Pentru îndepărtarea acestora din fluxul impurificat, se practică o spălare cu o soluție de 5° Bé hidroxid de sodiu. Operația se realizează în două etape: transferul oxisulfurii de carbon din faza gazoasă (hidrocarbura) în faza lichidă (soluția apoasă), operație realizată printr-o agitare puternică, apoi conversia oxisulfurii de carbon în mediu alcalin.

Procesul se realizează la o temperatură sub 40°C, cu o reținere practică totală a oxisulfurii de carbon. Dezavantajele acestui procedeu provin de la corozionile datorate soluției apoase de hidroxid de sodiu, controlului permanent al concentrației hidroxidului de sodiu în mediul de conversie, precum și de la existența produselor de reacție secundare diverse.

Un alt procedeu de îndepărtare a compușilor cu sulf utilizează spălarea fluxului impurificat cu soluții de amine. Procedul este regenerativ, dar nu se poate utiliza decât pentru concentrații mari de compuși cu sulf, care să justifice cuplarea cu o instalație de conversie a acestor compuși în sulf elementar.

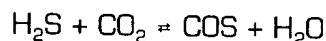
Prin trecerea unui gaz, ce conține pe lângă oxisulfură de carbon și apă, peste un catalizator de tip alumină sau bauxită, se realizează un echilibru între reactanți și produsele de reacție (bioxid de carbon și hidrogen sulfurat). Procedul nu face decât să convertească un compus cu sulf în altul, purificarea nefiind eficientă.

Procedele menționate mai sus introduc în fluxul de purificat un nou impurificator, apa, astfel încât după desul-

furare apare necesară o nouă etapă: uscarea înaintată pe site moleculare. Pe lângă procedeele de adsorbție, se cunosc procedeele de adsorbție pe zeoliți ZSM-5 sau CaA. Se cunoaște purificarea unui flux de heliu impurificat cu COS pe zeoliții menționați, cu urmărirea capacității de adsorbție dinamică, în timpul unor cicluri alternative adsorbție-desorbție și a gradului de reținere a oxisulfurii de carbon. Dintre zeoliții specificați, influența numărului de cicluri adsorbție-desorbție asupra capacității de adsorbție dinamică este puternică pentru CaA. Utilizarea hidroxidului de potasiu solid, în prezența sau absența metanolului, pentru purificare a propanului ce conține oxisulfura de carbon, are dezavantajul apartenței ca produs secundar a unui amestec de sulfuri și esteri, ce nu și-a găsit utilizare.

Adsorbția fizică a oxisulfurii de carbon, în prezența unor alți compuși cu sulf, apă, bioxid de carbon este lentă până la concentrația de echilibru, întrucât este un compus foarte puțin polar, în comparație cu ceilalți specificați.

De asemenea, specifică pentru acest compus este reacția de hidroliză, reacție de echilibru la care, în prezența unui adsorbent, hidrogenul sulfurat și bioxidul de carbon pot conduce la formarea unei alte cantități de oxisulfură de carbon.



Deoarece apa formată se poate reține pe adsorbantul prezent în sistem, echilibrul se poate deplasa spre formare de oxisulfură de carbon, produs greu de îndepărtat din fluxul de purificat. De aceea, echilibrul de reacție, favorabil purificării avansate prin adsorbție trebuie deplasat către stânga, produsele de reacție (hidrogenul sulfurat și bioxidul de carbon) fiind mult mai ușor de reținut pe un adsorbant.

Procedul de purificare prezentat îndepărtează oxisulfura de carbon, precum și alți compuși cu sulf, printr-un proces mixt de adsorbție-cataliză, ce utilizează un zeolit de tip MFI, faujasit, mordenit sau altă structură zeolitică

stabilă în mediu acid, care după decationizarea parțială este dopată cu ioni de potasiu, peste capacitatea de schimb ionic, astfel încât aceștia, în prezența apei, promovează reacția de hidroliză a oxisulfurii de carbon. Produsele de reacție se adsorb reversibil pe zeolit, efluentul fiind practic liber de compuși cu sulf (hidrogen sulfurat, oxisulfură de carbon, mercaptani), iar adsorbantul fiind regenerabil și reutilizabil în aceleași condiții.

