

**NORGE**



**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**Utlegningskrift nr. 117750**

Int. Cl. C 10 g 25/04kl. 23b-1/05

Patentsøknad nr. 158.191 Inngitt 24.V 1965

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 22.IX 1969

Prioritet begjært fra: 27.V-64 USA,  
nr. 370.624

---

Universal Oil Products Company, (a Corporation of Delaware),  
30 Algonquin Road, Des Plaines, Ill., USA.

Oppfinnere: Richard Carl Wackher, No. 2109 Brookdale Lane, Palatine og  
Donald Beddoes Broughton, No. 1639 Hinman Avenue, Evanston,  
Ill., USA.

Fullmektig: Siv. ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte ved å skille normale hydrocarbonbestanddeler fra  
en flytende blanding av hydrocarboner.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for å  
skille en eller flere hydrocarbonbestanddeler fra en flytende bland-  
ing av hydrocarboner ved hjelp av zeolitter, alminnelig kjent som  
molekylsikter, med relativt større sorptiv affinitet til visse av  
bestanddelene enn til andre. Foreliggende fremgangsmåte er særlig  
egnet til å skille normale alifatiske hydrocarboner fra en flytende  
blanding som også inneholder forgrenede og cycliske hydrocarboner.

Molekylsikter er blitt mere og mere viktige på adsorp-  
sjonsområdet i de senere år. Siktene er av krystallinsk struktur  
med mange små hulrom forbundet med ennu mindre porer av jevn stør-  
relse. Disse porer kan variere i størrelse fra 3 Å opptil 12 til  
15 Å eller endog mere. En spesiell molekylsikt vil imidlertid for-

trinnsvis ha en jevn porestørrelse. Disse krystallinske aluminiumoxydsilicatmaterialer ligner kjemisk på leire og feltspat og tilhører den klasse av materialer som kalles zeolitter. Zeolitter varierer noe i sammensetning skjönt de i alminnelighet inneholder elementene aluminium, silicium, oxygen og et alkali- og/eller jordalkalimetall. Det er mulig å bytte kationmetallet med andre materialer såsom hydrogen eller ammoniakk. Zeolittene kan dehydratiseres uten at krystallstrukturen ødelegges, hvilket efterlater en sammenflettet krystallstruktur av regelmessig anordnete kanaler.

Der er en rekke kommersielt tilgjengelige molekylsikter som hver har en spesiell porestørrelse. Disse molekylsikter er nyttige ved mange anvendelser såsom ved tørring av forskjellige materialer og adskillelse av hydrocarbonmolekyler ved molekylstørrelse-selektivitet. Ved sistnevnte anvendelse kan molekylsikter med porestørrelser på ca. 5 skille normale alifatiske hydrocarboner fra flytende blandinger ved selektiv sorpsjon av de normale molekyler fordi porestørrelsen av molekylsikten er for liten til at ikke-normale molekyler kan sorbere i porestrukturen av molekylsikten. For å skaffe en nyttig metode for å skille normale fra ikke-normale hydrocarbonmolekyler, er det nødvendig å desorbere de sorberte normale forbindelser. Dette kan utføres ved hjelp av andre normale forbindelser, fortrinnsvis av en annen molekylvekt enn den for de sorberte normale forbindelser.

Separasjonen av normale hydrocarboner fra flytende blandinger under anvendelse av zeolittiske molekylsikter har vært kjent i en rekke år. Forskjellige fremgangsmåter for separasjonen av normale paraffiner under anvendelse av molekylsikter har vært foreslått. Disse fremgangsmåter innbefatter bruken av et særskilt desorpsjonsmiddel som i alminnelighet er utenfor molekylvektområdet for det anvendte påmatningsmateriale. Kritiske faktorer ved disse fremgangsmåter er selektiviteten av sorpsjonsmidlet for de selektivt sorberte molekyler og sorpsjonshastigheten for de selektivt sorberte molekyler. Hvis sorpsjonshastigheten er lav, eller hvis selektiviteten av sorpsjonsmidlet for det sorberte molekyl er lav, vil totalmengden av ekstraksjon være lav. Hvis tunge hydrocarboner anvendes som desorpsjonsmiddel, eller hvis påmatningsmaterialet inneholder tunge hydrocarboner, vil denne lave ekstraksjon sterkt nedsette effektiviteten av prosesser som de ovenfor nevnte.

