

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

71752

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 12i,33/28

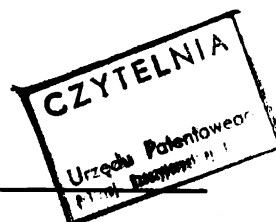
Zgłoszono: 24.06.1970 (P. 141 529)

Pierwszeństwo: 25.06.1969 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP C01b 33/28

Zgłoszenie ogłoszono: 30.11.1972

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1974



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”, Leuna
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób reaktywacji sit molekularnych z zeolitów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób reaktywacji sit molekularnych z zeolitów, a w szczególności sposób zwiększenia stabilności tych sit w procesie reaktywacji.

W przemyśle chemicznym stosuje się sita molekularne z zeolitów jako selektywne adsorbenty do otrzymywania określonych grup węglowodorów z mieszanin zawierających węglowodory. Oddzielanie tych określonych grup węglowodorów następuje na zasadzie stereoselektywnej adsorpcji pewnych typów węglowodorów na sicie molekularnym z zeolitów np. w przypadku oddzielania węglowodorów o prostym łańcuchu z mieszanin zawierających węglowodory rozgałęzione i/albo cykliczne, lub w przypadku adsorpcji izolującej w pierwszej linii węglowodory polarne albo dające się polaryzować, np. w procesie oddzielania węglowodorów aromatycznych i/albo olefinowych z mieszanin z węglowodorami parafinowymi o prostym łańcuchu i/albo rozgałęzionymi i/albo cyklicznymi. Tego rodzaju sposoby rozdzielania stosuje się na ogół w fazie ciekłej albo gazowej w temperaturze do 400°C i pod ciśnieniem 1—50 at. Obejmują one kolejne fazy adsorpcji i desorpcji z podłączoną pośrednio fazą płuczącą albo bez niej.

Typową cechą wszystkich znanych dotychczas sposobów jest jednak to, że zdolność adsorpcyjna sit molekularnych z zeolitów zmniejsza się w czasie jednego okresu produkcyjnego. Dezaktywacja ta spowodowana jest do akumulacji polarnych zwią-

2

ków, np. związków azotowych, tlenowych albo związków siarki, na sicie molekularnym i/albo do powstawania produktów koksopodobnych w pustych przestrzeniach i porach sita. Z tego powodu sita molekularne z zeolitów muszą być od czasu do czasu poddawane reaktywacji.

Reaktywację prowadzi się w znany sposób przez kontrolowane wypalanie osadów znajdujących się w i/albo na sicie molekularnym z zeolitów. W procesie tym najpierw usuwa się z sita molekularnego dające się jeszcze desorbować węglowodory przez przedmuchiwanie go suchym azotem albo CO₂ lub mieszaniną tych gazów. W trakcie tej obróbki temperatura utrzymywana jest w granicach 260—540°C. Proces ten można prowadzić również w próżni, w temperaturze 260—540°C.

Po usunięciu węglowodorów w wyżej podanych warunkach przez sito molekularne przepuszcza się następnie w celu wypalenia osadów gazem obojętnym, zawierającym tlen w ilości maksimum 1% molowy. Zawartość tlenu dobiera się przy tym tak, aby w odlotowym gazie poregeneracyjnym znajdowało się mniej niż 2% molowych wody i mniej niż 0,7% molowych dwutlenku siarki, a temperatura tego gazu nie przekraczała 620°C. Ten znany stan techniki podano w opisach patentowych St. Zjed. Am. nr 3 069 362, 3 375 204; Sokołow, Torochesnikow i Kolcew, Sita molekularne i ich zastosowanie, Moskwa 1964.

Opisany sposób regeneracji sit molekularnych z

zeolitów ma jednak tę wadę, że pomimo ograniczenia zawartości wody, zawartości dwutlenku siarki i temperatury zdolność adsorpcyjna sit molekularnych z zeolitów zmniejsza się nieodwracalnie ze wzrostem ilości wykonanych zabiegów reaktywacyjnych. Zjawisko to spowodowane jest zmianami w strukturze krystalicznej zeolitów, wywołanymi działaniem nawet niewielkich ilości wody i dwutlenku siarki w podwyższonej temperaturze.

Znana jest także wstępna obróbka sit molekularnych z zeolitów bezpośrednio przed reaktywacją utleniającą polegającą na długim okresie desorpcji, w celu zdesorbowania części substancji nie dających się usunąć podczas normalnej desorpcji. Ta obróbka wstępna wykonywana jest praktycznie w takich samych warunkach jak normalna desorpcja, z tą tylko różnicą, że trwa dwu- do dwudziestokrotnie dłużej niż normalna desorpcja. Rolę desorbentów spełniają w tym sposobie węglowodory wykazujące taką samą konfigurację jak oddzielane węglowodory (belgijski opis patentowy nr 624 934).

