ROMANIA
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI

BREVET DE INVENŢIE (19) RO (11) 103750

(12) DESCRIEREA INVENŢIEI

(21) Cerere de brevet nr.: 139905
(22) Data înregistrării : 25.05.89
(61) Complementară la invenţia brevet nr. :
(45) Data publicării : 09.12.91

(51) Int. Cl.[4]: C 07 C 7/12; C 07 C 15/067

(86) Cerere internaţională(PCT) nr.: data:
(87) Publicarea cererii internaţionale nr.: data:
(89)

(30) Prioritate :
(32) Data :
(33) Ţara :
(31) Certificat nr.

(71) Solicitant; (73) Titular: U.O.P. Des Plaines, Illinois, S.U.A.
(72) Inventator: Richard William Neuzil, George John Antos, S.U.A.

(54)Procedeu pentru separarea *para*-xilenului dintr-un flux hidrocarbonat

(57)Rezumat

Invenţia se referă la un procedeu pentru separarea *para*-xilenului dintr-un flux hidrocarbonat, care conţine *para*-xilen şi cel puţin un alt izomer al acestuia sau etilbenzen, care, în scopul asigurării unei selectivităţi crescute, se efectuează contactarea fluxului hidrocarbonat cu un aluminosilicat cristalin, ales dintre zeolit de tip X sau zeolit de tip Y sau amestecuri ale acestora conţinînd ioni de Ba sau K în centrii de schimb ionic, în raport molar BaO/K_2O cuprins între 0,6:1 şi 1,2:1, de preferinţă între 0,9:1 şi 1,1:1 după care, adsorbantul care conţine izomerul *para* se aduce în contact cu un desorbant reprezentat de *meta*-difluorbenzen, *orto*-difluorbenzen sau amestecuri ale acestora, ambele faze de adsorbţie-desorbţie decurgînd la temperatura de 20....250°C şi o presiune suficientă pentru a menţine faza lichidă.

(19)RO(11)103750

Invenţia de faţă se referă la un procedeu pentru separarea *para*-xilenului dintr-un flux hidrocarbonat care conţine paraxilen şi cel puţin un alt izomer al acestuia sau etil-benxen, utilizînd un adsorbant zeolitic.

Este binecunoscut faptul că, în domeniul separărilor, se pot utiliza anumiţi aluminosilicaţi cristalini pentru a separa un tip de hidrocarbură de alt tip de hidrocarbură. Separarea parafinelor normale de parafinele cu cetona ramificată, de exemplu, poate fi realizată utilizînd un zeolit de tip A, care are deschiderea porilor de 3 pînă la aproximativ 5 angstromi. Un asemenea procedeu de separare este expus în brevetul S.U.A. nr.2985589 şi nr.3201491. Aceşti adsorbanţi permit separarea bazată pe diferenţele de mărime fizică dintre molecule, permiţînd hidrocarburilor mai mici sau normale să fie trecute în cavităţile din adsorbantul zeolitic, excluzînd totodată moleculele mai mari sau ramificate.

În afară de utilizarea lor în procese pentru separarea tipurilor de hidrocarburi, adsorbanţii conţinînd tipul X sau Y de zeoliţi au fost utilizaţi şi în procese de separare a unor izomeri individuali ai hidrocarburilor. În procesele descrise, de exemplu, în brevetele S.U.A. nr. 3626020, se utilizează adsorbanţi zeolitici speciali pentru a separa izomerul *para* al aromatelor moniciclice dialchil-substituite de alţi izomeri, în particular *para*-xilenul de alţi izomeri ai xilenului. În brevetul S.U.A. nr. 3707550 se menţionează (ca o posibilitate dintr-un grup mare) un zeolit X schimbat cu argint sau argint-potasiu servind la separarea izomerilor aromatici C_8, dar numai după îndepărtarea *orto*-xilenului dintr-o zonă de separare prin mijloace care par să fie o distilare convenţională.

Multe din brevetele de mai sus utilizează benzen, toluen sau *p*-etilbenzen, ca desorbant. S-a recunoscut, în prealabil, că benzenul prezintă dezavantaje cînd este utilizat ca desorbant cu punctul de fierbere mai scăzut, în contact cu adsorbantul

(Brevet S.U.A. nr. 3686342). Toluenul nu este indicat pentru procesul de separare a izomerilor xilenului, la recuperarea desorbantului diextract şi rafinat, din cauză că punctul de fierbere al toluenului este prea apropiat de cele ale izomerilor ce urmează a fi separaţi. De aceea, este de dorit un compus avînd punctul de fierbere chiar scăzut, care îndeplineşte cerinţele de selectivitate impuse desorbanţilor discutaţi aici. Printre altele, brevetele enumerate mai sus, fac referinţe la separarea *para*-xilenului de alţi izomeri ai xilenului cu un zeolit schimbat cu bariu şi potasiu, într-un raport de greutate (Brevet S.U.A. nr.3707550). Conform unui alt procedeu cunoscut, separarea izomerilor aromatici se realizează prin adsorbţie pe zeoliţi de tip X, de exemplu, cu un metal, cum este bariul, calciul, sodiul etc. Fluidele de schimb pot fi benzenul, toluenul, clorbenzenul, 1-fluoralcanul, 1-dihaloalcalul, benzenul substituit cu halogen, toluenul substituit cu halogen, funcţie de amestecul alimentat, de exemplu, benzenul pentru xileni şi/sau etilbenzene, toluen pentru trimetilbenzene sau etiltoluene, clorbenzen pentru amestec de izomeri aromatici halogenaţi.

În brevetul S.U.A. nr.4584424 se expune un procedeu pentru separarea etilbenzenului de xileni prin adsorbţie selectivă pe un zeolit *beta*. Cu toate că *para*-dietilbenzenul este desorbantul preferat pentru această separare, se discută monohalogenbenzenii, în particular, iodobenzenii.

Scopul prezentei invenţii este mărirea selectivităţii în procesul de separare a paraxilenului dintr-un flux hidrocarbonat, care conţine *para*-xilen şi cu puţin un alt izomer al acestuia sau etilbenzen.

Problema pe care o rezolvă invenţia este stabilirea parametrilor optimi de lucru pentru atingerea scopului propus.

Procedeul conform invenţiei înlătură dezavantajele menţionate prin aceea că, în scopul asigurării unei selectivităţi crescute, se efectuează contactarea fluxului hidrocarbonat cu un aluminosilicat cristalin, ales dintre zeolit de tip X sau zeolit de tip Y sau amestecuri ale acestora, conţinînd ioni

de Ba sau K în centrii de schimb ionic, în raport molar BaO/K_2O, cuprins între 0,6:1 şi 1,2:1, de preferinţă între 0,9:1 şi 1,1:1, după care, adsorbantul care conţine izomerul *para* se aduce în contact cu un desorbant reprezentat de *meta*-difluorbenzen sau amestecuri ale acestora, ambele faze de adsorbţie-desorbţie, decurgînd la temperatura de 20....250°C şi o presiune suficientă.

În continuare, se dau exemple de realizare a invenţiei în legătură şi cu fig. 1...6, care reprezintă:

- fig. 1A, reprezentare cromatografică a separării *p*-xilenului dintr-un amestec de izomeri ai xilenului şi etilbenzen cu un zeolit Y schimbat cu Ba şi K şi un desorbant *meta*-difluorbenzen.

- fig. 1B, 1C şi 1D sînt similare figurii 1A, la condiţii diferite de concentraţii ale ionilor în adsorbant. Pentru a simplifica rezultatele şi pentru claritate, în aceste fig. 1A, 1B, 1D şi în fig. 5A, 5B şi 6A au fost omise curbele corespunzătoare *orto* şi *meta*-xilenului. Astfel, rezultatele ar fi similare celor prezentate în fig. 2 şi 3. Rapoartele molare dintre Ba şi K_2O în fig. 1A...1D sînt 0,63, 0,71, 0,98 şi respectiv 5,17.

- fig. 2 este similară fig. 1A, cu excepţia faptului că raportul molar dintre BaO şi K_2O este 1.2. De asemenea, toţi izomerii prezenţi sînt arătaţi.

- fig. 3, este similară fig. 1A, cu excepţia faptului că raportul molar dintre Ba şi K_2O este 1,2, iar desorbantul este fluorobenzenul.

- fig. 4 este similară figurii 1A, cu excepţia faptului că raportul BaO/K_2O este 1,05, iar desorbantul este 30% metadifluorbenzen în n-heptan.

- fig. 5A şi 5B sînt similare fig. 1C şi 1D, respectiv cu excepţia faptului că raportul molar BaO/K_2O este 1,13 pentru fig. 5A şi 5B.

- fig. 6A şi 6B sînt similare fig. 1C şi 1D, respectiv cu excepţia faptului că, raportul molar BaO/K_2O pentru fig. 6A şi 6B este 0,99.

În continuare, se dau exemple de realizare a procedeului conform invenţiei.

Exemplul 1. În acest experiment, s-a efectuat un text de impulsuri, pentru a evacua capacitatea prezentei invenţii de a separa-*para*-xilenul (p.f. 138°C) de alte aromatice (puncte de fierbere între 136 şi 145°C). Adsorbantul utilizat a fost un zeolit Y schimbat cu cationi de bariu şi potasiu, în raportul mai jos indicat. S-a utilizat o mică proporţie de material liant amorf conţinînd argilă. Zeolitul conţine cationi de potasiu sau bariu, practic în toţi centrii de schimb cationic, cantitatea şi raportul fiind date în tabel. Schimbul cationic a fost efectuat trecînd 1,5 soluţie de KCl 1 molară la 50°C, ascendent, printr-un pat de 200 cm^3 din adsorbant cu 500 cm^3/h, urmată de reciclarea unei soluţii 0,2 molare de $BaCl_2$ prin pat, timp de 4 h, cu 1 l/h, iar, în final, o spălare cu apă cu volumul de 1 l, la debitul de 500 cm^3/h. Adsorbantul a fost calcinat la 300°C.

Pentru fiecare test de impuls, coloana a fost menţinută la o temperatură de 150°C şi o presiune de (150 psig) 1136 kPa astfel, încît să se menţină operaţiile în fază lichidă. La coloană s-a ataşat un aparat de analiză cromatografică legat de curentul de ieşire, pentru a determina compoziţia materialului efluent la intervale de timp date. Amestecul alimentat folosit pentru fiecare test a conţinut aprox.5% volum din fiecare din izomerii xilenului şi etilbenzenului, 5% de volum normal care a fost utilizat ca trasor şi 75% de volum material desorbant. Materialul desorbant pentru testele A, B şi C a conţinut de 30% volum *meta*-difluorbenzen (β-DFB), restul fiind parafină *n*-C. Materialul desorbant pentru testul D a fost 100% metadifluorbenzen. Operaţiile efectuate pentru fiecare test au fost următoarele: materialul desorbant a fost introdus, în continuu, la un debit de aproximativ 1,20 cm^3/min. La anumite intervale de timp convenabile, curentul de desorbant a fost operat şi s-a introdus amestecul alimentat timp de 10 min. la debitul de 1 cm^3/min. Apoi, curentul de desorbant a fost readus şi trecut, în continuare, prin coloana de desorbant pînă cînd toate aromativele alimentate

au fost eluate din coloană, controlul făcîndu-se prin cromatografie, pe efluentul care părăsea coloana de adsorbţie.

