

SORPČNÍ MATERIÁLY PRO ODSTRANĚNÍ NEČISTOT OBSAŽENÝCH V PROPYLENU Z FLUIDNÍHO KATALYTICKÉHO KRAKOVÁNÍ

MICHAL ZBUZEK^a, VLASTIMIL RUBÁŠ^b
a JAN KRATOCHVÍLA^c

^a UNIPETROL RPA, s.r.o., Areál Chempark, Záluží 1, 436 70, Litvínov, ^b Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., Areál Chempark, Záluží 1, 436 70, Litvínov, ^c UNIPETROL RPA, s.r.o. - POLYMER INSTITUTE BRNO, odštěpný závod, Tkalcovská 36/2, 656 49 Brno
michal.zbuzek@unipetrol.cz

Došlo 22.6.15, přepracováno 3.8.16, přijato 5.6.17.

Klíčová slova: propylen, polymerace, polypropylen, stopové nečistoty, katalytické jedy, adsorbenty, molekulová síta, aktivovaná alumina, technologie čištění

Obsah

1. Úvod
2. Nečistoty obsažené v propylen
3. Typy adsorbentů pro čištění propylen
 - 3.1. Molekulová síta na bázi zeolitů
 - 3.2. Aktivovaná alumina
 - 3.3. Hybridní adsorbenty
 - 3.4. Adsorbenty na bázi směsných oxidů kovů mědi, zinku a zirkonia
 - 3.5. Srovnání účinnosti různých typů adsorbentů
4. Technologické varianty adsorpčního čištění propylen
 - 4.1. Pětistupňová technologie
 - 4.2. Čtyřstupňová technologie
 - 4.3. Třístupňová technologie
5. Závěr

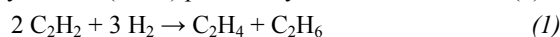
1. Úvod

Propylen, který se vyrábí především pyrolýzou uhlovodíků, je po ethyleny druhou nejdůležitější petrochemickou surovinou. V roce 2011 bylo ve světě vyrobeno cca 80 mil. tun propylen, zhruba 18 % z celkové produkce bylo vyrobeno v Evropě¹.

Více než polovina produkce C₃H₆ se spotřebovává na výrobu polypropylen². Zvyšující se poptávku po C₃H₆ vykrývá do jisté míry produkce C₃H₆ z fluidního katalytického krakování (FCC)³. Proces FCC a obecně štěpné procesy v posledním desetiletí zažívají celosvětový rozvoj. Podstatou FCC je katalytické štěpení těžkých ropných frakcí, při kterém vznikají lehčí frakce, zejména – plyny

s obsahem C₃H₆, benziny a lehký cyklový olej⁴. V závislosti na vstupní surovině, katalyzátoru či reakčních podmínkách lze proces FCC provozovat s maximálním výtěžkem C₃H₆ nebo benzínu, popř. lehkého cyklového oleje (LCO). Tyto základní provozované režimy jsou znázorněny i s výtěžky hlavních produktů v tab. I (cit.^{5,6}).

Tento článek se zabývá problematikou sorpčního čištění C₃H₆ zejména se zaměřením na C₃H₆ z FCC. Před polymerací je totiž nezbytné ze surového C₃H₆ odstranit nečistoty, které mohou výrazně ovlivnit aktivitu polymeračních Zieglerových-Nattových katalyzátorů a to i tehdy, jedná-li se o stopové koncentrace nečistot. V mezním případě mohou vyšší koncentrace nečistot zcela zastavit polymerační reakci⁷. Odstranění nečistot z propylenu použitím sorpčního materiálu je pouze jeden ze způsobů, kterými lze jedy polymeračních katalyzátorů ze surového proudu C₃H₆ odstranit. Dalším procesem může být kryogenní destilace, kterou byl od 50. let separován methylacetylen od C₃H₆. Tento proces je ovšem energeticky náročný a v poslední době je často nahrazován levnějším, avšak obdobně účinným čištěním na sorbentech NaLiA, zeolit 4A a AlPO₄ (cit.⁸). Kyslíkaté a sirmé nečistoty mohou být ze surového C₃H₆ odstraněny rektifikací⁹. Nevýhodou rektifikace jsou vyšší náklady na její výstavbu a vyšší náročnost provozu celého zařízení v porovnání s adsorbéry naplněnými různými typy sorbentů. Některé nečistoty jako jsou acetylen, resp. dieny mohou být procesem selektivní hydrogenace v přítomnosti vodíku a katalyzátoru na bázi drahých kovů (Pd/Pt) přeměněny na C₂H₄ dle rovnice (1).



Nevýhodou tohoto katalytického procesu je jeho náročnost na řízení reakce a skutečnost, že v malé míře dochází k nežádoucí hydrogenaci C₃H₆ podle reakce (2)^{10,11}.



