



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.07.72 (P. 156911)

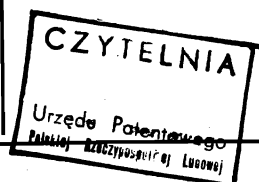
Pierwszeństwo: 26.07.71 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1977

MKP C07c 7/02
C10g 25/04

Int. Cl.² C07C 7/01
C10G 25/04



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Universal Oil Products Company, Des Plaines,
Illinois (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób rozdzielania węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania węglowodorów. W szczególności, wynalazek dotyczy sposobu rozdzielania węglowodorów przy użyciu krystalicznych glinokrzemianów w celu selektywnej adsorpcji i rozdzielania mieszanin aromatycznych izomerów.

Znane są sposoby rozdzielania ksylenów przy użyciu zeolitów typu X lub Y. Dla uproszczenia stosuje się tu następujące skróty: o-X oznacza orto-ksylen, p-X oznacza para-ksylen, m-X oznacza meta-ksylen i EB oznacza etylobenzen. Do selektywnej adsorpcji danego ksyleny znane jest zastosowanie poszczególnych kationów w zeolitach typu X lub Y. Znane jest także zastosowanie baru i potasu, wymienianych kationowo w krystalicznych glinokrzemianach typu X lub Y, wywołujące selektywność sita molekularnego w stosunku do p-X względem wszystkich pozostałych izomerów ksyleny oraz etylobenzenu. Okazuje się, że łączne zastosowanie baru i potasu daje lepsze własności sita niż przy użyciu samego baru lub samego potasu.

Dotychczas nie opisano zastosowania wody do wybiórczej zmiany selektywności zeolitu w stosunku do izomerów para w porównaniu do innych izomerów. Obecność wody w istotny sposób zmienia szybkość penetracji cząsteczek do wewnątrz i na zewnątrz zeolitu i stosowano ją na sitach zeolitycznych (4 lub 5 Angströma) do rozdzielania n-parafin od izo-parafin. Nie stosowano wody do

2

modyfikacji selektywności adsorbentu na dany składnik surowca przy rozdzielaniu ksylenów.

Obecnie stwierdzono, że do krystalicznego glinokrzemianu zawierającego kationy barowe można wprowadzić wodę w celu zmiany selektywności sita. Zastosowanie wody i baru daje wyniki podobne do uzyskiwanych z zeolitem zawierającym jony potasowe i barowe. Nie proponuje się żadnego wyjaśnienia teoretycznego wpływu wody.

10 Sposób według wynalazku, dotyczący wydzielenia węglowodorów aromatycznych z surowca zawierającego mieszaninę aromatycznych izomerów, w tym izomerów para, polega na tym, że surowiec wprowadza się na adsorbent typu zeolitów X i Y, zawierających w miejscach wymiany jonowej kationy barowe i tym samym adsorbent ten selektywnie adsorbuje wymieniony izomer para, przy czym postęp polega na zastosowaniu zeolitu zawierającego około 1 do około 8% wagowych wody

20 w przeliczeniu na część niełatwą. Według sposobu tego wynalazku jako surowce można stosować izomery ksyleny, tj. p-X, m-X, o-X i EB. Surowiec może zawierać inne węglowodory aromatyczne, takie jak dwuetylobenzeny i cymeny.

30 Surowiec można dostarczać z wielu instalacji przemysłu petrochemicznego i rafineryjnego. W szczególności ksylen może pochodzić z poddanego obróbce reformatu. Surowiec może również zawierać w mniejszych ilościach parafiny, olefiny

lub inne węglowodory aromatyczne. W celu zabezpieczenia przed zniszczeniem adsorbentu przez reaktywne składniki surowca oraz przed zmniejszeniem selektywności adsorbentu na ksyleny, korzystne jest zmniejszenie zawartości substancji nieksylenowych podawanych jako surowiec. W wielu przypadkach, obecność węglodorów innego typu bardzo obniża możliwą do osiągnięcia selektywność. Adsorbent staje się wówczas prawie w ogóle nieselektywny w stosunku do dowolnego składnika surowca.