Det har vist seg at molekylsikker i alminnelighet oppviser en større selektivitet for tyngre normale hydrocarbonmolekyler enn for lettere normale hydrocarboner hvis systemene får lov til å stå inntil likevekt oppnåes. Det har imidlertid også vist seg at tyngre normale molekyler oppviser en lavere sorpsjonshastighet enn de lettere normale hydrocarboner gjør. Denne lavere sorpsjonshastighet kan sterkt nedsette effektiviteten av en prosess for å separere tunge normale molekyler. Hvis påmatningsmaterialet som skal separeres, er et tyngre påmatningsmateriale (for eksempel i kerosen-kokepunktområdet eller høyere), kan denne lavere hastighet føre til en slik nedsatt effektivitet at den gjør prosessen uøkonomisk. I alminnelighet kan tyngre påmatningsmaterialer defineres som de som har minst 10 carbonatomer pr. molekyl.

Det har videre vist seg at de selektive egenskaper av zeolittene av molekylsikker typen (hvorved en bestanddel av en blanding sorberes selektivt fremfor en annen, og hvorved den således sorberte bestanddel kan desorberes av en annen selektivt sorbert bestanddel) forbedres sterkt ved i zeolitten å opprettholde et vanninnhold på 0,5-4 vektprosent.

Foreliggende oppfinnelse skaffer følgende en fremgangsmåte for å skille de normale hydrocarbonbestanddelene fra en flytende hydrocarbonblanding inneholdende normale og forgrenede alifatisk samt cycliske hydrocarboner, ved hvilken blandingen bringes i kontakt med et lag av molekylsikkerpartikler som holder tilbake de normale hydrocarbonbestanddelene av blandingen, idet ikke-adsorberte bestanddelene trekkes av fra laget av molekylsikkerpartikler som den første avløpsstrøm fra prosessen, og laget av partikler som inneholder adsorberte normale hydrocarboner derefter bringes i kontakt med en strøm av desorberende væske inneholdende et normalt hydrocarbon av en molekylvekt forskjellig fra den av de normale hydrocarbonbestanddelene av blandingen, og en annen avløpsstrøm innefattende desorberte normale bestanddelene av blandingen trekkes av for seg fra laget, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at adsorpsjonshastigheten av den normale bestanddel med høy molekylvekt i forhold til den normale bestanddel med lavere molekylvekt i hydrocarbonfasen i kontakt med molekylsikkerpartiklene økes ved å opprettholde et vanninnhold i molekylsikkerpartiklene på fra 0,5 til 4 vektprosent av partiklene.

Fortrinnsvis opprettholdes der et vanninnhold i molekylsiktpartiklene i det angitte område ved tilsetning av vann til påmatningsstrømmen av flytende hydrocarbonblanding, til påmatningsstrømmen av desorberende væske eller samtidig både til hydrocarbonblandingen og den desorberende væske.

En særlig fordelaktig zeolitt for anvendelse ved foreliggende fremgangsmåte er et krystallinsk syntetisk zeolittmateriale med en molekylærsammensetning av  $1,0^{+0},2M_2O:Al_2O_3:1,85^{+0},5SiO_2$

hvor M er et alkali- eller jordalkalimetall, og n er valensen av M.

Ved en foretrukken utførelsesform av foreliggende fremgangsmåte måles vannkonsentrasjonen i minst en av avløpsstrømmene fra laget av zeolitt-sorpsjonsmiddel og vannkonsentrasjonen av minst en av innløpsstrømmene til laget avpasses slik at der opprettholdes en ønsket vannkonsentrasjon sammen med zeolitten.

Når vann inkorporeres i porestrukturen av molekylsikter, som er selektive overfor normale alifatiske hydrocarbonmolekyler i visse konsentrasjonsområder, økes ekstraksjonen av tyngre normale alifatiske hydrocarboner relativt i forhold til lettere normale hydrocarboner. Med andre ord hvor en tørr molekylsikt har en gitt relativ sorptiv affinitet for hver av to normale hydrocarboner av forskjellige molekylvekter, vil tilsetning av vann til siktene forandre den relative sorptive affinitet i favør av det tyngre hydrocarbon. Under likevektsbetingelser er det mulig å regulere konsentrasjonen av vann i molekylsikten ved å regulere vannkonsentrasjonen i væsken som omgir molekylsikten. Vann har den ønskelige egenskap at det tillater en rimelig konsentrasjon av vann i molekylsikten uten for høy konsentrasjon i den omgivende væske. Eksempelvis har det vist seg at et hydrocarbon inneholdende ca. 30 deler pr. million av vann vil tillate en vannkonsentrasjon på ca. 2,5 vektprosent på en molekylsikt ved likevekt ved temperaturer på ca.  $232^{\circ}C$ . Ved en foretrukken fremgangsmåte kan vannkonsentrasjonen avpasses oppad ved å oppløse små mengder flytende vann i hydrocarbonet. Omvendt kan det justeres nedover ved å bringe hydrocarbonet i kontakt med et egnet tørrmiddel for hydrocarbonet bringes i kontakt med molekylsikten. Det ønskede konsentrasjonsområde er, som angitt, fra ca. 0,5 til ca. 4 vektprosent. Innen disse to grenser vil den optimale konsentrasjon avhenge av molekylvekten

av påmatningsmaterialet og desorpsjonsmidlet, temperaturen, trykket og hastigheten av påmatningen gjennom molekylsiktlaget.