Vzhledem k tomu, že při procesu FCC se zpracovávají těžké a často nerafinované ropné frakce (zbytky), je i kvalita vyráběného C₃H₆ z tohoto procesu výrazně horší ve srovnání s kvalitou C₃H₆, produkovaného pyrolýzou lehčích a rafinovaných ropných frakcí.

Dříve se při výrobě polypropyleny používaly nenosičové katalyzátory. Nyní se používají téměř výhradně katalyzátory nosičové, které jsou výrazně aktivnější. V případě málo aktivních nosičových katalyzátorů byl dávkován přibližně 1 g TiCl₃ na 1 kg C₃H₆. V případě vysoce aktivních nosičových katalyzátorů se dávákuje 10–50 mg kg⁻¹ C₃H₆, což při obsahu Ti 1–5 hm.% znamená 1–2 mg TiCl₃ na 1 kg propylen¹². Zatímco při výrobě polypropyleny na nenosičových katalyzátorech vyhovovala relativně nízká čistota C₃H₆ s obsahem vlhkosti a kyslíku na hladině 0,1 hm.%, u vysoce aktivních Zieglerových-Nattových katalyzátorů ovlivňuje polymeraci přítomnost vlhkosti

Tabulka I
Výtěžky propylenu na základě provozovaného režimu procesu FCC 5

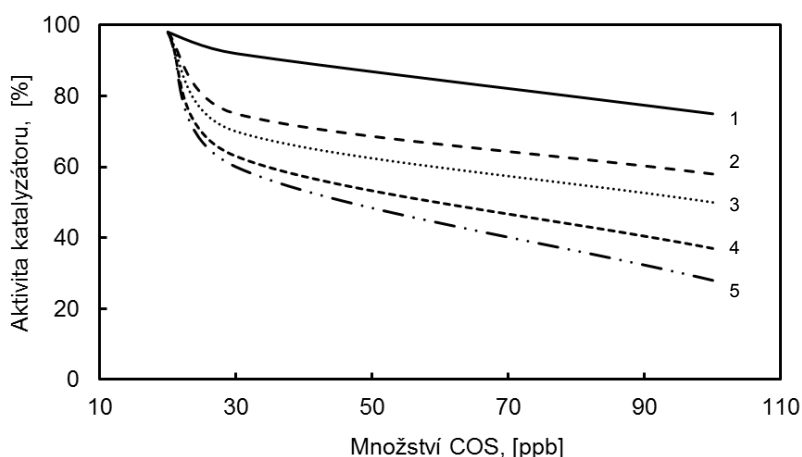
Produkt	Benzin [% hm.]	Benzin + LPG [% hm.]	Propylen [% hm.]
Ethylen	0,83	1,42	7,10
Ethan	0,90	0,94	1,21
Propylen	4,76	10,03	18,10
Propan	1,84	3,52	2,18
C4	11,75	16,00	13,63
Benzin	54,36	43,94	35,21
LCO	12,07	10,60	8,98
Těžký olej	8,99	8,05	7,09
Koks	4,50	5,50	6,50

a kyslíku již na úrovni 1 mg kg^{-1} . Jak výrazně se aktivita polymeračních katalyzátorů snižuje v závislosti na přítomnosti např. karbonylsulfidu v C_3H_6 , je znázorněno na obr. 1.

2. Nečistoty obsažené v propylenu

Vliv nečistot přítomných v propylenu na aktivitu polymeračních katalyzátorů je velmi komplikovaný. Hlavním důvodem je současné působení širokého spektra těchto nečistot na polymerační reakci. Může docházet k dějům, při nichž konkrétní nečistoty chemicky reagují s polymeračním katalyzátorem za vzniku méně aktivního komplexu nebo se tyto nečistoty mohou koordinovat na aktivní centrum a tím ho dočasně nebo trvale blokovat. Kromě toho některé katalytické jedy mohou vytvářet kopolymery, které ovlivňují podmínky polymerace C_3H_6 , případně oxidují

nebo redukují aktivní polymerační centrum^{14,15}. Aktivní centra polymeračních katalyzátorů jsou tvořena přechodnými kovy (Ti, V, Zr, Hf), jež mají vlastnosti Lewisových kyselin. Aktivní centra mají tendenci vytvářet komplexy s ne vazebnými elektronovými páry na atomech dusíku, kyslíku a síry. Vytvořený komplex je silnější než komplex přechodného kovu s π -elektrony dvojně vazby alkenu. Výsledkem je deaktivace aktivních polymeračních center katalyzátoru a inhibice. K znečišťujícím látkám, které jsou velmi často přítomny v propylenu určeného k polymeraci a zároveň mohou ovlivnit aktivitu polymeračního katalyzátoru¹⁶, patří zejména CO, CO_2 , COS, AsH_3 a PH_3 . Koncentrace těchto nečistot na úrovni mg kg^{-1} a dokonce až jednotek ppb může způsobit výrazné snížení aktivity polymeračního katalyzátoru¹⁷. Mezi další látky, které znečišťují propylen, patří H_2O , ROH, O_2 , sirmé a dusíkaté látky včetně H_2S a NH_3 , ale také dieny a acetyleny¹⁸. Uvedené nečistoty se z procesního proudu C_3H_6 obvykle odstraňují