Rezultatele testelor sînt arătate în tabelul 2 şi curbele cromatografice din fig. 1A, 1B şi 1C, care ilustrează invenţia. Curbele de eluţie a *para*-xilenului sînt clar şi distinct separate de alte curbe, ceea ce este un indiciu al unei separări bune. Fig. 1D este prezentată prin comparaţie şi ilustrează separarea, dar pare nepractică, datorită timpului de separare lung indicînd o descreştere a puterii de desorbţie din raportul molar BaO/K_2O creşte peste domeniul acoperit de prezenta invenţie. Raportul molar BaO/K_2O utilizat în şarja raportată în fig. 1D a fost de 5,17:1. Date relevante calculate din curbe sînt următoarele: $\Delta w(cm_3)$ este diferenţa dintre lărgimile înfăşuratoarelor de pik la *p*-xilen şi la trasorul *n*-C_9 la semi-înălţimile pikurilor şi este o măsură a vitezei de schimb a desorbantului.

$\underline{S_a}/^{90}_{10}$ este volumul de *para*-xilen necesar pentru a schimba concentraţia *para*-xilenului în efluent de la 10% la 90% din concentraţia sa maximă şi este o măsură a vitezei de adsorbţie a *para*-xilenului.

$\underline{S_d}/^{90}_{10}$ este volumul de desorbant necesar pentru a schimba concentraţia *p*-xilenului în efluent de la 90% la 10% din maxim şi este o măsură a vitezei de desorbţie a *p*-xilenului. Volumul necesar pentru schimbarea de la 10 la 90% în S_a va fi denumită în cele ce urmează "pantă de ruptură". Cu cît valoarea lui S_d sau S_a este mai mare, cu atît mai mică este viteza de desorbţie, respectiv de adsorbţie. Dacă panta de desorbţie este mai mare $\underline{S_a}/^{90}_{10}$ decît panta de ruptură $\underline{S_a}/^{90}_{10}$ selectivitatea adsorbantului pentru *p*-xilen faţă de desorbant este mai mică decît unu şi este nefavorabilă pentru proces. Un sistem ideal este unul în care selectivitatea *p*-xilen/desorbant este puţin mai mare decît unu şi în care înfăşurătoarea de la pikul de *p*-xilen are un volum de reţinere mic. Selectivitatea *p*-xilen/desorbant (B) poate fi exprimată şi în raportul S_d/S_a.

Astfel, utilizînd datele din tabelul II, pentru exemplele 1C, 1A şi 1B

$$S=\underline{S_d}/^{90}_{10}cc/\underline{S_a}/^{90}_{10}cc:B_{1C}=\frac{14,5}{10,8}=1,34:S_{1A}=$$

$$=\frac{8,0}{14,6}=0,55$$

Astfel, selectivitatea adsorbantului de la exemplul 1C pentru *p*-xilen este cît se poate de avantajoasă, în timp ce selectivitatea de la 1A şi 1B par a fi nefavorabile. O altă tendinţă observată din datele de la acest exemplu este aceea că, desorbantul devine mai slab (adică volumul de reţinere creşte) cu creşterea raportului oxid de bariu/oxid de potasiu.

Exemplul 2. S-a repetat exemplul 1C cu excepţia că temperatura a fost coborîtă la 125°C. Rezultatele au fost foarte puţin afectate, aşa cum se vede din tabelul 3.

Adsosbantul Ba-K-Y şi desorbantul, 30% s-DFS în n-C_7 au fost ca la exemplul 1C.

Exemplul 3. S-a efectuat un alt test de impulsuri în aceleaşi condiţii şi cu aceleaşi materiale ca la exemplul 1, dar cu deosebirea că raportul molar BaO/K_2O a fost 1,2. Desorbantul a fost 30% *m*-DFB (p.f. 82°C) amestecat cu normal heptan (*n*-C_7). Selectivităţile (B) pentru izomerii de xilen au fost următoarele:

B p/eb = 3,02

B p/m = 3,94 $\quad \underline{S_a}|^{90}_{10}=1,7$ cc $\underline{S_d}|^{90}_{10}=16,7$ cc

B p/o = 3,00

Volumul de reţinere pentru *p*-xilen a fost 22,8, indicînd un timp de desorbţie satisfăcător. Lărgimea pikului N-C_7 la semiînălţime a fost 11,9 cc Δ W (vezi definiţia mai sus) a fost 1,1 cc. Compoziţia adsorbantului a fost

% gr. SiO_2	60,6 :	% gr.Al_2O_3	19,1 : % gr.BaO 13,1
% gr. K_2O	6,7 :	% gr.Na_2O	0,6 : BaO/K_2O (molar) 1,2

Tabelul 1

Exemplul 1	1A	1B	1C	1D
Desorbant		30%		100% m-DFS
Semi-înălţime		m=DFS		
m-C_9 (M.W.)	11,5	9,94	12,3	12,9
Selectivitate (B)				
B p/eb	3,27	3,53	3,32	4,64
B p/m	4,04	4,47	4,13	5,22
B p/o	3,40	3,64	3,56	5,16
p-xil.vol.reţ.cc	16,4	17,0	34,7	78,9
Δ W cc	0,04	1,3	6,9	32,5
$\underline{S_a}/_{10}^{90}$ cc	14,6	10,8	10,8	6,1
$\underline{S_d}/_{10}^{90}$ cc	8,0	9,3	14,5	30
SiO_2	60,6	60,9	60,7	59,0
Al_2O_3	19,6	18,6	18,7	18,0
K_2O	8,8	8,6	6,9	2,2
aO	9,1	10,0	11,0	18,5
Na_2O	0,72	0,53	0,68	0,58
Raport molar SaO/K_2O	0,63	0,71	0,98	5,17

Tabelul 2

S p/e	3,37	n-C_9 H_W cc	12,00
S p/m	4,21	p-xilen, volum reţinere, cc	34,0
S p/o	3,70	raport molar SaO/K_2O	0,98

Rezultatele sînt ilustrate, de asemenea, şi de cromatograma din fig. 2 arătînd că *p*-xilenul poate fi separat de alţi izomeri cînd raportul molar BaO/K_2O este 1,2:1.

Exemplul 4. Testul de impulsuri de la exemplul 3 a fost repetat cu deosebirea că desorbantul utilizat a fost 100% fluorbenzen (p.f. 85°C). Selectivităţile (8) pentru izomerii xilenului au fost: B p/ab = = 2,25 : B p/m = 2,80 : b p/o = 3,50
Volumul de reţinere pentru *para*-xilen a fost de 25,7 cm^3. Lărgimea pikului de *n*-C_7 la semiînălţime a fost 12,3 cc Δ W cc (vezi definiţia de mai sus) a fost 18,3 cc. Raportul molar BaO/K_2O este 1,2:1. Panta de ruptură $\underline{S_a}|_{10}^{90}$ este 7,9 cc. Panta de desorbţie este $\underline{S_d}|_{10}^{90}$ 46,4 cc. Rezultatele testului de impulsuri sînt prezentate în cromatograma din fig.3.

În timp ce selectivităţile obţinute aici sînt aproximativ ca cele obţinute, utilizînd toluen ca desorbant, fluorbenzenul are acelaşi avantaj ca şi ceilalţi derivaţi de fluorbenzen expuşi, anume, un punct de fierbere mai coborît, ceea ce permite recuperarea desorbantului prin distilare.

Exemplul 5. Testul de impulsuri de la exemplul 3 a fost repetat cu deosebirea că desorbantul utilizat a fost 30% m-DFB în n-C_7, iar zeolitul Na-K-Y a avut un raport molar BaO/K_2O de 1,05:1 şi următoarea compoziţie

% gr.SiO_2 60,8 : % gr.Al_2O_3 18,8 : % gr. BaO 11,8
% gr.K_2O 6,9 : % gr.Na_2O 0,63 :

Selectivităţile (B) pentru izomerii xilenului au fost: B e/eb = 2,72 : 2 p/m = 3,85 : B p/o = 3,40

Volumul de reţinere pentru p-xilen a fost de 39,6 cm^3. Lărgirea pikului de n-C_7 la semi-înălţime a fost de 10,1 cc. Δ W (definiţia de mai sus) a fost de 6,71 cc. Rezultatele sînt arătate în cromatograma din fig. 4.

Exemplul 6. S-a raportat testul de impulsuri de la exemplul 3, cu deosebirea că desorbantul a fost 30% *orto*-difluorbenzen în 70% *n*-C_7. Raportul molar BaO/K_2O a fost 1,05. Selectivităţile (B) pentru izomerii xilenului au fost la fel de mari ca şi cele găsite la metafluorbenzen. B p/eb = 2,04 : B p/e = 3,23 : B p/o = 4,45

Volumul de reţinere pentru p-xilen a fost 32,2 cc indicînd un timp de desorbţie moderat. Lărgimea înfăşurătoarei pihkului de *n*-C_7 la semiînălţime a fost de 10,1 cc. Δ W_(vezi definiţia de mai sus) a fost 9,7 cc.

Exemplul 7. S-a repetat testul de impulsuri de la exemplul 3, cu deosebirea că raportul molar BaO/K_2O a fost 1,13 şi că pentru exemplul 7A s-a folosit *m*-DFB de 30% col..., iar exemplul 7B s-a folosit *m*-DFB 100% vol. Fig. 5A şi 5B, cît şi tabelul 3 ilustrează constant că, la un raport BaO/K_2O constant, selectivitatea (B) este favorizată cînd concentraţia *m*-DFB este mărită de la 30% la 100%.

Tabelul 3

	Exemplul 7A	7B
Raportul molar BaO/K_2O	1,13	1,13
Desorbant	30% vol.m-DFB	100%, vol.M-DFB
B p/e	2,50	3,95
B p/m	3,63	4,46
B p/o	3,21	3,82
p-xilen vol.reţinere	47,89 cc	17,97 cc
Δ W	10,84	-0,7 cc
n.C_9 H.W	9,64	11,8 cc
$\underline{S_a}\|_{10}^{90}$	9,32 cc	7,2 cc
$\underline{S_d}\|_{10}^{90}$	14,5 cc	7,2 cc

Exemplul 8. S-a repetat testul de impulsuri de la exemplul 7, cu excepţia că raportul molar BaO/K_2O a fost 0,99:1. Rezultatele sînt ilustrate prin fig. 6A şi 6B şi în tabelul 5 de mai jos. Metaxilenul conţinut în amestecul alimentat a fost recuperat înainte de îndepărtarea fracţiunii de etilbenzen în fig. 6A, dar *m*-xilenul nu poate fi separat de etilbenzen şi/sau c-xilen în fig. 6B şi au fost recuperate împreună. De remarcat că, comparînd rezultatele din fig. 6A cu cele din fig. 5A de la exemplul 7 şi de la 5A cu 5B, se observă cum raportul BaO/K_2O mărit duce la descreşterea puterii de desorbţie a lui M-DFA aşa cum se manifestă în volumul de reţinere a *p*-xilenului (vol. reţinere). De exemplu, volumul de reţinere este de 37,17 cc la un raport de 0,99 (exemplul 8A şi fig. 6A) şi de 47,89 cc pentru raportul 1,13 (exemplul 7 şi fig. 5A), ambele la 30% *m*-DFB. În mod similar, pentru un volum de reţinere de 11,44 cc şi un raport 0,99 la 100% *m*-DFB, volumul de reţinere creşte la 17,97 cc la raportul molar 1,13. În afară de aceasta, selectivitatea adsorbantului (B) pentru *p*-xilen faţă de desorbant este mai mare decît unu şi, astfel, este favorabilă:

$$B = \underline{S_d}\|_{10}^{90} \text{ cc} / \underline{S_a}\|_{10}^{90} \text{ cc} = 10,1/8,6 = 1,17$$

Tabelul 4

Exemplul	8A	8B
Raport molar BaO/K_2O	0,99	0,99
Desorbant	30% vol.M-DFB	100% vol.m-DFB
B p/a	2,86	3,84
B p/m	3,77	4,18
B p/o	3,44	3,94
p-xilen, vol.reţinere	37,17 cc	11,44 cc
Δ W	6,02 cc	-2,39 cc
n-C_9 H.W.	9,91 cc	13,05 cc
$S_a\|_{10}^{90}$	9,05 cc	8,6 cc
$S_d\|_{10}^{90}$	12,3 cc	10,1 cc

Exemplul 9. Într-un test de impulsuri, aşa cum este descris mai sus, a fost utilizat un alt amestec alimentat pentru a determina capacitatea fauiasitului Y schimbat cu bariu-potasiu de a separa *para*-dietilbenzenul (*p*-deb) de un amestec cu *meta*-dietilbenzen (*m*-deb) şi *orto*-dietilbenzen (*o*-deb). Adsorbantul BaK-Y a avut un raport molar BaO/K_2O de 0,99:1. S-a utilizat acelaşi liant cu argilă ca la exemplul 1. Celelalte variabile au fost cam la fel ca la exemplul 1. Desorbantul a fost 30% *m*-difluorbenzen în *n*-heptan. Selectivitatea (B) faţă de desorbant este de 1,09. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 5 următor şi în fig. 7.