Specyficzne surowce, które można stosować zgodnie ze sposobem według wynalazku, zawierają co najmniej dwa izomery ksylenu wraz z możliwymi wtrąceniami pewnych prostolaneuchowych i rozgałęzionych parafin, cykloparafin i związków aromatycznych, takich jak benzen, toluen i naftaleny. Korzystne jest zastosowanie surowca zawierającego 80 do 100 LV % (objętościowy procent cieczy) izomerów ksylenu. Surowiec można podawać z reaktora do izomeryzacji ksylenu.

Można także stosować inne surowce, takie jak cymeny, dwuetylobenzeny lub inne węglowodory aromatyczne z jednej grupy związków, w postaci izomerów orto, meta i para. W szczególności dotyczy to orto, meta i para-dwuetylobenzenów wraz z butylobenzenem oraz izomerów orto-, meta- i para-cymenu wraz z butylobenzenem.

Desorbentami są te substancje, które są zdolne do wymiany izomerów para z adsorbentu. Sam desorbent powinien łatwo wymieniać się na izomery para, gdyż w przeciwnym razie adsorbent po zetknięciu z desorbentem byłby bezużyteczny.

Można stosować różne desorbenty w zależności od surowca lub konkretnej realizacji kolejnych procesów. Przy prowadzeniu procesu w fazie ciekłej lub gazowej we względnie stałej temperaturze, możliwe jest zastosowanie benzenu lub toluenu albo wyższych węglodorów aromatycznych, takich jak węglowodory aromatyczne C_8 lub dwuetylobenzeny. Jako desorbenty można stosować parafiny, cykloparafiny, olefiny lub schlorowane albo sulfonowane węglowodory.

Jeśli desorpcja przebiega w podwyższonej temperaturze i/lub pod próżnią, do wymywania izomeru para z centrów aktywnych adsorbentu można stosować gazy, takie jak powietrze, tlen, azot, lekkie węglowodory itp. Do całkowitego usunięcia izomeru para z adsorbentu wystarczające może być zastosowanie tylko wysokiej temperatury i próżni.

Selektywnie zaadsorbowany składnik nazywa się powszechnie ekstraktem surowca. Dla celów tego wynalazku ekstrakt oznacza izomer para, ponieważ ten izomer jest selektywnie adsorbowany przy użyciu opisanego tu adsorbentu. W pewnych przypadkach adsorbent może adsorbować dwa lub więcej izomerów para, tak jak dla mieszanin surowca o różnych ciężarach cząsteczkowych. Rafinatem nazywa się resztę, która pozostaje po selektywnym zaadsorbowaniu izomeru para z surowca.

Temperatura adsorpcji może zmieniać się od temperatury otoczenia do około 232°C (450°F) lub wyższej. Ciśnienie może zmieniać się w zakresie od około ciśnienia atmosferycznego do 69 atm

(1 000 psig) lub więcej. W celu zmniejszenia kosztu instalacji przemysłowych korzystne jest zastosowanie ciśnienia od około 2,4 do 14,6 atm (20 do 200 psig). Temperatura powinna być na tyle wysoka, aby surowiec i desorbent mogły przepływać z wystarczającą szybkością wokół selektywnych centrów aktywnych adsorbentu. Proces można prowadzić w fazie ciekłej lub gazowej.

Desorpcję można prowadzić w warunkach ciśnienia i temperatury opisanych dla adsorpcji. W celu lepszego usunięcia izomerów para z adsorbentu można również stosować oczyszczony strumień.

Sposób według wynalazku można realizować w układzie ciekłym ze złożem nieruchomym, w układach ciągłych, z symulacją ruchomego złoża oraz w układach ze złożem ruchomym. Najkorzystniejsze są układy z symulacją złoża ruchomego.

Określenie „część nielotna” w odniesieniu do zeolitu oznacza, że zeolit ogrzewano w temperaturze około 500°C do stałej wagi.

Niektóre zeolity zawierają spoiwo. Do określenia zawartości wody w takich adsorbentach przyjmuje się, że woda jest równomiernie rozdzielona pomiędzy spoiwo i zeolit.

W celu zmierzenia zawartości wody w zeolicie w przeliczeniu na część nielotną, sito ogrzewa się najpierw dla odpędzenia pewnej ilości lotnych substancji. Po upływie pewnego okresu czasu, jedyną odpędzaną substancją jest woda. Suszenie przerywa się w momencie gdy adsorbent nie zawiera wody. Adsorbent wyjmuję się z pieca i chłodzi się w eksykatorze. Część wyjmuję się do zastosowania jako adsorbent, a część pozostawia się. Tę pozostawioną część adsorbentu suszy się dalej w temperaturze 500°C aż do stałej wagi. Z różnicy ciężarów można obliczyć procent wagi wody w adsorbencie.