Obr. 1. Vliv přítomnosti COS v propylenu na aktivitu polymeračních katalyzátorů¹³. 1, 2, 3 a 4 – Ziegler-Natta 1. až 4. generace, 5 – Metalloceny

adsorpci na pevných sorbentech. Proces čištění obvykle zahrnuje průchod znečištěného C_3H_6 jedním, obvykle však několika loži adsorbentů. Při nízké teplotě 20–40 °C se nečistoty odstraní adsorpci na jedné z provozních linek, zatímco na druhé simultánně provozované lince, obsahující dříve zachycené nečistoty, jsou tyto desorbovány. Desorpce se provádí horkým regeneračním plynem, podle typu adsorbentu při teplotě 200–300 °C. Po ochlazení je regenerované lože adsorbentu připraveno opět k adsorpci nečistot¹⁹.

V posledních letech narůstají aplikace sorbentů umožňující simultánní odstranění dalších nečistot. Některé druhy nečistot a zejména jejich koncentrace ovlivňují zcela zásadním způsobem typy použitých adsorbentů a pořadí jejich procesního nasazení při postupném odstraňování z C_3H_6 .

3. Typy adsorbentů pro čištění propylenu

Vzhledem ke značné rozmanitosti chemického složení a reaktivity katalytických jedů^{16–21} se k jejich odstranění používají různé kombinace adsorbentů²². Zcela zásadní podmínkou odstranění stopových nečistot z C_3H_6 je použití adsorbentů s nízkou reaktivitou vůči C_3H_6 .

3.1. Molekulová síta na bázi zeolitů

Zeolitické adsorbenty jsou synteticky vyrobená molekulová síta, kterými jsou krystalické alumosilikáty kovů. Kationty kovů nacházející se v krystalické struktuře molekulových sít vyvažují negativní náboj strukturního skeletu. Tyto kationty kovů vytvářejí elektrické pole vyznačující se silnou přitažlivostí pro polární molekuly. Relativní polarita molekul běžných nečistot, které se obvykle nacházejí při výrobě a zpracování C_3H_6 klesá v řadě: $H_2O > NH_3 > CH_3OH > H_2S > CO_2 > COS > C_2H_4$. Voda má v této řadě nejvyšší polaritu a je proto molekulovými síty snadno zachycena²³.

V tab. II jsou uvedeny tři základní typy molekulových sít, které jsou nejvíce používány při čištění propylenu, součástí tabulky jsou rovněž druhy nečistot, které jsou na

daném molekulovém sítu sorbovány a které nikoliv.

Molekulové síto typu 3A je díky velmi malé velikosti pórů (< 0,3 nm) vysoce efektivní pro odstranění vody a amoniaku z proudu C_3H_6 (cit.^{25–27}).

Molekulové síto typu 13X vykazuje nejvyšší adsorpční kapacitu ze všech molekulových sít pro většinu polárních sloučenin. Díky větším pórům (< 0,8 nm) adsorbují i nečistoty s větším průměrem molekul, jako jsou rozvětvené kyslíkaté a sírné sloučeniny. Nevýhodou molekulového síta typu 13X a dalších široko-poréznych molekulových sít je, že vyžadují zvláštní provozní postupy, protože snadno adsorbují rovněž C_3H_6 za uvolnění velkého množství tepla. Aby se zabránilo nežádoucím exotermním interakcím propylenu s molekulovým sítem, provádí se tzv. preadsorpce. Tento proces spočívá v řízeném nasycení adsorbentu působením plynného proudu obsahujícího C_3H_6 v koncentracích pod 5 hm.% ve směsi s neadsorbovatelným plynem tak, aby adsorpční teplo uvolněné v loži adsorbentu bylo bezpečně odvedeno. Časový sled procesních operací je uveden v tab. III.

3.2. Aktivovaná alumina

Na rozdíl od úzko-poréznych zeolitů vykazují aktivované aluminy široko-porézni strukturu (< 0,8 nm), která je přístupná prakticky pro všechny složky přítomné v C_3H_6 . Z toho důvodu nelze využít sorpce nečistot podle velikosti jejich molekul. Modifikace povrchových vlastností aluminy anorganickými aditivami nebo promotory již během výroby se běžně využívá ke zvýšení účinnosti adsorpce. Aktivované aluminy se vyznačují vynikající účinností odstraňování nečistot²⁸.

V C_3H_6 přítomné lehké kyselé plynné složky, jako jsou CO_2 , H_2S a COS , lze velmi snadno odstranit použitím právě tohoto typu adsorbentu. Na jiném typu aluminy lze zachytit bazické složky jako NH_3 , aminy a kyslíkaté látky. Podstata odstranění těchto kyselých složek spočívá v jejich chemisorpci²⁹.