Tabelul 5

Raport molar BaO/K_2O	0,99
Desorbant	30% vol.*m*-DFB în n-
B p/m	2,30
B p/o	3,78
p-DEB vol.reţinere	43,27 cc
n-C_9 H.W.	9,72 cc
$S_a\|_{10}^{90}$	11,7 cc
$S_d\|_{10}^{90}$	12,7 cc
	1,09

Conform exemplelor de mai sus, prezenta invenţie, într-o variantă, este un procedeu pentru a separa izomerul *para* al unei hidrocarburi aromatice dialchil-substituite dintr-un amestec conţinînd izomerul *para* aromatic dialchil-substituit şi cel puţin alt izomer al acestei substanţe. Într-o variantă preferată, *para*-xilenul este separat dintr-un amestec conţinînd *para*-xilen şi cel puţin un alt izomer al xilenului sau etilbenzenul. Procedeul constă în a contacta, în condiţii de adsorbţie, amestecul cu un adsorbant conţinînd aluminosilicat cristalin, cum ar fi un zeolit de tip X sau de tip Y, avînd cationi de Ba şi K în centri cationici de schimb în adsorbantul cu structura cristalină, într-un raport molar corespunzînd unui raport dintre oxidul de bariu şi de potasiu de aproximativ 0,6:1, pînă la aproximativ 1,2:1, de preferinţă 0,9-1,1. Amestecul alimentat este apoi îndepărtat din adsorbantul conţinînd izomerul *para* rezultat şi se recuperează un curent concentrat de izomer *para* prin de-

sorbţie în condiţii de desorbţie cu un material desorbant conţinînd o hidrocarbură aromatică monofluoro sau difluoro-substituită sau un amestec al acestora.

Alte variante ale prezentei invenţii oferă detalii privind amestecurile alimentate, scheme tehnologice şi condiţii de lucru, toate acestea fiind expuse în discuţia care urmează.

Definiţiile diverşilor termeni folosiţi în această descriere vor fi utile pentru a clarifica operaţia, obiectele şi avantajele prezentei invenţii.

Un "amestec alimentat" este un amestec conţinînd unul sau mai mulţi componenţi de extract şi unul sau mai mulţi componenţi de rafinat, ce urmează a fi alimentaţi pe un adsorbant din prezentul proces. Termenul "curent de alimentare" indică un curent de amestec alimentat care trece la un adsorbant utilizat în proces.

Un "extract" este un compus simplu sau o clasă de compuşi cum sînt izomerii aromatici, care este adsorbit mai selectiv de adsorbant, în timp ce un "rafinat" este un compus sau tip de compuşi care sînt adsorbiţi mai puţin selectiv în acest proces. Izomerul *para* al xilenului este un extract simplu şi una sau mai multe aromatice diferite, C_8 formează rafinatul. Termenul "curent de rafinat" sau "curent de ieşire de rafinat" se referă la un curent prin care un rafinat este îndepărtat dintr-un adsorbant. Compoziţia curentului de rafinat poate varia de la 100% material desorbant (definiţia se va da mai departe) pînă la 100% componenţi de rafinat. Termenul "curent de extract" sau "curent de extract la ieşire" se referă la un curent prin care un material de extract care a fost desorbit de un material desorbant este îndepărtat din adsorbant. Compoziţia curentului de extract, în mod similar, poate varia de la 100% material desorbant pînă la 100% componenţi de extract. Deşi este posibil să se producă prin procesul din această invenţie un extract de înaltă puritate (definiţia produsului de extract se va da mai departe) sau un produs de rafinat (definiţia dată mai jos) la grade mari de recuperare, se va înţelege că un component de extract nu este niciodată complet adsorbit de adsorbant, nici componentul de rafinat nu este complet neadsorbit de adsorbant. De aceea, mici cantităţi de component de rafinat pot apărea în curentul de extract şi, în mod asemănator, mici cantităţi dintr-un component de extract pot apărea în curentul de rafinat. Curenţii de extract şi de rafinat se mai deosebesc între ei şi prin amestecul alimentat prin raportul concentraţiilor unui component de extract şi un anume component de rafinat, ambii apărînd în respectivul curent. De exemplu, raportul dintre o concentraţie a izomerului *para* adsorbit mai selectiv faţă de concentraţia izomerilor *orto-meta* sau a etilbenzenului mai puţin selectiv adsorbiţi va fi cel mai ridicat în curentul de extract, urmat de raportul în amestecul alimentat şi va fi cel mai mic în curentul de rafinat. În mod similar, raportul dintre izomerii *meta* sau *orto* sau etilbenzenul mai puţin selectiv adsorbiţi faţă de izomerul *para* mai selectiv adsorbit va fi cel mai ridicat în curentul de rafinat, urmînd raportul din amestecul alimentat şi va fi cel mai mic în curentul de extract. Termenul "material desorbant" se referă în general la un material capabil să desoarbă un component de extract. Termenul "curent desorbant" sau "curent desorbant de intrare" indică curentul prin care materialul desorbant trece la adsorbţie. Cînd curentul de extract şi curentul de rafinat conţin materiale desorbante, cel puţin o porţiune din curentul de extract, de preferinţă cel puţin o porţiune din curentul de rafinat de la adsorbant va fi trecută la mijloace de separare, în mod tipic instalaţii de fracţionare, unde cel puţin o porţiune din materialul desorbant va fi separată în condiţii de separare pentru a produce un produs de extract şi un produs de rafinat. Termenii "produs de extract" şi "produs de rafinat", se referă la produşi obţinuţi prin proces, conţinînd respectiv, un component de extract şi un component de rafinat în concentraţii mai ridicate decît cele găsite în respectivul curent de extract şi curent de rafinat. Termenul "volum selec-

tiv de pori" al adsorbantului este definit ca volumul de adsorbant care adsoarbe în mod selectiv componenţii de extract din amestecul alimentat. Termenul "volum neselectiv de goluri" al unui adsorbant este volumul unui adsorbant care nu reţine în mod selectiv un component de extract dintr-un amestec alimentat. Acest volum include cavităţile adsorbantului care conţin centri neadsorbanţi şi spaţiile interstiţiale dintre paticulele de adsorbant. Volumul selectiv de pori şi volumul de goluri neselectiv se exprimă în general în cantităţi volumetrice şi sînt de importanţă pentru determinarea debitelor proprii de curgere de fluid necesare spre a fi trecute în proces pentru ca pentru o cantitate dată de adsorbant să aibă loc operaţii suficiente.

Amestecurile alimentate care pot fi utilizate în procesul din această invenţie conţin un izomer para al unei hidrocarburi aromatice dialchilsubstituite C_8, C_9, C_{10}, C_{11} sau C_{12} şi cel puţin un alt izomer al acestora; în afara aces-tora mai sînt dialchilbenzenii p-substituiţi, ca etil-toluenul (C_9), dietilbenzenul (C_{10}), cimentul (izopropiltoluenul (C_{10}) etil-izopropilbenzenul (C_{11}) şi diizopropilbenzenul (C_{12}).

Cu toate că mulţi dialchilbenzeni *p*-substituiţi de mai sus sînt disponibili în cantităţi mari de la procesele de alchilare de exemplu amestecuri de izomeri ai cimentului produşi prin alchilarea toluenului, mai pot exista şi alte surse şi oricare din asemenea surse pot constitui material de plecare pentru procesul din invenţie. Amestecurile conţinînd cantităţi substanţiale de paraxilen şi alţi izomeri aromatici C_8 sînt produse în general prin procese de reformare şi izomerizare, procese care sînt bine cunoscute specialiştilor din rafinare şi din petrochimie. De asemenea, procese cunoscute pentru producerea de compoziţii izomere necesitînd separare sînt alchilarea şi dehidrociclodimerizarea.

În procesele de reformare, o materie primă de ţiţei este contactată cu un catalizator conţinînd platină-halogen în condiţii de separare alese pentru a produce un efluent conţinînd izomeri aromatici C_8.În general, reformatul este apoi fracţionat pentru a concentra izomerii aromatici C_8 într-o fracţiune C_8 care conţine izomerii aromatici C_8, cît şi substanţe nearomatice C_8.

Procesele de izomerizare a xilenului izomerizează un amestec de xilen care este deficient în unul sau mai mulţi izomeri în condiţiile de izomerizare menite să producă un efluent conţinînd aproximativ cantităţi de echilibru din izpmerii aromatici C_8, precum şi nearomatice C_8. Compoziţiile de echilibru ale izomerilor de xilen şi etilbenzen la diferite temperaturi sînt arătate în tabelul 6 de mai jos.

Tabelul 6

Temperatura °C	327	427	527
Procente molare din izomerii aromatici c_8 etilbenzen	6	8	11
Para xilen	22	22	21
Meta-xilen	50	48	45
Orto-xilen	22	22	23
	100	100	100

Amestecul alimentat poate conţine mici cantităţi de parafine cu catena dreaptă sau ramificată, cicloparafine sau materiale olefinice. Este de preferat ca aceste substanţe să fie conţinute într-o cantitate cît mai mică pentru a preveni contaminarea produşilor din acest proces cu materiale care nu sînt adsorbite selectiv sau separate de adsorbant. De preferinţă, contaminaţii mai sus menţionaţi trebuie să fie într-o concentraţie mai mică de aproximativ 20% în volum faţă de amestecul alimentat, trecut în proces.

Pentru a separa *para*-xilenul de un ames-

tec alimentat conţinînd *para*-xilen şi cel puţin o altă substanţă aromatică C_8, amestecul este contactat de adsorbant şi *para*-xilenul este adsorbit selectiv şi reţinut de adsorbant, în timp ce ceilalţi componenţi sînt relativ neadsorbiţi şi sînt îndepărtaţi din spaţiile interstiţiale dintre particulele de adsorbant şi suprafaţa adsorbantului. Adsorbantul conţinînd *para*-xilenul adsorbit mai selectiv este denumit ca adsorbant "bogat" - adică bogat în *para*-xilenul mai selectiv adsorbit. Paraxilenul este apoi recuperat din adsorbantul bogat prin contactarea adsorbantului bogat cu un material desorbant.

Pentru a separa izomerii *para* de celelalte materiale alimentate menţionate mai sus, se pot efectua aceleaşi trepte enumerate la paragraful anterior pentru a obţine o fracţiune extract conţinînd în mod predominant izomerul para. Treapta de desorbţie menţionată în paragraful de mai jos poate fi practicată în esenţă în acelaşi mod, cu rezultate similare.