Fluxul de hidrocarburi ce conține impurități (H_2O , CO_2 , H_2S , RSH) se trece la temperatura ambinată peste un strat fin de adsorbant-catalizator care, în același timp, hidrolizează oxisulfura de carbon la H_2S și CO_2 și adsoarbe reversibil aceste produse de reacție.

Durata etapei de reacție-adsorbție se stabilește pe baza capacității de adsorbție la străpungere pentru compuși cu sulf.

Adsorbantul se regenerează prin ridicarea temperaturii în strat și utilizarea unui desorbent, care are rolul de transportor al produselor desorbite, se utilizează ca desorbent o parte din fluxul de hidrocarburi purificate. La purificarea fluxurilor LPG se reduce presiunea astfel încât în etapa de desorbție se combină efectul ridicării temperaturii cu cel al scăderii presiunii și cel de transport al desorbentului.

După regenerare-desorbție, se reia etapa de adsorbție-reacție a compușilor cu sulf.

Invenția de față prezintă următoarele avantaje:

- utilizarea adsorbantului - catalizator solid diminuează corозиunile din instalație, față de procedeele clasice de adsorbție în soluții apoase;

- capacitatea de adsorbție a zeolitiului pentru produsele de reacție se menține în timp, asigurând un grad ridicat de reținere a compușilor cu sulf (oxisulfurii de carbon) sub 1 ppm;

- suportul solid își conservă proprietățile de adsorbție cataliză pe durata a multor cicluri adsorbție-cataliză-regenerare, astfel încât purificarea de oxisulfură de carbon se face la același nivel,

chiar după parcurgerea a numeroase cicluri fără modificarea parametrilor de lucru (de exemplu, viteza volumară);

- utilizarea pentru desorbția produselor de reacție adsorbite a unei cote din produsul purificat, înlătură posibilitatea introducerii în sistem a altor impurificatori, care ar impune prevederea unui sistem de purificare suplimentară;

- regenerarea termică a adsorbantului la $200^\circ C$ combină efectul de desorbție prin creșterea temperaturii cu cel de deplasare a produselor desorbite de către produsul finit, utilizat ca desorbent de presiune scăzută;

- prin utilizarea a două adsorbere, încărcate cu adsorbentul catalizator specific, ce lucrează alternativ adsorbția-desorbția (regenerare), se realizează continuitatea procesului, fără perturbarea funcționării instalațiilor din fluxul tehnologic;

- produsul de purificare a hidrocarburilor de oxisulfură de carbon prin conversie și adsorbție este simplu și se încadrează în fluxul de pregătire-utilizare fără alternarea parametrilor (presiune, temperatură, compoziție, etc.).

Procedeul de purificare se poate aplica în special pentru materiile prime pentru polimerizare, etilenă și propilenă, al căror conținut de compuși cu sulf influențează asupra catalizatorilor utilizați în proces.

În continuare, se prezintă două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Adsorbantul - catalizator pentru conversia oxisulfurii de carbon și reținerea produselor de reacție se prepară dintr-un zeolit de tip mordenit, cu raportul $SiO_2/Al_2O_3 \sim 10$ și un conținut de ioni de sodiu de circa 1,73%, sintetizat fără agent de dirijare a cristalizării, prin cristalizare hidrotermală la presiune autogenă. După procesele obișnuite de filtrare, spălare, uscare, cristalele de zeolit se decationizează parțial prin contactare cu o soluție de azotat de amoniu 5 ... 20%, de preferință 8 ... 15%, timp de 0,5 ... 3 h, de preferință 0,5 ... 1 h. Prin aceasta, conținutul de ioni de sodiu scade la 0,1 ... 0,6% g, de preferință 0,2 ... 0,4 % g.

Praful de zeolit se granulează prin amestecare cu 20 ... 80%, de preferință 30 ... 50% alumină (pseudoboheit) se extrudează, se usucă și se calcinează.

Zeolitul parțial decationizat se impregnează cu ioni de potasiu prin agitare lentă, într-o soluție de clorură (hidroxid) de potasiu 5 ... 25%, de preferință 10 ... 12%, timp de 0,5 ... 3 h, de preferință 0,5 ... 1 h. Prin evaporarea soluției, în zeolitul de tip mordenit rămând 4 ... 21 %, de preferință 9 ... 12% ioni de potasiu.