Sposób ten zmniejsza wprawdzie ilość pozostałych węglowodorów zaadsorbowanych na sicie molekularnym, a tym samym skraca czas reaktywacji, nie umożliwia jednak usunięcia związków polarnych, a zwłaszcza związków siarki i koksopodobnych osadów polimerycznych. Podczas następującej reaktywacji utleniającej powstaje więc mimo to woda i dwutlenek siarki tak, że krystaliczna struktura sit molekularnych z zeolitów ulega nieodwracalnemu rozpadowi i zmniejsza się znacznie ich zdolność adsorpcyjna.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie nieodwracalnego niszczenia zeolitycznych sit molekularnych podczas reaktywacji. Zadaniem wynalazku jest zwiększenie stabilności sit molekularnych z zeolitów podczas reaktywacji.

W sposobie według wynalazku sita molekularne z zeolitów przed obróbką gazami zawierającymi tlen, traktuje się wodorem lub gazami zawierającymi wodór. Stwierdzono nieoczekiwanie, że przez traktowanie sit molekularnych wodorem następuje nie tylko redukcja praktycznie wszystkich znajdujących się na sicie molekularnym związków siarki i azotu do H_2S lub NH_3 , lecz również zawartość wodoru w osadzonych produktach koksopodobnych znacznie się obniża. Oznacza to, że w następnym etapie obróbki sit molekularnych przez traktowanie ich gazami zawierającymi tlen nie tworzy się już dwutlenek siarki i/ albo gazy nitrozwowe, a woda tworzy się tylko w bardzo nieznacznej ilości.

W sposobie według wynalazku struktura zeolitu praktycznie nie ulega zmianie i sita molekularne z zeolitów można poddawać wielokrotnie reaktywacji utleniającej.

Sposobem według wynalazku sita molekularne z zeolitów poddaje się obróbce wodorem lub gazami zawierającymi wodór w temperaturze 200—700°C, korzystnie 350—600°C przy średniej liniowej prędkości przepływu wodoru wynoszącej co najmniej 10 cm/sek. Przez średnią liniową prędkość przepływu rozumie się przy tym przeciętną

prędkość, z jaką gaz przepływa przez sito molekularne.

Sposobem według wynalazku osiąga się szczególnie korzystne efekty, jeżeli wodór lub gazy zawierające wodór przepuszcza się przez sita molekularne z zeolitów przy ciśnieniu cząstkowym wodoru wynoszącym co najmniej 1 at, przy czym proces ten można prowadzić bezpośrednio po fazie desorpcji. Przez fazę desorpcji rozumie się przy tym fazę cyklicznego procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego, która następuje bezpośrednio po adsorpcji oddzielanych węglowodorów albo po pośrednim cyklu płukania.

Sposób według wynalazku objaśniają następujące przykłady:

Przykład I. Próbkę używanego sita molekularnego typu „Zeosorb 5A”, zawierającego 5,1%-wagowych węgla, 1,6%-wagowych wodoru i 0,4%-wagowe siarki, po 100 g każda, poddaje się obróbce w aparaturze laboratoryjnej o średnicy 35 mm w następujących warunkach:

temperatura 450°C
rodzaj obróbki próżnia (5 tor), N_2 , CO_2 , H_2 , n-pentan

efektywna liniowa prędkość przepływu gazu przez sito molekularne 15 cm/sek.

Każdorazowo po upływie czterech godzin określą się zawartość węgla, wodoru i siarki w sicie molekularnym. Uzyskuje się następujące wyniki:

Sposób obróbki	Sito molekularne zawiera w % wagowych			
	C	H	S	STOSUNEK C:H
próżnia (5 tor)	2,5	1,0	0,4	2,5
N_2 (1 at)	2,3	1,4	0,4	1,6
CO_2 (1 at)	2,3	0,8	0,4	2,9
n-pentan (1 at)	2,2	1,0	0,4	2,2
H_2 (0,5 at)	1,9	0,4	0,1	4,8
H_2 (1 at)	1,9	0,4	nie wykrywalna	4,8

Z przytoczonych wartości pomiarowych wynika, że przy zastosowaniu sposobu według wynalazku zawartość siarki w sicie molekularnym maleje do analitycznej granicy wykrywalności i jednocześnie następuje znaczne podwyższenie stosunku C:H w osadach znajdujących się na sicie molekularnym.

Przykład II. W aparaturze wymienionej w przykładzie I poddaje się obróbce używane sito molekularne typu „Linde 13 X” o następujących parametrach:

zdolność adsorpcyjna dla benzenu w temperaturze 20°C, pod ciśnieniem 40 tor (%-wagowe) 23,2

zawartość węgla (%-wagowe) 4,5

zawartość wodoru (%-wagowe) 1,8

zawartość siarki (%-wagowe) 1,0

zawartość azotu (%-wagowe) 0,3

Powyższe sito molekularne traktuje się w ciągu sześciu godzin mieszaniną składającą się z 72,3%-

5

-objętościowych H_2 i 27,7%-objętościowych N_2 pod ciśnieniem 10 at, w różnych temperaturach i różnych efektywnych liniowych prędkościach przepływu.