Kjernen i oppfinnelsen innbefatter det trinn å inkorporere vann i porestrukturen av en molekylsikt, og å holde vannet i molekylsikten i den ønskede konsentrasjon. Oppfinnelsen illustreres videre under henvisning til figur 1, som viser en motstrømsprosess for separasjon av normale alifatiske hydrocarboner fra en væskeblanding.

I figur 1 representerer sorpsjonsmiddel kontaktkammeret 46 et hvilket som helst egnet apparat bestående av en rekke faste lag, eller eventuelt et enkelt kontinuerlig lag av sorpsjonsmiddel med væskestrømnings-forbindelses-anordning mellom utløpet av et lag og innløpet til det nærmest påfølgende lag og innbefattende egnede anordninger, såsom ventiler eller forgreningsrør, for å forandre punktene for innførsel og utløp av de forskjellige påmatnings- og produktstrømmer som forekommer i prosessen. U.S. Patent nr. 2.985.589 beskriver i detalj anvendelsen av forandrende innløps- og utløpsstrømmer hvorved en simulert motstrømsstrømning av sorpsjonsmiddelpartikler (innbefattende molekylsikter) og prosesstrømmer. Figur 2 illustrerer en kontaktkammerkonstruksjon som er særlig egnet på grunn av sin kompakte anordning av seriene av faste lag i nabo-forhold til hverandre. Seriene av faste lag kan være en rekke (minst fire) av horisontalt adskilte, enkeltlag forbundet ved et rør mellom bunnen av et lag og toppen av det ovenfor i strømmen nærmestliggende lag, eller lagene kan være stablet oppå hverandre i en egnet vertikal kolonne som vist. Figur 2 viser også en egnet koblingsanordning for å forandre punktene for innløp og utløp i og fra kontaktkammeret og for å forskyve hvert av disse punkter i en nedstrøms retning under drift. En hvilken som helst egnet form for væskefordelingssenter, som en forgreningsanordning av ventiler og innkommende og utgående rør, kan anvendes forsynt med passende tidsavpassede og opererte koblinger for å åpne og lukke de passende ventiler.

Ventil 101 som representerer en egnet koblingsanordning, inneholder en rekke væskeinnløps- og utløps-åpninger, 71 - 82, som er forbundet med kontaktlagene i kammeret 46 ved ledninger (rør) såsom 104, 105, 107, 108 og 111. Som vist i figur 2 innføres påmatningsmaterialet gjennom ledningen 122, gjennom ventil-en 101 som er stillet for å sende påmatningsmaterialet gjennom

åpningen 74 og strømningsrøret 107 og inn i oppledningen 106 og tilslutt inn i laget 73'. Innførselshastigheten på påmatningen gjennom strømningsrøret 122 reguleres ved en hvilken som helst egnet anordning. Sorbatet trekkes av fra oppledningen 109 gjennom et strømningsrør 108 inn i åpningen 77 og ut gjennom strømningsrøret 124 også under strømningskontroll. Desorpsjonsmidlet innføres gjennom ledning 128, gjennom ventilen 101 som er innstilt for å sende påmatningsmaterialet gjennom åpningene 80 og røret 111 inn i oppledningen 110 og tilslutt inn i laget 79' under lignende strømningskontroll som beskrevet ovenfor. Raffinatet trekkes av fra røret 104, gjennom åpningen 71, gjennom ventilen 101 og ut gjennom røret 117. Avtrekningshastigheten for raffinatet gjennom ledning 117 reguleres ved en egnet trykkkontrollsanordning, som et instrument som registrerer trykket i kammeret 46 og påvirker en reguleringsventil for å opprettholde et konstant, forut valgt trykk. En kontrinuerlig strøm av væske sirkuleres fra kammeret gjennom ledning 115, gjennom pumpen 114 og tilbake til kammeret gjennom ledning 113 og opprettholder således væskesirkulasjonen gjennom alle lagene i kolonnen.

Simulert motstrøms-strømning oppnåes ved periodisk å forskyve i nedstrømsretning innførselspunktene for påmatningsmaterialet og desorpsjonsmiddel idet man samtidig og likt forskyver nedstrøms avtrekningspunktene for raffinat og sorbat. Efter en forutvalgt tidsperiode vil ventilen rotere på en slik måte at påmatningsmaterialet kommer inn i kammeret 46 mellom lagene 72' og 73' da røret 122 nu er forbundet med åpningen 73, sorbatet vil trekkes av mellom lagene 73' og 76' da røret 124 nu er forbundet med åpningen 76, desorpsjonsmidlet innføres mellom lagene 78' og 79' da røret 128 nu er forbundet med åpningen 79, og raffinatet trekkes av mellom lagene 81' og 82' da røret 117 er forbundet med åpningen 82. Ved således å betrakte figur 2 og tenke seg at ventilen har rotert en åpning i urviserens retning, er innløpene og utløpene flyttet et lag nedstrøms. Den kontinuerlige skiftning av den roterende ventil vil således bevirke den ønskede simulerte motstrømsstrømning.