Îndepărtarea oxisulfurii de carbon se efectuează prin trecerea unui flux de propilenă pentru polimerizare la presiunea de 10 ... 25 barri, de preferință 12 ... 18 barri, temperatura ambiantă (15 ... 30°C), viteza liniară 0,05 ... 0,3 m/s, de preferință 0,1 ... 0,2 m/s peste un strat de zeolit dopat cu potasiu, la o viteză volumetrică 10 ... 1000 h⁻¹.

După parcurgerea stratului de zeolit, concentrația oxisulfurii de carbon scade de la 10 ... 50 ppm la 1 ... 3 ppm. Capacitatea de adsorbție dinamică a mordenitului este 2 ... 2,8 g/100 g mordenit. Când mordenitul se încarcă sub aceste valori 2 ... 2,5 g/100 g mordenit, se regenerează prin încălzire la 200 ... 350°C, de preferință 225 ... 300°C cu un flux de azot uscat (P = 2 ... 3 at) la o viteză liniară 0,1 ... 0,5 m/s, de preferință 1 ... 3 h. După efectuarea a 10 cicluri alternative adsorbție-desorbție, mordenitul își menține capacitatea de adsorbție și rezistența mecanică.

Exemplul 2. O sită moleculară de tip A, X sau Y, de preferință Y, se decationizează parțial prin schimb ionic cu o soluție de clorură de amoniu, astfel încât conținutul de ioni de sodiu să se reducă la 20 ... 60%, de preferință 30 ... 45% din valoarea inițială.

Pulberea se dopează cu ioni de potasiu în exces, astfel încât, față de conținutul inițial de ioni de sodiu, excesul să fie 20 ... 60%, de preferință 30 ...

40%.

Sita moleculară dopată se granulează cu 15 ... 40%, de preferință 15 ... 25% bentonită, se extrudează, se usucă și se calcinează.

Un flux de propan cu 15... 50 ppm oxisulfură de carbon se trece peste un strat de adsorbant la presiunea 5 ... 20 barri, de preferință 8 ... 10 barri, la o viteză liniară 0,1 ... 0,5 m/s, de preferință 0,1 ... 0,2 m/s până la punctul de rupere. Capacitatea de adsorbție dinamică a sitelor moleculare, dopate cu potasiu și utilizate în condițiile prezentate, a fost: 2,7% g S pentru sita moleculară Y, 2,2% g S pentru sita moleculară X și 1,8% g S pentru sita moleculară A.

După executarea a 10 ... 15 cicluri alternative adsorbție-desorbție (regenerare) termică, sitele moleculare și-au păstrat caracteristicile de adsorbție și mecanice.

Procedeul de purificare prezentat se poate aplica pentru condiționarea materiilor prime pentru polimerizare în orice combinat petrochimic.

Revendicare

Procedeu de purificare a hidrocarburilor de oxisulfură de carbon este un proces de adsorbție-reacție și regenerare termică, **caracterizat prin aceea că**, un efluent ce conține 10 ... 50 ppm compuși cu sulf (COS, H₂S, RSH) se trece cu viteza 0,1 ... 0,5 m/s peste un strat fix de adsorbant-catalizator de tip MFI, faujasit, mordenit sau altă structură zeolitică stabilizată pentru mediu acid prin decationizare parțială și dopare cu ioni de potasiu peste capacitatea de schimb ionic, astfel încât prezența acestora să favorizeze reacția de hidroliză a oxisulfurii de carbon la H₂S și CO₂, urmată de adsorbția reversibilă pe zeolit a produselor de reacție la temperatura ambiantă și presiune 12... 18 at până la atingerea capacității de adsorbție la străpungere (2 ... 2,5 g/100 g zeolit),

îndepărtarea adsorbantului în etapa de regenerare fiind realizată prin combinarea efectului ridicării temperaturii până la 225 ... 300°C, cu cel al scăderii presiunii până la 2 ... 3 at și cel al desorbentului constituit din o parte a produsului finit ce se alimentează la o viteză

de 0,1 ... 0,2 m/s, timp de 1 ... 3 h, cu temperatura de 225 ... 300°C și un conținut de compuși cu sulf sub 3 ppm, după regenerare, adsorbantul fiind reutilizat pentru o nouă etapă de adsorbție-reacție.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Novac Maria**

Examinator: **fiz. Coliu Elena**