Další výhodou těchto adsorbentů, na rozdíl od molekulových sít, je slabá afinita k reaktivním polárním sloučeninám jako je C_3H_6 . Vzhledem k malé nebo žádné adsorpční afinitě propylenu je proto velmi malé i adsorpční

Tabulka II

Typy molekulových sít a druhy adsorbovaných a neadsorbovaných molekul²⁴

Typ síta	Průměr pórů [nm]	Adsorbované molekuly	Neadsorbované molekuly
3A	< 0,3	H_2O , NH_3	C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 a vyšší uhlovodíky
4A	< 0,4	C_2H_5OH , H_2S , CO_2 , SO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 a C_3H_6	C_3H_8
13X	< 0,8	nečistoty s větším průměrem molekul, rozvětvené O_2 , S sloučeniny, dále benzen, toluene	všechny nečistoty při zpracování propylenu jsou menší než 0,8 nm

Tabulka III
Časový sled procesních operací pro molekulová síta²²

Časový sled (hodiny)	Lože 1	Lože 2
0–8	adsorpce	desorpce
8–14	(fáze pracovní)	(viz lože 1)
14–24		
24–32	vyhřívání	adsorpce
32–38	chlazení	
38–48	předadsorpce	

teplo uvolněné adsorpcí C₃H₆ na aktivované alumině. Z toho důvodu není vyžadován proces pre-adsorpce, jako by tomu bylo v případech, když by použitými materiály pro zachycení nečistot z propylenu byly např. molekulová síta. Tvorba dodatečně vznikajících nečistot, jako jsou oligomery propylenu, je za běžných procesních podmínek prakticky vyloučena²².

3.3. Hybridní adsorbenty

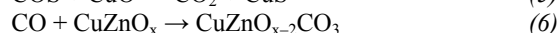
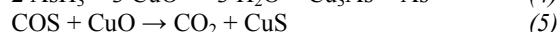
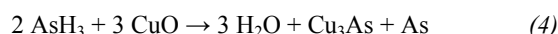
Hybridní adsorbenty jsou homogenní kombinací promotované aluminu a široko-porézního molekulového síta. Využívají tak současně charakteristiky obou typů adsorbentů. Kvalitní hybridní adsorbent vykazuje současně dobrou adsorpční kapacitu, jak pro lehké kyselé plyny, tak pro široké rozmezí i jiných polárních molekul.

Tento typ adsorbentů vyniká vysokou selektivitou a současně poměrně vysokou adsorpční kapacitou. Používají se zejména pro sorpci lehkých kyselých plynů s nízkou reaktivitou a nízkým adsorpčním teplem. Přestože hybridní adsorbent obsahuje zeolitickou složku, je-li vhodně vyroben, nevyžaduje proces předadsorpce. Eliminace této operace a současně udržení účinnosti zachycení různých polárních sloučenin včetně lehkých kyselých plynů poskytuje výrobcům olefinů významné procesní výhody. Jedinečné vlastnosti hybridních adsorbentů poskytují dodatečnou ochranu vůči nepředvídatelným, příp. neočekávaným typům nečistot přítomných v proudu C₃H₆ a zaručují tak bezpečný proces čištění²³.

3.4. Adsorbenty na bázi směsných oxidů kovů mědi, zinku a zirkonia

Tento typ adsorbentů je naprosto nezbytný pro čištění C₃H₆ z procesu FCC, neboť odstraňuje nečistoty, jako jsou AsH₃, PH₃, COS, H₂S.

Tyto nečistoty jsou na uvedených sorbentech selektivně zachycovány na velmi nízké koncentrace, což je nezbytné z hlediska jejich nepříznivého vlivu na polymerační katalyzátory. Složka adsorbentu CuO na sebe nevratně váže výše uvedené nečistoty oxidačně-redukčním mechanismem:



Voda a oxid uhličitý jsou vedlejšími produkty těchto reakcí. Při volbě postupu čištění propylenu je proto nezbytné tento typ sorbentu nepoužívat v posledním stupni čištění propylenu. Moderní sorbenty na bázi směsných oxidů kovů (CuO/ZnO) vykazují vysokou kapacitu adsorpce uvedených nečistot a zároveň vykazují nízkou reaktivitu vůči C₃H₆.

3.5. Srovnání účinnosti různých typů adsorbentů

V této kapitole jsou uvedeny účinnosti různých druhů sorbentů (viz tab. IV), včetně konkrétních doporučení pro odstraňování typických nečistot, které mohou být přítomny ve znečištěném C₃H₆. Maximální adsorpční kapacitu (pro konkrétní nečistoty) vykazují jak adsorbenty na bázi molekulového síta, tak promotované aluminu nebo adsorbenty na bázi směsných oxidů kovů (CuO/ZnO). Molekulové síto 13X vyžaduje proces předadsorpce, naproti tomu hybridní adsorbenty nabízejí možnost odstranění širokého rozmezí nečistot bez nutnosti předřazení jejich pre-adsorpce. Hybridní adsorbenty mohou vykazovat nižší kapacitu při čištění C₃H₆ (při srovnatelně vynaložených nákladech).