Materialul desorbant poate fi o substanţă fluidă capabilă să îndepărteze un component din amestecul alimentat, adsorbit selectiv de adsorbant. În general, într-un sistem cu pat oscilant, în care componentul alimentat adsorbit selectiv este îndepărtat din adsorbant printr-un curent de purjare selecţia materialului desorbant nu este deosebit de hotărîtoare şi se pot utiliza materiale desorbante conţinînd hidrocarburi gazoase, ca metanul, etanul etc. sau alte tipuri de gaze, ca azotul sau hidrogenul, la temperaturi ridicate sau presiuni reduse sau ambele pentru a purja în mod eficient componentul alimentat adsorbit din adsorbant. Totuşi, în procesele de separare adsorbitive care folosesc adsorbanţii zeolitici şi care, în general funcţionează continuu la presiuni şi temperaturi substanţiale constante pentru a asigura faza lichidă, materialul desorbant ales trebuie să satisfacă anumite criterii. În primul rînd, materialul desorbant trebuie să dislocuiască componenţii de extract din adsorbant cu viteze de curgere de masă rezonabile, fără ca el însuşi să fie atît de puternic adsorbit, încît să împiedice, în mod nedorit, astfel încît componentul de extract să fislocuiască materialul desorbant într-un ciclu de adsorbţie următor. În termeni de selectivitate (ce se va discuta mai detaliat mai departe), este de preferat ca adsorbantul să fie mai selectiv pentru componentul de extract faţă de componentul de rafinat, decît este pentru materialul desorbant faţă de componentul de rafinat. În al doilea rînd materialele desorbante trebuie să fie compatibile cu adsorbantul respectiv şi cu amestecul alimenentat respectiv. Ele trebuie să reducă sau să distrugă selectivitatea critică a adsorbantului pentru componenţii de extract faţă de componentul de rafinat. Materialele desorbante ce urmează a fi utilizate în procesul din această invenţie trebuie să fie substanţe care sînt uşor separabile de amestecul alimentat care este trecut în proces. După desorbţia componenţilor de extract din amestecul alimentat, atît materialul desorbant, cît şi componenţii de extract sînt în mod tipic îndepărtaţi în amestec de adsorbant. Asemănător, unu sau mai mulţi componenţi de rafinat sînt în mod tipic extraşi din adsorbant în amestec cu materialul desorbant şi fără o metodă de separare cel puţin a unei porţiuni a materialului desorbant, cum este distilarea, nici puritatea produsului de extract, nici puritatea produsului de rafinat nu ar fi prea mare. De aceea, este indicat ca orice material desorbant utilizat în acest proces să aibă un punct de fierbere mediu substanţial diferit de cel al amestecului alimentat pentru a permite separarea materialului desorbant de componenţii din amestecul alimentat în curenţii de extract şi de rafinat prin simplă fracţionare, permiţind astfel reutilizarea materialului desorbant în proces. Termenul "substanţial diferit", în sensul utilizat aici însemnează că, diferenţa dintre punctele de fierbere medii ale materialului desorbant şi amestecul alimentat să fie cel puţin de aproximativ 5 C, de preferinţă 40°C. Domeniul de fierbere al materialului desorbant poate fi mai ridicat sau mai scăzut decît cel al amestecului alimentat, dar este de prefe-

rat să fie mai scăzut, în interesul economicităţii operaţiilor.

S-a constatat acum că, un material desorbant eficient conţine hidrocarburi aromatice monofluore sau difluore-substituite, cum sînt monofluorbenzenii, sau un orto sau meta-difluorbenzen sau amestecuri ale acestora, cînd adsorbantul este un zeolit de tip X sau de tip Y schimbat cationic cu bariu şi potasiu, unde cantităţile de cationi de bariu şi potasiu prezenţi corespund unui raport dintre oxidul de bariu şi oxidul de potasiu de 0,6:1 la 1,2:1 aşa cum se va descrie mai departe. Derivaţii de orto şi meta-difluorbenzen din invenţie sînt compuşi cunoscuţi în literatură şi pot fi preparaţi la modul cunoscut ca şi prepararea fluorbenzenului.

În publicaţiile mai vechi s-a recunoscut, că anumite caracteristici ale adsorbanţilor sînt cît se poate de dezirabili, dacă nu absolut necesari, pentru exploatarea cu succes a procesului de separare prin adsorbţie selectivă. Printre asemenea caracteristici figurează: capacitatea de adsorbţie pentru un anumit volum de component la extract la un volum de adsorbant; adsorbţia selectivă a unui component de extract faţă de un component de rafinat şi materialul desorbant şi viteze suficient de mari de adsorbţie a componenţilor din extract şi din adsorbant.

Capacitatea adsorbantului de a adsorbi un volum specific din unul sau mai mulţi componenţi de extracţie, este desigur, o necesitate; fără o asemenea capacitatea desorbantul este nefolositor pentru separarea adsorbitivă. În afară de aceasta, cu cît capacitatea adsorbantului pentru un component de extract este mai mare, cu atît este mai bun adsorbantul. Capacitatea crescută a unui anume adsorbant face posibilă reducerea cantităţii de adsorbant necesară pentru a separa componentul de extract, la un anumit debit de alimentare cu amestec. O reducere a cantităţii de adsorbant necesară pentru o anumită separare adsorbtivă reduce costul procesului de separare. Este important ca bunacapacitate iniţială a adsorbantului să fie menţinută în cursul utilizării efective în procesul de separare, o perioadă de timp economic dezirabilă.

A doua caracteristică adsorbantă necesară este capacitatea adsorbantului de a separa componenţii de amestecul alimentat; cu alte cuvinte, ca adsorbantul să posede selectivitatea adsorbtivă (B) pentru un compoennt de comparaţie cu altul. Selectivitatea relativă (B) poate fi exprimată nu numai pentru un component alimentat în comparaţie cu celălalt, dar mai poate fi exprimată între orice component din amestecul alimentat şi materialul desorbant. Selectivitatea (B) în sensul utiliz-at în această descriere este finită ca raportul dintre cei doi componenţi din faza adsorbită faţă de raportul aceloraşi doi componenţi în faza neadsorbită, în condiţii de echilibru.

Selectivitatea relativă este dată de ecuaţia 1 de mai jos:

$$\text{Selectivitate} = (B) = \frac{[\text{procente de volum C/procente de volum D}]\ A}{[\text{procente de volum C/procente de volum D}]\ U}$$

unde C şi D sînt doi componenţi alimentaţi reprezentaţi în procente de volum, iar indicii A şi U reprezintă fazele adsorbită şi neadsorbită respectiv. Condiţiile de echilibru sînt determinate cînd amestecul alimentat trecînd peste un pat de adsorbant nu îşi schimbă compoziţia după contactare cu patul de adsorbant. Cu alte cuvinte, nu există transfer net de material care să aibă loc între fazele neadsorbită şi adsorbită. Cînd selectivitatea a doi componenţi se apropie de 1,0, nu are loc o adsorbţie preferenţială a unui component de către adsorbant faţă de a celuilalt, ambii sînt adsorbanţi (sau neadsorbiţi) aproximativ în acelaşi grad unul faţă de celălalt. Cînd (B) devine mai mică sau mai mare decît 1,0 are loc o adsorbţie preferenţială de către adsorbant a unui component faţă de celălalt. Comparînd selectivitatea prin adsorbantul unui component C faţă de componentul D, o (B) mai mare decît 1,0

indică adsorbţie preferenţială a componentului C în adsorbant. O (B) mai mică decît 1,0 indică că, componentul D este adsorbit preferenţial lăsînd o fază neadsorbită mai bogată în componentul C şi o fază adsorbită mai bogată în componentul D. Dacă separarea unui component de extract de un component de rafinat este posibilă teoretic cînd selectivitatea adsorbantului pentru componentul de extract faţă de componentul de rafinat depăşeşte de puţin valoarea lui 1,0 este de preferat de asemenea ca selectivitatea să aibă o valoare care să se apropie ori să depăşească 2. Selectivităţi mai mari permit utilizarea unei cantităţi mai mici de adsorbant în proces. În mod ideal, materialele desorbante trebuie să aibă o selectivitate egală cu aproximativ 1 sau mai mică decît 1 faţă de toţi componenţii de extract astfel încît toţi componenţii de extract să poată fi extraşi ca o clasă şi toţi componenţii de rafinat să poată fi evacuaţi în mod clar în curentul de rafinat.

A treia caracteristică importantă este de schimb a componentului de extract al amestecului alimentat sau, cu alte cuvinte, viteza relativă de adsorbţie a componentului de extract. Această caracteristică se referă direct la cantitatea de material desorbant care trebuie folosită în proces pentru a recupera componentul de extract din adsorbant. Viteze mai mari de schimb reduc cantitatea de material desorbant necesară pentru a îndepărta componentul de extract şi, astfel, permit o reducere a costului de exploatare al procedeului. Cu viteze mai mari de schimb, trebuie pompată o cantitate mai mică de material desorbant prin proces şi trebuie separată de curentul de extract pentru a reutiliza în proces.

Pentru a testa diverşi adsorbanţi şi materialele desorbante cu un anumit amestec alimentat pentru a măsura caracteristicile adsorbante ale capacităţii de adsorbţie, selectivitatea şi vitezele de schimb, se utilizează un aparat de testare dinamică. Aparatul constă dintr-o cameră de adsorbant cu un volum de aproximativ 70 ca avînd conducte de intrare şi de ieşire la capetele opuse ale camerei. Camera este conţinută într-un dispozitiv de control al temperaturii. În plus, se utilizează un utilaj de control al presiunii pentru a face să lucreze camera de previziune predeterminant constantă. La conducta de ieşire din cameră se poate ataşa un utilaj cromatografic, servind la analiza (în mod continuu a curentului efluent care părăseşte camera de desorbţie).

Se utilizează un test de impuls, efectuat prin utilizarea aparatului descris şi următorul procedeu general, pentru a determina selectivităţile şi alte date pentru diverse sisteme adsorbante. Adsorbantul este umplut la echilibru cu un anume desorbant prin trecerea materialului desorbant prin camera de adsorbant. La un moment convenabil se produce un impuls de produs alimentat conţinînd concentraţii cunoscute dintr-un trasor parafinic neadsorbit (n-nonan, de pildă) şi de anumiţi izomeri aromatici toţi diluaţi în desorbant, durata impulsului fiind de cîteva minute. Se reîncepe fluxul de desorbant şi trasorul şi izomerii aromatici sînt eluaţi ca la operaţia de cromatografie lichid-solid. Efluentul poate fi analizat ca un utilaj cromatografic în mod continuu şi se developează curbele de înfăşurători ale vîrfurilor componente corespunzătoare. Într-o altă alternativă, se pot colecta probele de efluent periodic şi se pot analiza mai tîrziu, separat, prin cromatografie gazoasă.

Din informaţiile provenite de la curbele cromatografice, se poate calcula performanţa adsorbantă, exprimată în indice de capacitate pentru un component de extract, selectivitatea pentru un izomer faţă de celălalt şi viteza de desorbţie a unui component de extract de către desorbant. Indicele de capacitate poate fi caracterizat prin distanţa dintre centrul înfăşurătoarei vîrfului (pikului) izomerului adsorbit selectiv şi centrul înfăşurătoarei pikului componentului trasor sau un alt punct de referinţă cunoscut. Se exprimă în volum în centrimetri subi de desorbant pompat în cursul acestui interval de timp. Selectivita-

tea (B) poate fi exprimată pentru un component de extract faţă de un component rafinat, prin raportul dintre distanţa cen trului înfăşurătoarei unui pik de component de extract şi înfăşurătoarea curbei trasorului (sau un alt punct de referinţă) şi distanţa corespunzătoare dintre centrul înfăşurătoarei pikului componentului de rafinat şi înfăşurătoarea pikului trasorului. Viteza de schimb a unui component de extract cu desorbantul poate fi caracterizată în general prin diferenţe dintre lărgimile înfăşurătoarelor de pik de C_9 (trasor) şi *p*-xilen (specii adsorbite) la jumătăţi de intensităţi (notate uneori aici prin W). Cu cît lărgimea pikului este mai mică, cu atît mai mare este viteza de desorbţie. Viteza de desorbţie mai poate fi caracterizată prin distanţa dintre centrul înfăşurătoarei pikului de trasor şi dispariţia unui component de extract care tocmai s-a desorbit. Această distanţă este, la rîndul ei, exprimată ca volumul de desorbant pompat în cursul acestui interval de timp.