Następnie reaktywuje się je utleniająco w temperaturze 510°C najpierw mieszaniną składającą się z 0,6%-objętościowych O_2 i 99,4%-objętościowych N_2 , później powietrzem. Bezpośrednio potem określa się statyczną zdolność adsorpcyjną w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 40 tor. Uzyskuje się następujące wyniki:

Sito molekularne zawiera:	150°C 18cm/s	300°C 5 cm/s	510°C 20cm/s	750°C 40cm/s
C (%-wagowe)	2,5	2,3	2,0	1,9
H (%-wagowe)	0,7	0,5	0,4	0,3
S (%-wagowe)	0,6	0,2	nie wykrywalna	nie wykrywalna
N (%-wagowe)	0,3	0,1	„	„
stosunek C : H	3,6	4,6	5,0	6,3
zdolność adsorpcyjna dla benzenu, $t = 20^\circ C$ i $p = 40$ tor, po reaktywacji utleniającej (%-wagowe)	20,9	22,8	23,1	18,3

6

Sita molekularne typu „Zeosorb 5 AM” poddaje się kilkakrotnie reaktywacji utleniającej, każdorazowo po upływie około 3000 godzin eksploatacji. W tym celu przepuszcza się bezpośrednio po fazie desorpcyjnej azot albo wodór przez sita molekularne w następujących warunkach:

temperatura 520°C
ciśnienie 4 at
efektywna liniowa prędkość przepływu 23,5 cm/sek

Po ośmiu godzinach obniża się temperaturę do 335°C i dodaje się do azotu 0,8%-objętościowych tlenu.

W przypadku zastosowania wodoru zastępuje się go uprzednio przez N_2 . W aparacie adsorpcyjnym powstaje strefa wypalania, której maksymalna temperatura wynosi 485°C, wędrująca w ciągu 5 godzin przez warstwę sita molekularnego. Następnie doprowadza się do aparatu adsorpcyjnego powietrze i podwyższa temperaturę do 520°C. Mierzy się ilości dwutlenku siarki i wody powstające w procesie wypalania. Ponadto mierzy się przed i po każdej reaktywacji utleniającej pojemność przebiccia sita molekularnego dla n-heksadekanu w temperaturze 380°C, przy ciśnieniu cząstkowym 0,3 at i prędkości przepływu 18,4 cm/s.

Pojemność przebiccia sita molekularnego wyraża ilość n-heksadekanu (%-wagowe w odniesieniu do sita molekularnego), którą adsorbuje sito molekularne aż do chwili pojawienia się n-heksadekanu na końcu warstwy sita molekularnego. Otrzymuje się następujące wyniki:

	Azot			Wodór		
	1. reaktywacja	4. reaktywacja	7. reaktywacja	1. reaktywacja	5. reaktywacja	10. reaktywacja
Pojemność przebiccia dla n-heksadekanu (%-wagowe) przed reaktywacją	3,1	2,8	0,8	3,0	3,2	3,2
po reaktywacji	5,8	4,0	1,5	6,1	6,0	6,0
Ilość SO_2 powstającego podczas reaktywacji utleniającej (g)	68,0	53,2	30,1	0,5	0,5	0,5
Ilość H_2O powstającej podczas reaktywacji utleniającej (g)	1804	1760	1784	574	592	563

Z przytoczonego przykładu wynika, że przy zastosowaniu sposobu według wynalazku możliwe jest praktycznie całkowite usunięcie związków siarki i azotu przy jednoczesnym podwyższeniu stosunku C:H. Następnie przez traktowanie obrabianego tym sposobem sita molekularnego gazami zawierającymi tlen odnawia się całkowicie zdolność adsorpcyjną sita molekularnego z zeolitów.

Przykład III. W aparaturze doświadczalnej na skalę półtechniczną (objętość aparatu adsorpcyjnego = 30 l) otrzymuje się z frakcji o zakresie temperatur wrzenia 240—320°C, z romaszkinińskiej ropy naftowej n-parafiny za pomocą sit molekularnych typu „Zeosorb 5 AM” (pasma o średnicy 3 mm).

W przypadku zastosowania sposobu według wynalazku powstają podczas reaktywacji utleniającej sita molekularnego tylko nieznaczne ilości wody i praktycznie w ogóle nie powstaje dwutlenek siarki. Zdolność adsorpcyjna sita molekularnego pozostaje niezmieniona w ciągu wielu cykli reaktywacyjnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób reaktywacji sit molekularnych z zeolitów przez wypalanie osadów nie podlegających desorpcji, **znamienny tym**, że sita molekularne z zeolitów traktuje się wodorem lub gazami zawie-

7

rającymi wodór przed obróbką gazami zawierającymi tlen.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę wodorem lub gazami zawierającymi wodór prowadzi się w temperaturze 200—700°C, korzystnie 360—600°C, i przy średniej liniowej prędkości przepływu wynoszącej co najmniej 10 cm/sek.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**,

8

że obróbkę wodorem lub gazami zawierającymi wodór prowadzi się przy ciśnieniu cząstkowym wodoru wynoszącym co najmniej 1 at.

5

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że obróbkę wodorem lub gazami zawierającymi wodór prowadzi się bezpośrednio po fazie desorpcji.