V ideálním případě by neměly adsorbenty vykazovat žádnou katalytickou aktivitu vůči C₃H₆, který má být rafinován. Většina adsorbentů tento požadavek plně splňuje. V některých případech zpracování C₃H₆ však mohou nastat závažné problémy³⁰. Jednou z potenciálně možných reakcí je oligomerace C₃H₆, ke které dochází na silně kyselých centrech na povrchu použitého adsorbentu. Oligomerace lze obecně znázornit reakcí:



Oligomerační reakce jsou silně exotermní, způsobují neřízený nárůst teploty a je proto nutné věnovat jim náležitou pozornost zejména z pohledu zachování bezpečného provozu výrobního zařízení. Dále může docházet k reakcím, při kterých vznikají souběžně nebo následně různé jiné nečistoty, než které byly původně v C₃H₆ přítomny. Může tak rovněž docházet k situacím, že nově vzniklé nečistoty jsou obtížněji odstranitelné než nečistoty, které byly přítomny původně. Tato skutečnost je typická zejména pro adsorbenty obsahující směsné oxidy kovů (CuO/ZnO). Některé oxidy kovů mohou dokonce vytvářet vedlejší produkty souběžně s probíhajícím odstraněním požadované nečistoty z C₃H₆.

4. Technologické varianty adsorpčního čištění propylenu

Nečistoty ze surového proudu C₃H₆, který je určen k polymeraci, se obvykle odstraní několikastupňovým adsorpčním čištěním. Technologie čištění propylenu,

Tabulka IV
Srovnání účinností různých druhů adsorbentů při odstranění nečistot z propylenu²³

Skupina nečistot	Druh nečistoty	Druh adsorbentu	Adsorpční kapacita	Nutnost předadsorpce	Nutnost regenerace
Kyslíkaté sloučeniny	H ₂ O	MS-3A	vysoká	ne	ano
		hybridní adsorbent	střední	ne	ano
	CO ₂	promotovaná alumina	vysoká	ne	ano
		hybridní adsorbent	střední	ne	ano
	CH ₃ OH	MS-3A	vysoká	ne	ano
	hybridní adsorbent	střední	ne	ano	
	ROH, ROR'	MS-13X	vysoká	ano	ano
		hybridní adsorbent	střední	ne	ano
Sírné sloučeniny	H ₂ S	promotovaná alumina	vysoká	ne	ano
		hybridní adsorbent	střední	ne	ano
	COS	promotovaná alumina	střední	ne	ano
		hybridní adsorbent	vysoká	ne	ano
		směsné oxidy CuO/ZnO	vysoká	ne	ne
RSH, RSR', RSSR'	MS-13X	vysoká	ano	ano	
	hybridní adsorbent	střední	ne	ano	
Dusíkaté sloučeniny	NH ₃	MS-3A	vysoká	ano	ano
		hybridní adsorbent	střední	ne	ano
	RNH ₂	MS-13X	vysoká	ano	ano
		hybridní adsorbent	střední	ne	ano
Ostatní sloučeniny	AsH ₃	směsné oxidy CuO/ZnO	vysoká	ne	ne
	PH ₃		nízká		
	CO, O ₂	směsné oxidy CuZnZrO _{x-2} CO ₃	vysoká	ne	ano

umožňující odstranění nebo minimalizaci koncentrace všech přítomných nečistot v C₃H₆, které mohou mít silně negativní vliv při polymeraci, jsou nabízeny několika komerčními dodavateli. Jedna z navrhovaných technologií používá 5-stupňový způsob adsorpčního čištění. Tato technologie za pomoci 5 různých typů sorbentů odstraňuje prakticky všechny nečistoty, které by mohly ovlivnit aktivitu polymeračních Zieglerových-Nattových katalyzátorů. Další technologií je varianta 4-stupňového adsorpčního čištění se 2 adsorbéry v každém stupni čištění. Ve dvojici adsorbérů jsou umístěny dva typově podobné sorbenty odstraňující různé typy nečistot.

Poslední z navrhovaných technologií předpokládá, že k odstranění potenciálních nečistot, které snižují aktivitu polymeračních katalyzátorů, postačí 3-stupňové adsorpční čištění, přičemž jsou zde použity obdobné typy adsorbentů jako u 5-stupňové technologie. Jednotlivé technologie jsou podrobně popsány v následujících kapitolách.