Adsorbantul ce urmează a fi folosit în procesul din această invenţie conţine aluminosilicat cristalin conţinînd cationi de bariu şi potasiu în centrii de schimb într-un raport specificat. Alumino-silicaţii cristalini incluşi în prezenta invenţie cuprind structuri de aluminosilicaţi cristalini în care alumina şi tetraedrii de silice sînt legaţi intim într-o reţea deschisă tridimensională. Tetraedrii sînt reticulaţi prin atomii de oxigen comuni cu spaţiile dintre tetraedrii ocupaţi de moleculele de apă înainte de deshidratarea parţială sau totală a acestui zeolit. Deshidratarea zeolitului duce la cristale interţesute cu celule avînd dimensiuni moleculare. Astfel, aluminosilicaţii cristalini sînt consideraţi adesea ca "site moleculare" cînd separarea pe care o efectuează depinde în esenţă de diferenţele dintre mărimile moleculelor alimentate ca, de exemplu, cînd se separă moleculele mai mici de parafine normale de molecule mai mari de izoparafine utilizînd o anumită sită moleculară. În procesul din această invenţie însă, termenul de "site moleculare", deşi folosit pe scară largă, nu este potrivit în sens strict, căci separarea izomerilor aromatici specifice este în aparenţă dependentă de diferenţele dintre atracţia electrochimică a diferiţilor izomeri şi adsorbant, mai curînd decît deferenţa fizică pură dintre mărimile moleculelor de izomer.

În forma hidratată, aluminosilicaţii cristalini - cuprind, în general, zeoliţii reprezentaţi prin formula de mai jos

Formula 1

$$M_{2/n}O:Al_2O_3:WSiO_2:YH_2O$$

unde "M" este cationul care egalează electrovalenţa tetraedrilor şi în general este denumit un centru cationic de schimb "n", reprezintă valenţa cationului, "w" reprezintă molii de SiO_2, iar "y" reprezintă molii de apă. Cationul generalizat "M" poate fi monovalent, divalent sau trivalent sau amestecuri ale unor asemenea cationi.

În stadiul mai vechi al tehnicii s-a ştiut în general că, adsorbanţi conţinînd tipul X şi Y de zeoliţi potmfi utilizaţi în anumite procese de separare adsorbitivă. Aceşti zeoliţi sînt binecunoscuţi în această ramură de specialitate.

Zeolitul cu structura de tip X în forma sa hidratată sau parţial hidratată poate fi reprezentat în termeni de oxizi molari, aşa cum se arată în figura 2 de mai jos

Formula 2

$$(0,9\pm0,2)M_{2/n}O:Al_2O_3:(2,5\pm0,5)SiO_2:YH_2O$$

unde M reprezintă cel puţin un cation avînd o valenţă mai mare decît 3, "n" reprezintă valenţa lui "M", iar "y" este o valoare pînă la aproximativ 9, funcţie de identitatea lui "M" şi de gradul de hidratare al cristalului. După cum se vede din formula 2, raportul molar SiO_2/Al_2O_3 este $2,5\pm0,5$. Cationul "M" poate fi unul sau mai multe dintr-un număr de cationi, cum sînt cationul de hidrogen, cationul de metal alcalin sau cationii de metale alcaline sau alţi cationi şi în general se referă la un centru de schimb cationic. Cum iniţial este preparat zeolitul de tip X, cationul "M" este de obicei, în mod predominant, sodiu, iar zeolitul este, prin urmare, menţionat ca un zeolit X de tip sodiu. Funcţie de puritatea

reactanţilor folosiţi la prepararea zeolitului, pot fi prezenţi alţi cationi mai sus menţionaţi, dar ca impurităţi.

Tipul de zeolit cu structura y în forma hidratată sau parţial hidratată poate fi reprezentată în mod similar în termeni de oxizi molari, ca în formula 3 de mai jos:

Formula 3

$(0,9 \cdot 0,2)M_{2/n}/:Al_2O_3:wSiO_2:yH_2O$

unde "M" este cel puţin un cation avînd o valenţă nu mai mare decît 3, "n" reprezintă valenţa lui "M", "w" este o valoare mai mare decît aproximativ 3 pînă la 6, iar "y" este o valoasre pînă la 9, funcţie de identitatea lui "M" şi de gradul de hidratare al cristalului. Raportul molar SiO_2/Al_2O_3 pentru zeoliţii cu structura Y poate fi astfel cuprins între aproximativ 3 şi aproximativ 6. Ca şi zeolitul cu structura X, cationul "M" poate fi unul sau mai mulţi dintr-o varietate de cationi, dar cum iniţial este preparat zeolitul y, cationul "M" este de asemenea, în mod predominant, sodiu. Tipul Y de zeolit conţinînd predominant cationi de sodiu în centrii de schimb cationic, este, din această cauză, menţionat ca zeolit Y de tip sodiu.

Zeoliţii utili în invenţia de faţă sînt, în mod tipic, cei descrişi mai sus. Totuşi, este necesar schimbul cationului zeolitului astfel preparat printr-un amestec de ioni de bariu şi potasiu, într-un anumit domeniu. Ionii de bariu şi de potasiu sînt schimbaţi în cantităţi relative astfel alese ca raportul molar final BaO/K_2O în formula zeolitului să fie cuprins între 0,6:1 ş i 1,2:1 de preferinţă 0,9:1 pînă la 1,1:1. Schimbul poate avea loc într-o singură treaptă, cu un amestec de Ba şi K într-un astfel de raport, încît zeolitul final să se situeze în domeniul mai sus menţionat sau schimburile pot avea loc succesiv, în fiecare treaptă schimbîndu-se o cantitate corespunzătoare de ioni pentru a produce un zeolit în domeniul corect şi dorit. S-a constatat că este necesar să se utilizeze un zeolit în domeniul BaO/K_2O mai sus menţionat. Astfel, dacă raportul este prea mare, volumul de reţinere a p-xilenului devine prea mare. Volumul mare de reţinere indică faptul că timpul de desorbţie este lung. Dacă raportul este sub domeniul specificat, adsorbantul devine prea selectiv pentru desorbant şi p-xilenul nu va dislocui în mod eficient desorbantul în ciclul următor.

În mod topic, adsorbanţii utilizaţi în procesele de separare conţin materialul zeolitic cristalin dispersat într-un material amorf sau matrice anorganică avînd canale şi cavităţi în ea care permite accesul lichidului la materialul cristalin şi care servesc ca liant pentru pulberea de zeolit. Silicea, alumina sau unele argile şi amestecuri ale lor sînt tipice pentru asemenea materiale de matrice anorganică. Liantul ajută la formarea sau aglomerarea particulelor cristaline care altfel ar constitui o pulbere fină. Adsorbantul poate fi astfel în formă de particule, ca extrudatele, agregatele, tabletele sau granulele avînd un domeniu dorit al mărimii particulelor, de preferinţă între aproximativ 250 şi 1190 microni. Un conţinut de apă mai mic în adsorbant este avantajos prin aceea că duce la o contaminare mai mică cu apă a produsului.

Adsorbantul poate fi utilizat în formă de pat dens, fix, care este contactat alternativ cu un amestec alimentat şi un material desorbant în care caz procesul va fi numai semicontinuu. Într-o altă variantă se poate utiliza un set de două sau mai multe paturi statice de adsorbant, cu un sistem corespunzător de ventile, astfel ca amestecul alimentat să poată trece prin unul sau mai multe paturi adsorbante dintr-un set, în timp ce materialul desorbant poate fi trecut printr-unul sau mai multe din celelalte paturi dintr-un set. Curgerea unui amestec alimentat şi a unui material desorbant poate să aibă loc fie ascendent, fie descendent printr-un adsorbant în asemenea paturi. Se poate utiliza orice aparatură convenţională folosită pentru contactarea fluid-solid în pat static.

Totuşi, sistemele de pat mobil sau pat cu mişcarea simulată într-un flux au o eficienţă de separare mai mare, decît sistemele cu paturi fixe şi din această cauză sînt prefe-

rate. În procesele cu pat mobil sau pat cu mişcare simulată, reţinerea şi operaţiile de dislocuire au loc în mod continuu, ceea ce permite atît producţia continuă a unui extract şi a unui curent de rafinat, cît şi utilizarea continuă a curenţilor de alimentare şi de dislocuire. O variantă preferată a acestui proces utilizează ceea ce în această ramură de specialitate este cunoscut sub denumirea de sistem de flux în contracurent de pat mobil simulat. În asemenea sisteme, mişcarea progresivă a multiplelor puncte de acces al lichidului în jod, într-o cameră cu sită moleculară este aceea care simulează mişcarea în sis a sitei moleculare conţinută în cameră.

În brevetul S.U.A. nr.2985589 sînt descrise principiile de lucru şi succesiunea unui asemenea sistem de flux, cît şi în articolul intitulat "Prelucrarea adsorbitivă continuă - o nouă tehnică de separare" prezentat la al 34-lea Simpozion al Societăţii Inginerilor Chimişti, Japonia, 1969 se prezintă schema tehnologică a procesului în contracurent cu patul mobil simulat.

O altă variantă a unui sistem de flux cu pat mobil simulat care poate fi folosit în procesul din prezenta invenţie este procesul cu pat mobil simulat în contracurent, de înaltă eficienţă, expus în brevetul SUA nr.4402832.

Se admite că cel puţin o parte din curentul de extract de ieşire va trece într-un dispozitiv de separare în care cel puţin o parte din materialul desorbant poate fi separat în condiţii de separare pentru a produce un produs de extract conţinînd o concentraţie redusă din materialul desorbant. De preferinţă, dar nu în mod necesar pentru desfăşurarea procentului, cel puţin o parte din curentul de rafinat de ieşire va fi de asemenea trecut la un dispozitiv de separare în care cel puţin o parte din materialul desorbant poate fi preparat în condiţii de separare pentru a produce un curent de desorbant care poate fi reutilizat în proces şi un produs de rafinat conţinînd o concentraţie redusă de material desorbant. În mod tipic, concentraţia materialului desorbant în produsul de extract şi în produsul de rafinat va fi mai mică decît aproximativ 5% volum, de preferat mai mică de aproximativ 1% de volum. Dispozitivul de separare va fi în mod tipic o coloană de fracţionare, a cărei construcţie şi mod de funcţionare sînt bine cunoscute celor de specialitate.

Cu toate că atît operaţiile în faza lichidă, cît şi cele în faza de vapori se pot utiliza în multe procese de separare adsorbtivă, operaţia în fază lichidă este preferată pentru procesul de faţă, datorită cerinţelor mai mici de temperatură şi randamentelor mai ridicate de produs de extract care se pot obţine în operaţia în fază lichidă, faţă de cele obţinute în operaţiile în fază de vapori. Condiţiile de adsorbţie includ un domeniu de temperatură cuprins între aproximativ 20°C şi aproximativ 250°C, fiind preferat domeniul dintre aproximativ 100°C şi aproximativ 200°C şi o presiune suficientă pentru a menţine faza lichidă, care presiune poate fi cuprinsă între cea atmosferică şi 4238 kPa. Condiţiile de adsorbţie include acelaşi domeniu de temperaturi şi presiuni ca cele utilizate pentru condiţiile de adsorbţie.