Adsorbenty, które można stosować zgodnie ze sposobem według wynalazku są na ogół krystalicznymi glinokrzemianami lub sitami molekularnymi i mogą to być zarówno naturalne jak i syntetyczne glinokrzemiany.

Można stosować zeolity typu X i typu Y. Do zeolitów tych należą krystaliczne glinokrzemiany zbudowane z trójwymiarowych, wzajemnie połączonych komórek, co opisano w patentach amerykańskich nr 2 882 244 i 3 130 007.

Jako adsorbenty rozpatruje się tu nie tylko zeolity typu Y w formie sodowej, lecz także substancje krystaliczne otrzymywane z takiego zeolitu przez częściową lub całkowitą wymianę kationu sodowego na inny kation lub grupy kationów. Podobnie, zeolit typu X również może być wymieniaczem jonowym.

Metody wymiany kationów znane są w technologii wytwarzania krystalicznych glinokrzemianów. Polegają one na ogół na zetknięciu zeolitu z wodnym roztworem rozpuszczalnych soli kationu lub kationów, które mają być wprowadzone do sieci zeolitu.

W celu zwiększenia selektywności zeolitu dla izomerów para można do niego wprowadzać metale grupy IA, IIA i IB. Specyficznymi kationami wykazującymi najlepszą selektywność dla p-X w sto-

sunku do EB są kationy litu, sodu, potasu, rubidu, cezu, berylu, magnezu, wapnia, strontu, baru, srebra, manganu, kadmu i miedzi. Te właśnie kationy powinno się stosować w procesie rozdzielania p-X i EB metodą adsorpcji. W przypadku zastosowania tych kationów, najlepiej adsorbowanym składnikiem mieszaniny surowca jest p-X.

Do rozdzielania p-X i EB szczególnie nadają się następujące kombinacje kationów. Są to kationy baru i potasu, potasu i berylu, potasu i manganu, rubidu i baru, cezu i baru, miedzi i kadmu, miedzi i srebra, cynku i srebra oraz miedzi i potasu.

Najlepszą selektywność dla p-X w stosunku do m-X i o-X wykazują kationy potasu, baru, sodu, srebra oraz pary następujących kationów: potasu i baru, potasu i berylu, potasu i magnezu, potasu i rubidu, potasu i cezu, baru i rubidu, cezu i baru oraz miedzi i potasu.

W przypadku wymiany kationów jednego rodzaju na zeolicie zawartość kationów w przeliczeniu na część nielotną zeolitu może wynosić od 5 do 75% wagowych, w zależności od ciężaru cząsteczkowego wymienianej substancji. Pojedyncze jony mogą występować na zeolicie w stężeniach od około 1 do 100% kationów (na ogół sodu lub wapnia) znajdujących się na zeolicie przed wymianą. Procentowy udział wymiany jonowej można obliczyć ze stosunku krzemionki do tlenku glinu w zeolicie danego typu, zawartości wody i ewentualnie zawartości spoiwa.

W przypadku umieszczenia w zeolicie kationów więcej niż jednego rodzaju należy rozważyć dwa zagadnienia, tj. zakres wymiany jonowej i stosunek poszczególnych kationów w zeolicie. Jeśli pary kationów są kationami metali grupy IIA i IA wówczas wagowy stosunek tych składników może zmieniać się od około poniżej 1 aż do około 80, w zależności od ciężaru cząsteczkowego danego metalu. Szczególnie korzystne jest zastosowanie zeolitu, który zawiera kationy baru i potasu w stosunku wagowym baru do potasu od około 1:1 do około 40:1, a najlepiej około 1:1 do około 30:1. Szczególnie korzystny jest stosunek od około 5:1 do około 25:1. Przy użyciu metali grupy IIA i IA kationy mogą zajmować od około 20 do 100% miejsc jonowymiennych zeolitu. Kationy metali innych grup zajmują na ogół około 10 do około 100% dostępnych miejsc.