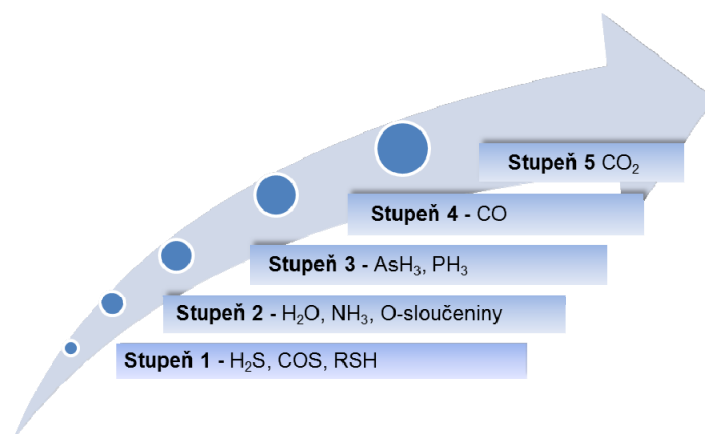
4.1. Pětistupňová technologie

Tato technologie používá v prvním adsorbéru buď

aluminu, kterou lze po nasycení regenerovat nebo sorbent na bázi směsných oxidů kovů (CuO/ZnO)³¹, který regenerovat nelze a po nasycení je nutná jeho výměna. V prvním stupni čištění jsou tak zachyceny zejména nečistoty jako H₂S, COS, merkaptany, ale rovněž AsH₃ a PH₃.

C₃H₆ zbavený výše uvedených nečistot postupuje dále do 2. adsorbéru, který je naplněn kombinací aktivovaných alumin³². V tomto stupni dochází k odstranění zbylých sírných sloučenin, které nebyly zachyceny již v 1. stupni čištění. Jsou zde zachyceny nečistoty, zejména voda, alkoholy a amoniak, ale i další kyslíkaté a dusíkaté sloučeniny. Aktivovaná alumina je po nasycení regenerována proudem horkého dusíku. Druhý stupeň čištění sestává ze dvou adsorbérů, jeden je ve fázi pracovní, to znamená, že odstraňuje nečistoty z C₃H₆, a druhý je ve fázi regenerace.

Ve 3. adsorbéru je nasypán sorbent na bázi směsných oxidů kovů (CuO/ZnO), pokud není nasypán již v 1. adsorbéru, anebo aktivovaná alumina. Jedná se o sorbenty, které selektivně odstraňují nečistoty AsH₃ a PH₃. Rozdíly mezi uváděnými sorbenty jsou opět ve způsobu regenerace. Promotované aluminy lze opětovně regenerovat, kdežto sorbenty na bázi oxidů směsných kovů se nere-

Obr. 2. Technologie 5stupňového adsorpčního čištění propylenu¹³

generují a je nutné je po čase vyměnit za nové. Ve 4. stupni čištění jsou adsorbenty selektivně zachyceny oxid uhelnatý a kyslík. Tyto nečistoty jsou zachyceny na koncentrace, které již nemají negativní dopad na aktivitu polymeračních katalyzátorů. V posledním 5. stupni jsou na speciálně upravené alumině odstraněny zbytky CO_2 a H_2O tak, aby bylo dosaženo polymerační čistoty C_3H_6 (obr. 2).

4.2. Čtyřstupňová technologie

Tato technologie sestává z dvojice dvou sériově zapojených adsorpčních stupňů. V každé dvojici adsorbérů je sendvičové uložení sorbentů. Surový kapalný propylen je nastříkovan do prvního adsorbéru shora dolů³³. Horní polovina adsorbéru obsahuje speciálně upravenou promotovanou aluminu, kterou lze po nasycení regenerovat. Na této promotované alumině se odstraní nečistoty H_2S , CO_2 , RSH , NH_3 , H_2O a zejména COS a to až pod úroveň 20 ppb (cit.³⁴). Následně C_3H_6 postupuje do spodní poloviny prvního adsorbéru naplněného vrstvou sorbentu na bázi směsných oxidů CuO/ZnO , který slouží k odstranění všech sirmých nečistot. Tento typ sorbentu nevratně zachycuje výše uvedené nečistoty oxidačně-redukčním mechanismem a vedlejšími produkty těchto reakcí jsou H_2O a CO_2 .

Sorbent na bázi oxidů kovů CuO/ZnO nelze tedy používat jako koncový stupeň čištění C_3H_6 . Z prvního adsorbéru je C_3H_6 odváděn do horní části druhého adsorbéru. Zde jsou odstraněny zbytky AsH_3 , PH_3 resp. zbývající H_2O , CO a kyslík. Tyto nečistoty jsou odstraněny sorbentem na bázi směsných oxidů CuO/ZnO . Koncové čištění zajišťuje speciálně upravená alumina, která je umístěna do spodní části druhého adsorbéru a níž jsou zachyceny zbytky CO_2 na velmi nízké koncentrace.

4.3. Třístupňová technologie

Tato zjednodušená technologie³⁵ používá v prvním adsorpčním stupni kombinaci molekulového síta 3A a aktivované aluminu. Jsou zde zachyceny nečistoty jako

H_2O , RSH , NH_3 a rovněž další kyslíkaté nečistoty. C_3H_6 zbavený uvedených nečistot dále vstupuje do 2. adsorbéru. Reaktor je ve druhém stupni naplněn speciálně upravenou aluminou, která je selektivní zejména vůči COS , H_2S a dalším sirmým nečistotám. V posledním stupni jsou na jiném typu aluminu zachyceny zbývající nečistoty, jako jsou AsH_3 , PH_3 , CO_2 , na velmi nízké koncentrace. Omezením této zjednodušené technologie je nezachycení kyslíku a CO , což je akceptovatelné pouze v případě nízkých koncentrací těchto složek obsažených ve vstupním C_3H_6 , které by zásadním způsobem neovlivňovaly funkci polymeračních katalyzátorů.