Mărimea unităţii care poate fi utilizată în procesul din prezenta invenţie poate varia între limite largi, ca cea a unei staţii pilot (Brevet S.U.A. nr.3706812 şi scara industrială, în privinţa debitelor putînd varia între cîţiva centimetri cubi pe oră la multe mii de galoane pe oră.

Procedeul conform invenţiei prezintă avantaje prin faptul că se realizează o mărire a selectivităţii în procesul de separare a paraxilenului dintr-un flux hidrocarbonat.

Revendicare

Procedeu pentru separarea *para*-xilenului dintr-un flux hidrocarbonat, care conţine *para*-xilen şi cel puţin un alt izomer al acestuia sau etilbenzen, **caracterizat prin aceea că**, în scopul asigurării unei selectivităţi crescute, se efectuează contactarea fluxului hidrocarbonat cu un aluminosilicat

cristalin ales dintre zeolit de tip X sau zeolit de tip Y sau amestecuri ale acestora, conţinînd ioni de Ba sau K în centrii de schimb ionic, în raport molar BaO/K_2O cuprins între 0,6:1 şi 1,2:1, de preferinţă între 0,9:1 şi 1,1 după care, adsorbantul care conţine izomerul *para* se aduce în contact cu un desorbant reprezentat de *meta*-difluorbenzen, *orto*-difluorbenzen sau amestecuri ale acestora, ambele faze de adsorbţie-desorbţie decurgînd la temperatura de 20...250°C şi o presiune suficientă pentru a menţine faza lichidă.