W badaniach różnych adsorbentów szczególne znaczenie mają dwie własności. „Objętość selektywna”, adsorbentu, tj. ta objętość adsorbentu, która selektywnie adsorbuje ekstrakt z surowca. „Objętość nieselektywna”, tj. martwa część objętości adsorbentu, np. kanałiki adsorbentu nie zawierające selektywnych miejsc adsorpcyjnych i przestrzenie międzywęzłowe pomiędzy cząstkami adsorbentu.

Na załączonym rysunku graficznie przedstawiono wpływ zawartości wody na selektywność. Na odciętej odłożono procent wagowy wody w adsorbencie (w przeliczeniu na część nielotną), a na rzędnej selektywność.

Linie ciągle wskazują zeolit typu X zawierający wyłącznie jon barowy, linie przerywane

wskazują zeolit typu X zawierający jony barowe i potasowe.

Kwadraciki oznaczają selektywność B adsorbentu dla p-X w stosunku do m-X. Trójkątki oznaczają selektywność B dla p-X w stosunku do o-X. Kółka oznaczają selektywność B dla p-X w stosunku do EB.

Ogólnie rzecz biorąc, dwa różne adsorbenty wykazują bardzo podobną zmianę selektywności wraz ze zmianami zawartości wody. Zeolit typu X zawierający jony barowe wykazuje wyższą ogólną selektywność niż zeolit zawierający jony barowe i potasowe przy podobnych zawartościach wody.

Jak przedstawiono na rysunku, krzywa selektywności B dla p-X w stosunku do innych aromatycznych izomerów C_8 osiąga maksimum. Optymalna selektywność B dla p-X w stosunku do m-X i o-X wypada przy około 2 do 3% wagowych wody. Selektywność B dla p-X w stosunku do EB (który w tym przypadku ogranicza B) osiąga jednakże maksimum przy około 1,2 do 2,0% wagowych wody. W każdym razie, w zależności od składu surowca, zawartość wody można zmieniać od około 1 do około 5. Gdy surowiec nie zawiera etylobenzenu stężenie wody może się zmieniać nawet w szerszych granicach, od poniżej 1 aż do 8% wagowych i więcej. Przy górnych granicach zawartości wody adsorbent, z uwagi na duże obciążenie wodą, wykazuje mniejszą zdolność adsorpcyjną i proces może być nieekonomiczny.

Takich samych wyników można spodziewać się dla para-cymenu w stosunku do orto-cymenu, meta-cymenu i izomerów izobutylobenzenu, dla para-dwuetylobenzenu w stosunku do orto-dwuetylobenzenu, meta-dwuetylobenzenu i izomerów butylobenzenu oraz dla surowca zawierającego inne izomery o konfiguracji para, meta, i orto razem z jednoalkilopodstawionym izomerem, który jest analogiem etylobenzenu.

Sposób według wynalazku ilustruje następujący przykład.

Przykład. Badaniom poddaje się dwa adsorbenty zawierające różne ilości wody. Wyniki wskazują na konieczność wyboru właściwej ilości wody w adsorbencie w celu zwiększenia selektywności zeolitu zawierającego bar.

Do badań stosuje się surowiec zawierający po 5% LV każdego z izomerów o-X, m-X, p-X, EB i n-nonanu, 19,2% LV para-dwuetylobenzenu, 45,2% LV meta-dwuetylobenzenu, 5,6% LV orto-dwuetylobenzenu i 5% LV butylobenzenu. Surowiec stanowią węglowodory aromatyczne C_8 rozcieńczone w mieszaninie dwuetylobenzenu jako desorbencie. N-nonan stosuje się jako substancję znaczącą, która na podstawie analizy chromatograficznej wskazuje kiedy desorbent wyjmuje surowiec z adsorbenta.

Jako desorbent stosuje się mieszaninę dwuetylobenzenu, tj. 60,4% LV meta-dwuetylobenzenu, 7,4% LV orto-dwuetylobenzenu, 25,6% LV para-dwuetylobenzenu i 6,6% LV butylobenzenu. Mieszaninę tę stosuje się również do rozcieńczenia surowca.

Oba badane adsorbenty są zeolitami typu X.