5. Závěr

Z uvedených postupů čištění propylenu z FCC na kvalitu požadovanou pro polymerační účely vyplývá, že pro odstranění obvykle přítomných nečistot se používají různé typy adsorbentů a katalyzátorů. Jedná se o molekulová síta, aktivované aluminu, hybridní adsorbenty a adsorbenty na bázi směsných oxidů kovů CuO/ZnO , resp. $\text{CuZnZrO}_{x-2}\text{CO}_3$. Nečistoty obsažené v proudu C_3H_6 se odstraňují prostou fyzikální adsorpcí, popř. adsorpcí spojenou s chemickou reakcí nečistoty na povrchu adsorbentu. V případě molekulových sít je typ 3A vysoce selektivní pro odstranění H_2O a NH_3 . Molekulová síta 13X vykazují nejvyšší adsorpční kapacitu pro většinu polárních sloučenin, protože adsorbují nečistoty s větším průměrem molekul, jako jsou kyslíkaté a sirmé sloučeniny. Nevýhodou molekulových sít 13X je nutnost předadsorpce před zahájením čištění propylenu. Aktivované aluminu lze použít k zachycení lehkých kyselých plynů typu CO_2 , H_2S , COS , ale i bazických látek, jako jsou NH_3 a aminy, či kyslíkatých látek a H_2O . Výhodou aluminu je malá afinita k propylenu, proto nevyžadují předadsorpci. Hybridní adsorbenty jsou homogenní kombinací promotované aluminu a široko-porézního molekulového síta. Využívají tak vlastností obou typů adsorbentů. Vynikají vysokou selekti-

vítou a adsorpční kapacitou jak pro lehké kyselé plyny, tak pro široké rozmezí bazických molekul, jako jsou NH_3 , aminy, kyslíkaté látky a H_2O . Výhodou je, že nevyžadují pre-adsorpci. Adsorbenty na bázi směsných oxidů kovů CuO/ZnO zachytí nečistoty, jako jsou AsH_3 , PH_3 , COS a další sirmé a některé kyslíkaté sloučeniny na základě oxidačně-redukčního mechanismu. Vedlejšími produkty těchto reakcí jsou H_2O a CO_2 . Z tohoto důvodu nemohou být umístěny v posledním stupni čištění C_3H_6 . Na rozdíl od předchozích typů nelze tyto adsorbenty regenerovat a po vyčerpání jejich kapacity musí být vyměněny za nové. Zvláštní část adsorbentů na bázi směsných kovů a jejich oxidů $\text{CuZnZrO}_{x-2}\text{CO}_3$ se používá zejména pro zachycení nečistot O_2 , resp. CO . Ve srovnání s předchozím typem tyto ovšem lze regenerovat.

Uvedené informace mohou sloužit nejen pro pracovníky výzkumu a vývoje, ale rovněž zpracovatelům znečištěného propylenu.

Tato publikace je výsledkem projektu řešeného s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky, které poskytlo prostředky v rámci institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace. Publikace byla začleněna do Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky prostřednictvím projektu Rozvoj centra UniCRE, identifikační kód LO1606.