(56)Referinţe bibliografice

Brevet S.U.A. nr. 3686342

Brevet România nr.102582

Preşedintele comisiei de invenţii: ing.Elena Panin

Examinator: ing.Mara Barbu

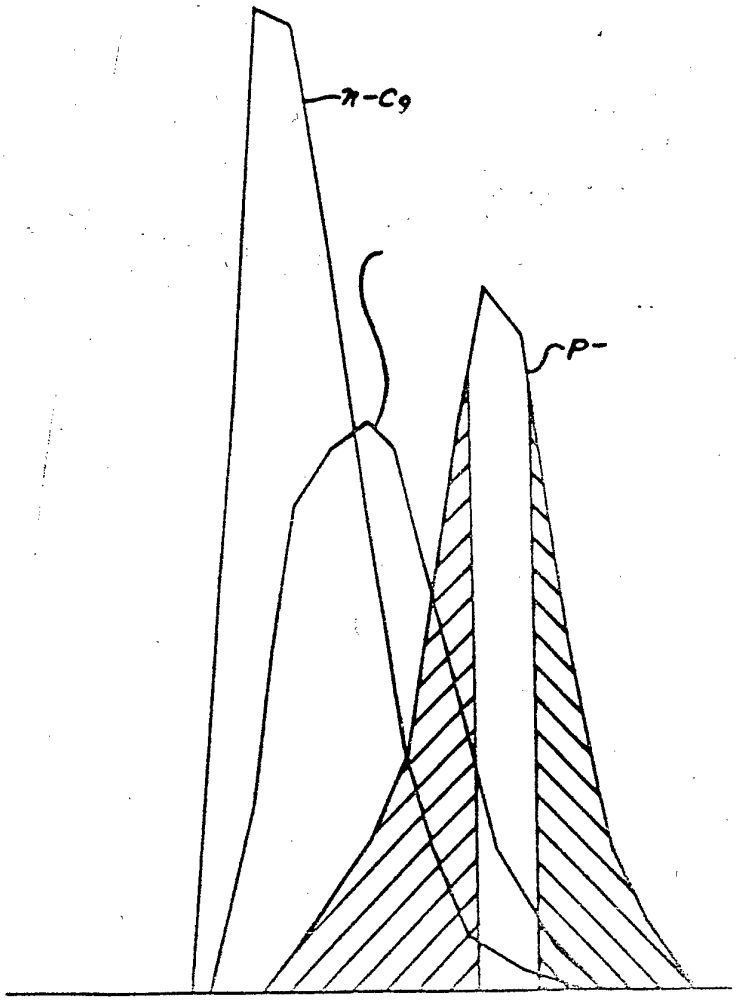

Fig 1 A

(51)Int.Cl.[4]: C 07 C 7/12;
C 07 C 15/067

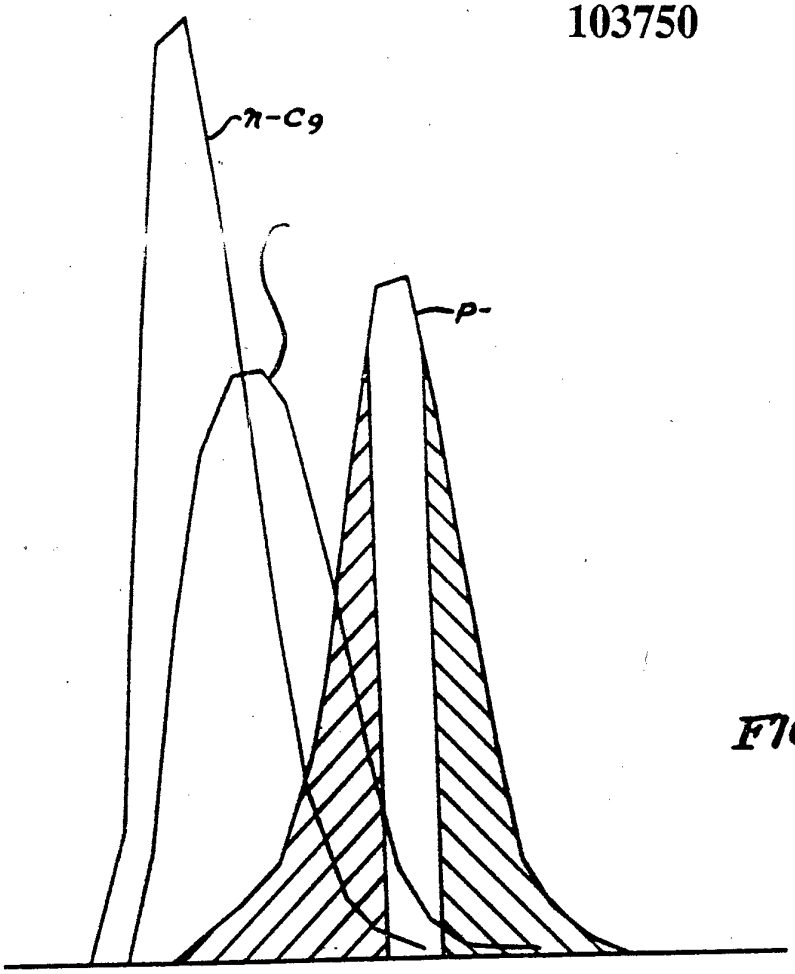

FIG. 1B

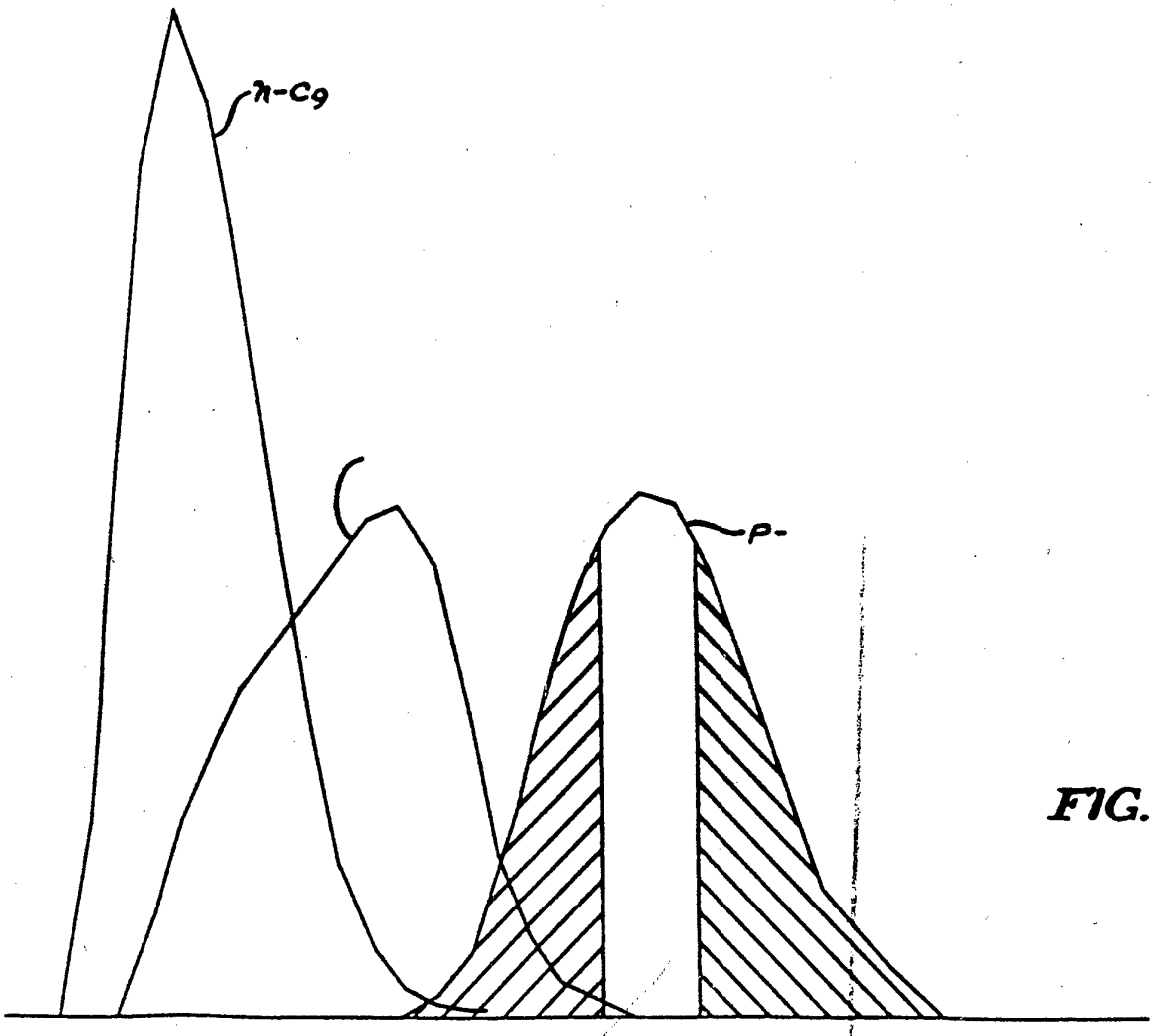

FIG. 1C

(51)Int.Cl.[4]: C 07 C 7/12;
C 07 C 15/067

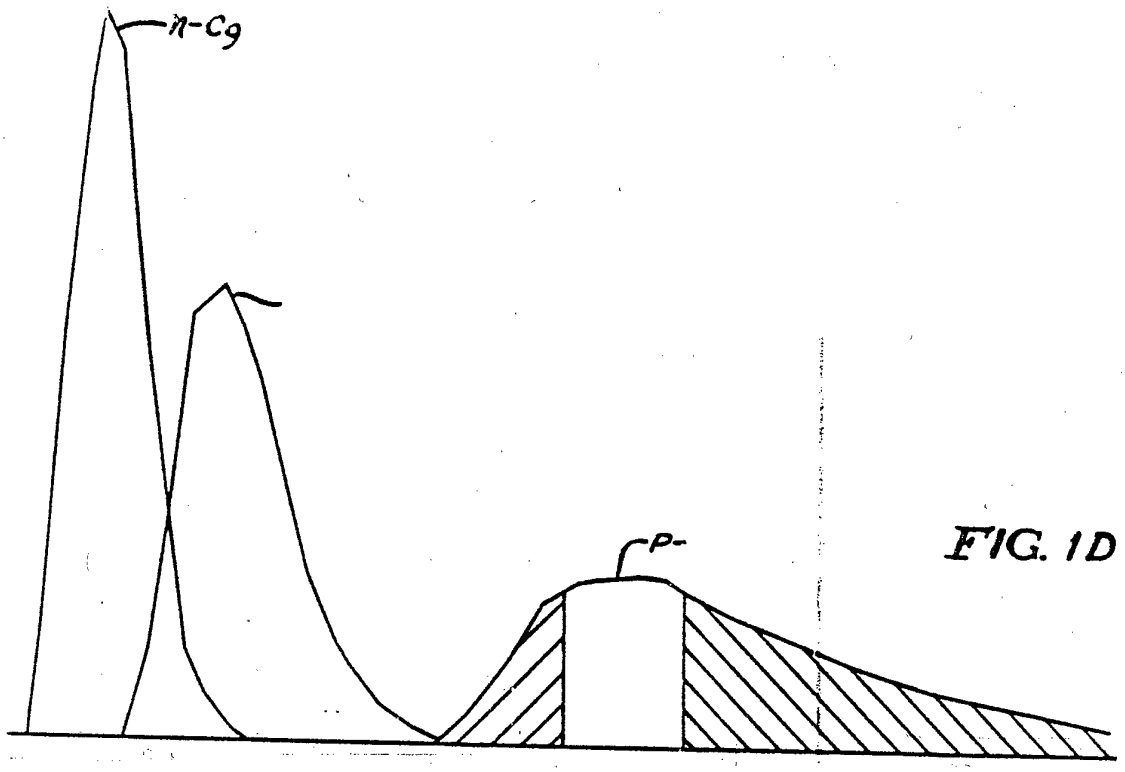

FIG. 1D

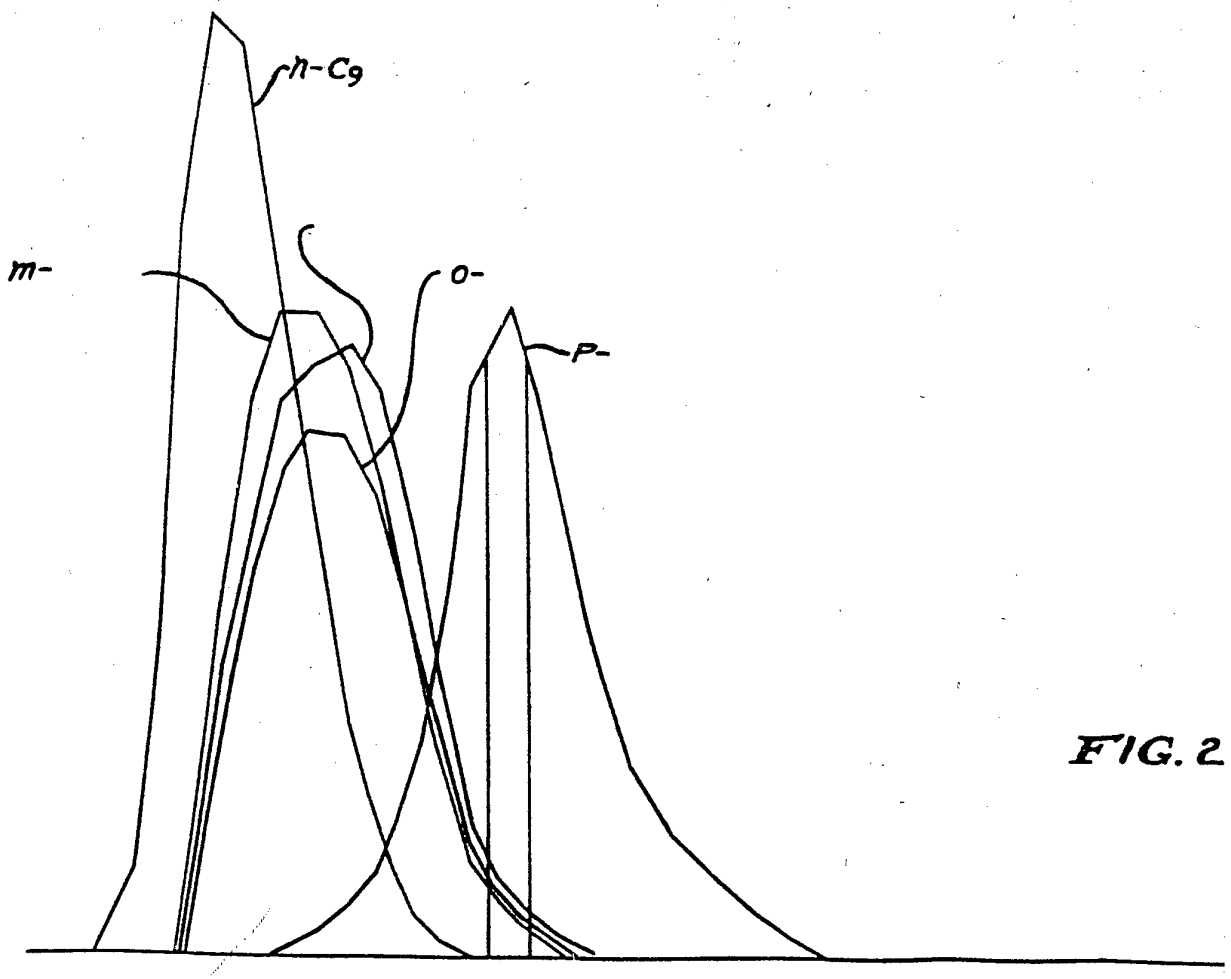

FIG. 2

(51)Int.Cl.[4]: C 07 C 7/12;