Jeden z nich jest krystalicznym glinokrzemianem typu X w całości zawierającym jony barowe. Zeolit ten składa się z około 40,1% wagowych krzemionki, 29,4% wagowych tlenku glinu, 1,1% wagowych tlenku sodu i około 29,4% wagowych tlenku baru. Zawiera on około 20% wagowych spoiwa glinowego składającego się z mieszaniny krzemionki i tlenku glinu. Jako drugi adsorbent stosuje się krystaliczny glinokrzemian o podobnej budowie typu X zawierający zarówno jony barowe jak i potasowe. Zeolit ten składa się z około 41,0% wagowych krzemionki, 29,2% wagowych tlenku glinu, 0,7% wagowych tlenku sodu, 3,2% wagowych tlenku potasu i około 25,6% wagowych tlenku baru. Oba adsorbenty zawierają wodę w ilości od około 0,5 do 7% wagowych.

Badania prowadzi się w spiralnej kolumnie miedzianej o długości 1,5 metra (5 stóp) zawierającej 70 cm³ adsorbentu. Kolumnę utrzymuje się w stałej temperaturze około 150°C. Ciśnienie utrzymuje się na poziomie umożliwiającym prowadzenie procesu w fazie ciekłej. W kolumnie umieszcza się około 70 cm³ adsorbentu o rozmiarach ziarn od około 0,4 do 1,2 mm (14 do 40 mesh). Do kolumny podłącza się chromatograf gazowy do analizy składu strumienia wypływającego.

Czysty desorbent przepuszcza się przez złożę adsorbentu w kolumnie z godzinową szybkością objętościową cieczy około 1 (LSHV) do chwili aż cały adsorbent z kolumny styka się z desorbentem. Następnie, w ciągu 10 minut przepuszcza się przez kolumnę surowiec z szybkością 1 LSHV. Po tym 10-cio minutowym okresie przepuszczania surowca, przez kolumnę przepływa desorbent z szybkością

Tabela I

Opis adsorbentu	% wagowy wody*	Selektywność		
		P/E	P/M	P/O
Ba, typ X	0,5	1,98	2,29	1,81
Ba, typ X	2,4	2,13	3,70	3,40
Ba, typ X	3,6	1,77	3,63	3,37
Ba, typ X	5,5	1,66	3,06	2,94
Ba, typ X	7,1	1,54	2,38	2,38
Ba-K, typ X	0,6	1,69	2,45	2,69
Ba-K, typ X	1,9	1,71	2,87	2,69
Ba-K, typ X	2,4	1,57	3,67	3,13
Ba-K, typ X	3,5	1,50	3,68	3,26
Ba-K, typ X	5,5	1,45	3,16	2,99

*) procent wody w przeliczeniu na część nielotną

1 LSHV do chwili wymycia całego surowca aromatycznego z kolumny. Na podstawie analizy chromatograficznej określa się zmienny skład wypływającego strumienia. Z tego z kolei można obliczyć selektywność adsorbentu dla różnych izomerów C₈. Selektywność określa następujące równanie:

$$\text{Selektywność} = B_{x/y} = \frac{(x/y) a}{(x/y) b},$$

w którym litery x i y oznaczają składniki badanego surowca oraz indeksy a i b oznaczają odpowiednio fazę zaadsorbowaną i niezaadsorbowaną.

Wyniki tych badań przedstawiono poniżej w tabeli I. Jak widać z tych danych, istnieje pewna zawartość wody, przy której wszystkie selektywności para-ksylenu, tj. w stosunku do etylobenzenu, meta-ksylenu, i orto-ksylenu wykazuje wartość maksymalną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdzielania węglowodorów aromatycznych z surowca zawierającego mieszaninę izomerów aromatycznych, w tym izomerów para, **znamienny tym**, że styka się surowiec z adsorbentem wybranym z grupy zeolitów typu X i Y i adsorbuje się selektywnie izomer para z adsorbentem, przy czym stosuje się zeolit zawierający od około 1 do około 8% wagowych wody w przeliczeniu na część nielotną.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się mieszaninę izomerów aromatycznych C₈, izomerów aromatycznych C₉, mieszaninę izomerów aromatycznych C₁₀ i izomerów aromatycznych C₁₁.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że w pozycjach wymieniających kationy zeolit zawiera kationy barowe.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że kationy barowe zajmują do około 75% pozycji wymieniających kationy w zeolicie.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że zeolit zawiera około 1 do około 5% wagowych wody w przeliczeniu na część nielotną.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się izomery ksylenu i etylobenzenu.

7. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się izomery dwuetylobenzenu.

8. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się izomery cymenu.