LITERATURA

- CHEMSYSTEMS: Evolving Propylene Sources – Solution to Supply Shortages? Marketingová studie, Nexant Inc., New York, leden 2012. <http://www.slideshare.net/emeamarketing/european-propylene-and-polypropylene>.
- Plotkin J. S.: *Catal. Today* 106, 10 (2005).
- Tallman M. J., Curtis N.: *Hydrocarbon Eng.* 2010, 1.
- Blažek J., Rábl V.: *Základy zpracování a využití ropy*, str. 92. Skriptum VŠCHT, 2. vyd. Praha 2006.
- Couch K. A., Glavin J. P., Wegerer D. A., Qafisheh J. A.: *Pet. Technol. Quarterly Q3*, 33 (2007).
- Couch K. A.: *105th NPRA Annual Meeting, San Antonio*, 18. – 20. 3. 2007.
- Aitani A. M., v knize: *Encyclopedia of Chemical Processing* (Lee S., ed.), kap. Propylene Production. Taylor&Francis, New York 2006.
- Padin J., Rege S. U., Yang T. R., Cheng L. S.: *Chem. Eng. Sci.* 55, 4525 (2000).
- Norman N. H., Millington N. J.: US Patent 3,134,726.
- Bender M.: *21st Annual Saudi-Japan Symposium Catalysts in Petroleum Refining & Petrochemicals, Dhahran, Kingdom of Saudi Arabia – Nov. 2011*, DGMK, Tagungsbericht 2010.
- Rudolf P., Bender M., Koch M.: WO 2008/023051 A1.
- Galli P., Vecellio G.: *Prog. Polym. Sci.* 26, 1287 (2001).
- Firemní materiály BASF: Adsorbents for Petrochemical Purification, BF-9324, Rev. 12/2010, www.catalysts.basf.com/adsorbents, staženo 14. 7. 2012.
- Mejzlik J., Lesná M., Kratochvíla J.: *Adv. Polym. Sci.* 81, 23 (1987).
- Biela B., Moore R., Benesch R., Talbert B., Jacksier T.: *Gulf Coast Conference, Galveston Island, TX, 22 Oct. 2003*.
- Kim L., Woo S. I.: *Polym. Bull.* 23, 35 (1990).
- Tangjituabun K., Kim S. Y., Hiraoka Y., Taniike T., Terano M., Jongsomjit B., Praserttham P.: *Chin. J. Polym. Sci.* 26, 547 (2008).
- Caunt A. D.: *British Polym. J.* 13, 22 (1981).
- Northrop S., Sundaram N.: *57th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma*, 25. – 27. 2. 2008.
- Han T. K., Ko Y. S., Park J. W., Woo S. I.: *Macromolecules* 29, 7305 (1996).
- Detrait J. C., Grootjans J. F.: *Oil Gas J.* 1994, 50.
- Kimura T., Sugahara Y., Kuroda K.: *Microporous Mesoporous Mater.* 22, 115 (1998).
- Gorawara J.: *AICHE Paper 13F, Spring National Meeting, Tampa, FL, USA*, 26. – 30. 4. 2009.
- Firemní materiály UOP: Purification of olefin and polymer process streams, UOP5547, July 2011, www.uop.com, staženo 10. 6. 2012.
- Rastelli H., Shadden J.: *86th Annual GPA Convention, San Antonio*, 11. – 14. 3. 2007.
- Carlsson A. F., Last T., Rajani J. B.: *84th Annual GPA Convention, San Antonio*, 13. – 16. 3. 2005.
- Malina H. M.: *Laurance Reid Gas Conditioning Conference. Norman, Oklahoma*, 1. – 3. 3. 1993.
- Smith D. L.: *Applications for Selective Adsorbents in Polymer Production Processes*, Alcoa Technical Bulletin, str. 1. Alcoa Inc. 1998.
- Watson S., Kimmitt R., Rhinesmith R. B.: *82nd Annual GPA, Convention, San Antonio, USA*, 9. – 12. 3. 2003.
- Kanazirev V., Smith D. L.: *AICHE Annual Meeting-Ethylene Producers Conference, Hyatt Regency, New Orleans*, 25. – 29. 4. 2004.
- Firemní materiály: BASF – Technical Bulletin – R3-12, Arsine Treater Catalysts, www.catalysts.basf.com, staženo 14. 7. 2012.
- Firemní materiály: BASF Adsorbents at a glance, BF-8935 Rev.4/2010, www.catalysts.basf.com/adsorbents, staženo 14. 7. 2012.
- Firemní materiály: Unicat Catalyst Technologies, Inc.: Internal presentation, Products & Technology for Refining Operations & Petrochemical, 2009, www.unicatcatalyst.com, staženo 15. 7. 2012.
- Steens E.: UNICAT Catalyst: Technical Bulletin – CHC-5, COS Hydrolysis Activated Alumina, 2009, www.unicatcatalyst.com, staženo 15. 7. 2012.
- Firemní materiály: Almatris Adsorbents&Catalysts: Technical Bulletin – Applications for Selective Adsorbents in Polymer Production Processes, str. 1, May 2012.

M. Zbuzek^a, V. Rubáš^b, and J. Kratochvíla^c
(^a *Unipetrol RPA, s.r.o., Záluží, Litvínov*, ^b *Unipetrol Center for Research and Education, a.s., Záluží, Litvínov*, ^c *Unipetrol RPA, s.r.o. – Polymer Institute BRNO, Brno*):
Sorption Materials Used for Removal of Impurities from Fluid Catalytic Cracking Propylene before Polymerization

The main obstacle for application of fluid catalytic cracking propylene in its polymerization is presence of various impurities that deactivate sensitive polymerization catalysts. The main reason for significant decreasing the polymerization catalyst activity is the presence oxygen

compounds (CO, CO₂, H₂O, alcohols, and others), sulfur compounds (COS, H₂S, and others), nitrogen compounds (NH₃ and others), acetylenes and dienes, and even AsH₃ and PH₃. To remove such a wide range of impurities, several different adsorbents have to be used. A crucial condition for applicability of the adsorbents is their low reactivity with propylene. Nature and concentration of the impurities play an important role. Typically, four types of adsorbents are combined to remove all impurities: molecular sieves based on zeolites, activated aluminas, hybrid adsorbents and adsorbents based on metal oxides (CuO/ZnO and CuZnZrO_{x-2}CO₃).