C 07 C 15/067

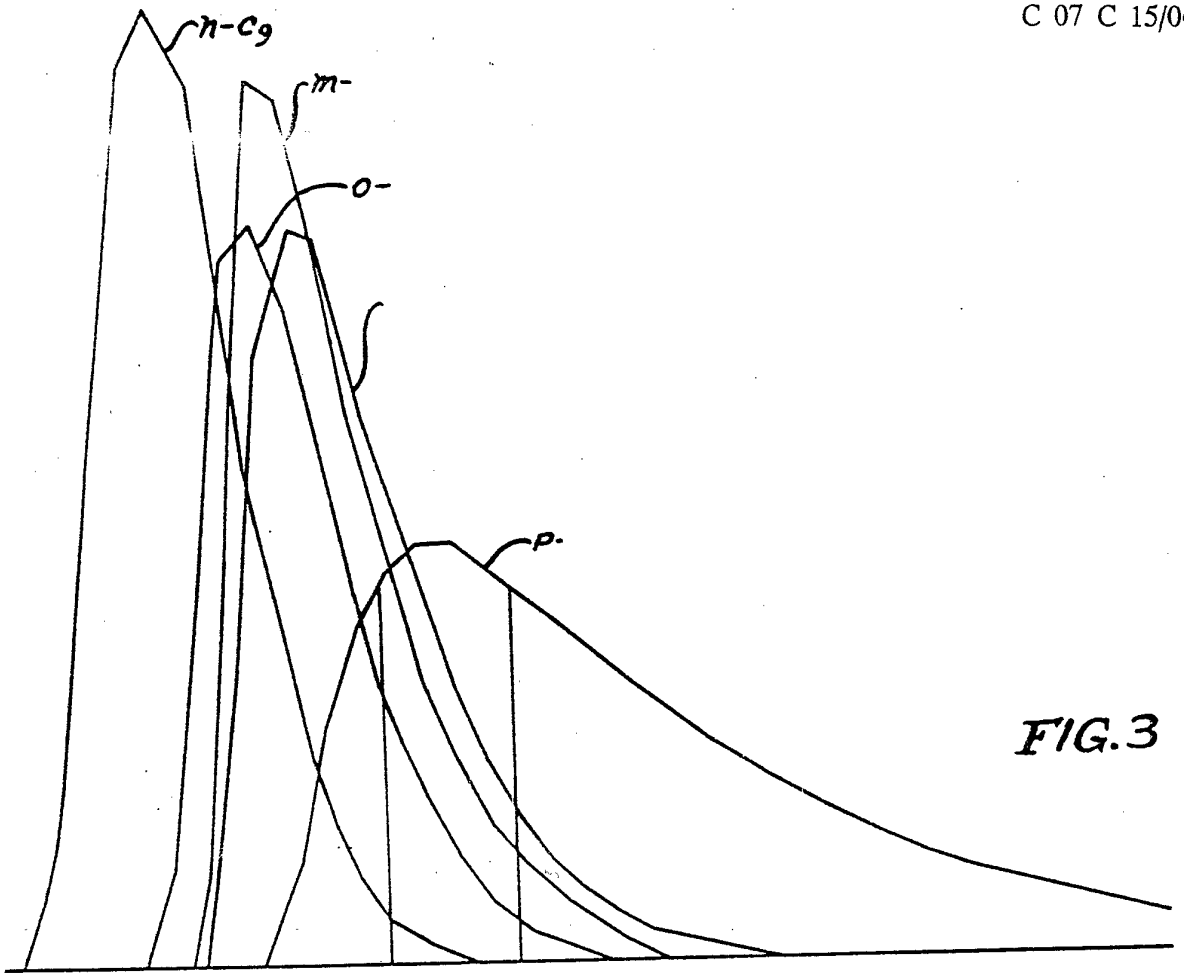

FIG.3

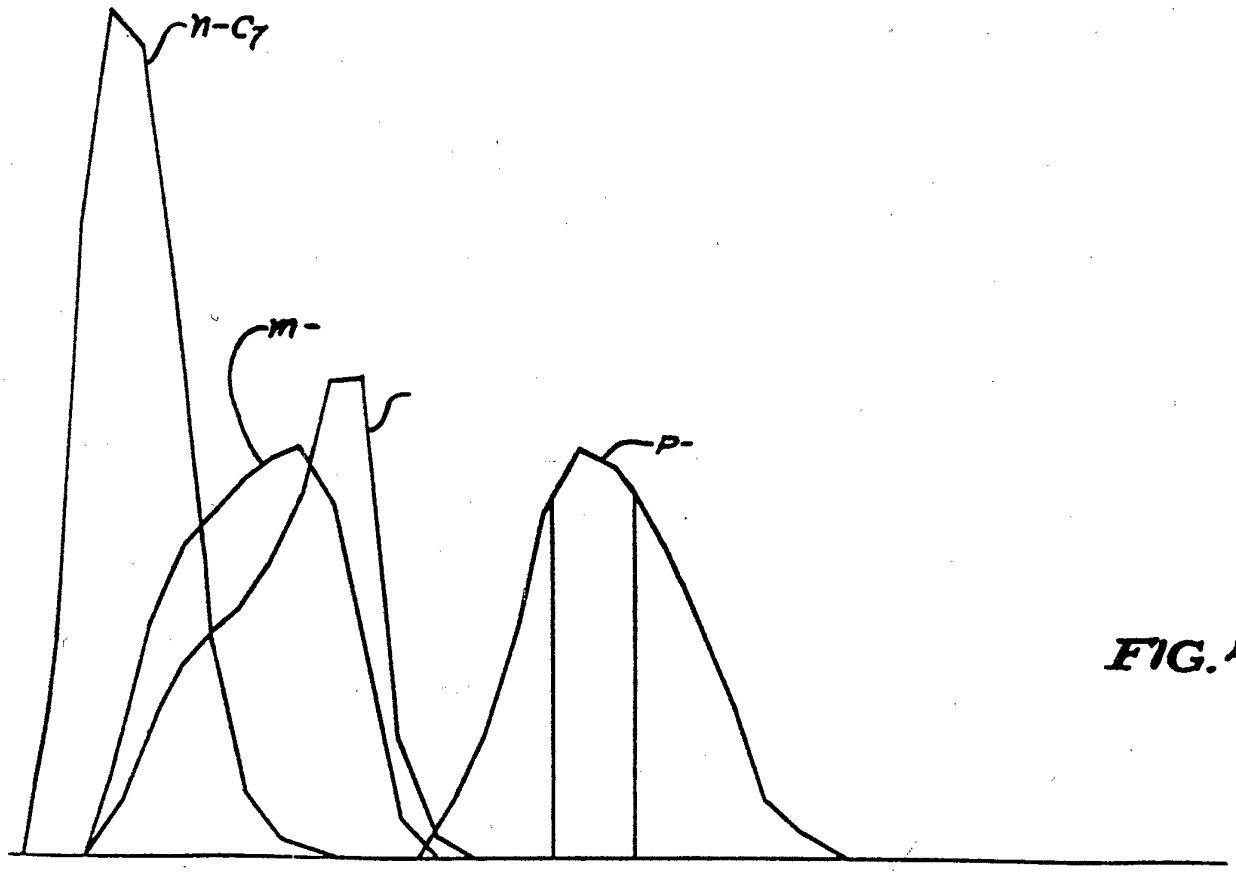

FIG.4

(51)Int.Cl.[4]: C 07 C 7/12;
C 07 C 15/067

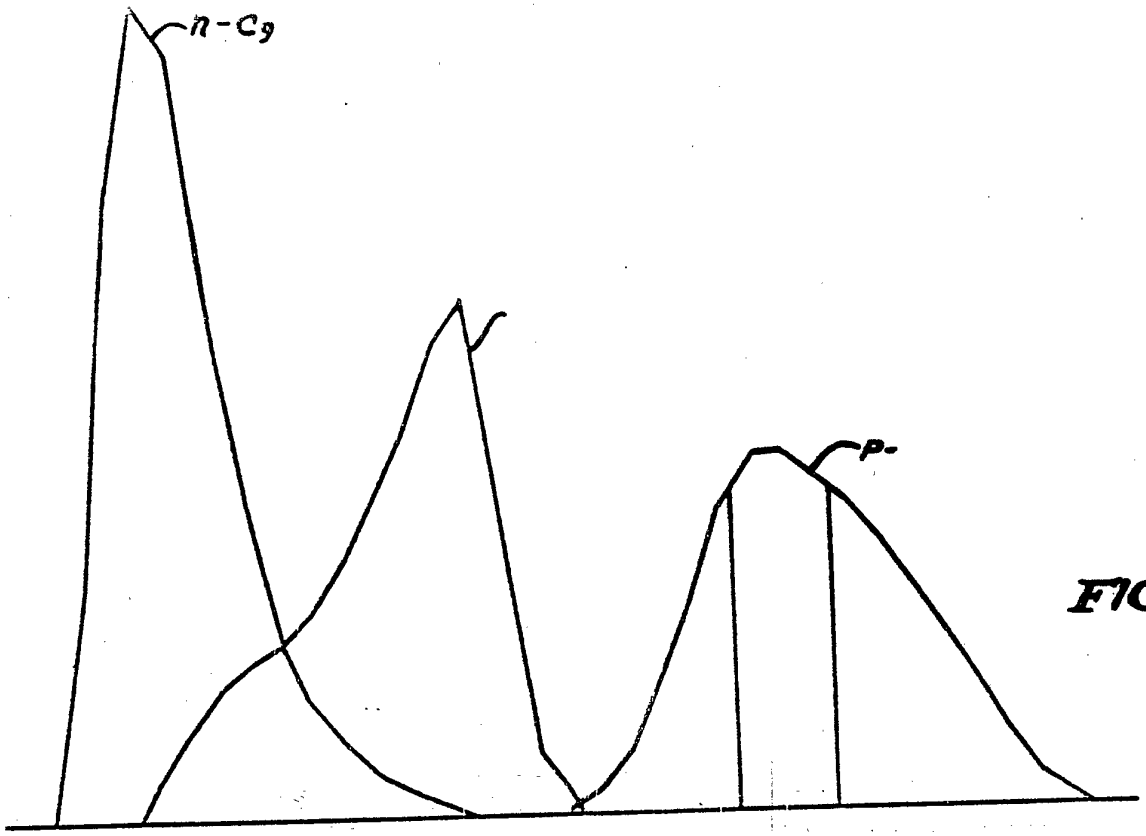

FIG.5A

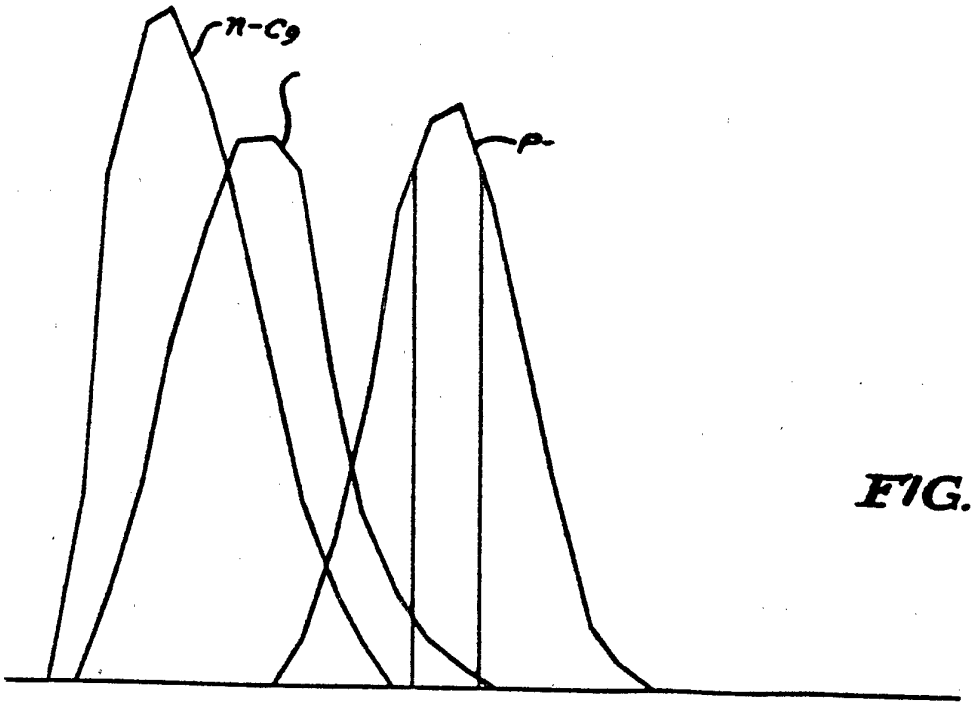

FIG.5B

(51)Int.Cl.[4]: C 07 C 7/12;
C 07 C 15/067

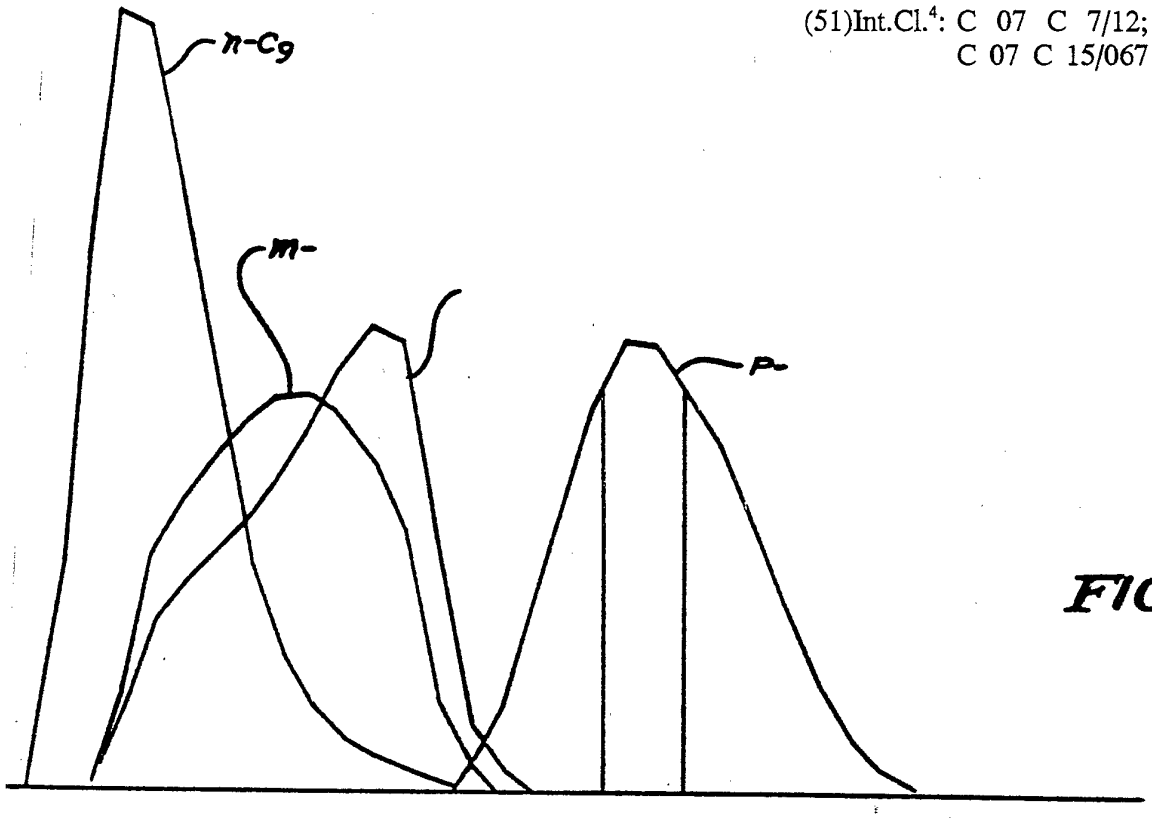

FIG. 6A

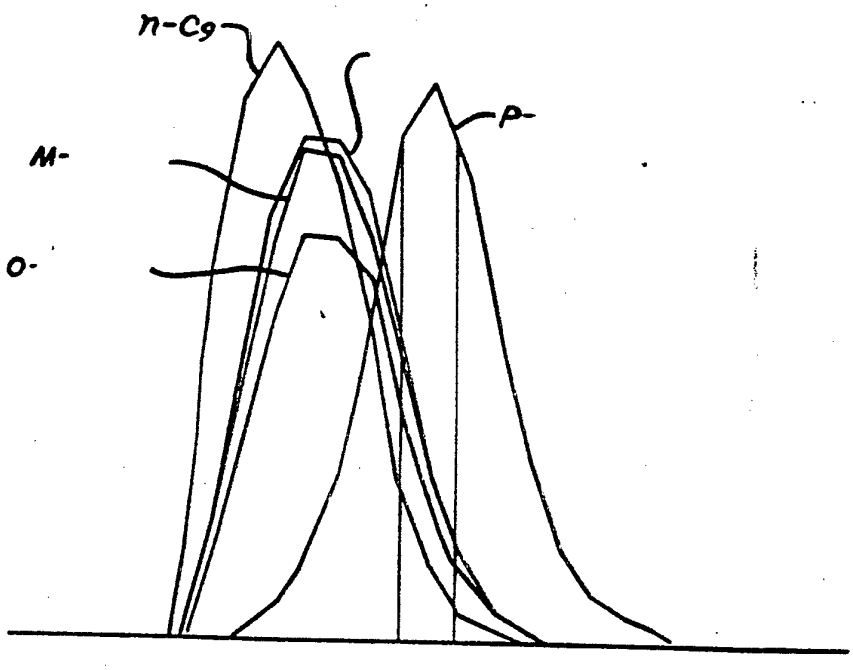

FIG. 6B

Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
Tehnoredactare computerizată și multiplicare: "Societatea Autonomă de Informatică SAI" SRL