Sorpsjonsmiddelkontakt-kammeret kan også tenkes som værende en serie på fire forbundne soner av et enkelt fast lag av fast sorpsjonsmiddel uten noe virkelig demarkasjonslinje mellom hver av sonene annet enn sonegrensene bestemt av innløps- og

avtrekningspunktene for de forskjellige væskestrømmer. I begge tilfelle er alle soner definert ut fra innløps- og avtrekningspunktene. Sorpsjonssone I i figur 2 er definert som sonen begrenset av påmatningsmateriale-innløpet og raffinert-utløpet, den primære rektifikasjonssone II i figur 2, som sonen begrenset av raffinert-utløpet og desorpsjonsmiddel-innløpet, desorpsjonssonen III i figur 2 som sonen begrenset av desorpsjonsmiddel-innløpet og sorbatutløpet, og den sekundære rektifikasjonssone IV i figur 2 som sonen begrenset av sorbat-utløpet og påmatningsmateriale-innløpet.

Sorpsjonsmiddelkontakt-kammeret arbeider under temperatur-, trykk- og andre prosess-betingelser som avhenger av det spesielle påmatningsmateriale som anvendes, det spesielle sorpsjonsmiddel som anvendes og den krevde renhet av produktet. Skjønt dette kammer kan arbeide enten i væske- eller dampfase, er det i mange tilfelle fordelaktig å arbeide i væskefase. I alminnelighet er trykket ved væskefaseoperasjoner lavere enn når gassfasebetingelser anvendes, idet de siste i alminnelighet avhenger av molekylvekten av bestanddelene i påmatningsmateriale. Typisk væskefaseoperasjon medfører for eksempel temperaturer fra  $0^{\circ}$  til  $315^{\circ}\text{C}$  og spesielt  $150^{\circ}$  til  $260^{\circ}\text{C}$  og trykk fra litt overtrykk til 30 atmosfærer eller høyere, hovedsakelig avhengig av påmatningsmateriale. I alminnelighet vil høyere trykk bli anvendt for lavere molekylvektspåmatningsmaterialer for å opprettholde væskefase i kontakt-kammeret. I mange tilfelle vil det være ønskelig å arbeide ved betingelser som vil holde innløps- og utløpsvæskene i væskefase, men vil opprettholde relativt lavere viskositet for å unngå for stort trykkfall gjennom de pakke lag av sorpsjonsmiddel og dessuten tillate en hurtigere sorpsjons- og desorpsjonshastighet. Det ligger innenfor rammen av oppfinnelsen å anvende forskjellige temperaturer i forskjellige soner av de faste lag for å dra fordel av sorpsjons- og desorpsjonshastigheten på grunn av forskjeller i egenskapene av påmatningsmateriale og desorpsjonsmidlet. Dette kan for eksempel oppnås ved å oppvarme en av innløpsstrømmene eller ved å oppvarme begge, men til forskjellige temperaturer før de kommer inn i kontakt-kammeret.

Passende påmatningsmaterialer innbefatter en hvilken som helst flytende blanding som inneholder minst en bestanddel som kan sorberes av et zeolitt-sorpsjonsmiddel. Et særlig egnet påmatningsmateriale ville være en organisk væske inneholdende bestand-

deler som selektivt sorberes av en zeolitt. En flytende hydrocarbonblanding inneholdende minst en normal bestanddel er et særlig foretrukket påmatningsmateriale. Spesielle eksempler på flytende hydrocarbonblandinger inneholder bensinkokepunkt-nafta som destillerer i området fra  $71^{\circ}$  til  $204^{\circ}\text{C}$ , en kerosen, et brensenolje-destillat med et destillasjonsendepunkt opptil ca.  $371^{\circ}\text{C}$ , og en smøreolje som destillerer i området fra ca.  $343^{\circ}$  til  $482^{\circ}\text{C}$ . Foretrukne påmatningsmaterialer er tyngre hydrocarbonblandinger inneholdende normale alifatiske hydrocarboner med mindre enn 10 carbonatomer pr. molekyl.

Foreliggende fremgangsmåte kan anvendes for å øke octantallet på naftaer ved selektivt å fjerne de normale forbindelser med lavt octantall fra den flytende blanding og således frembringe et brennstoff med øket octantall. Denne fremgangsmåte kan gi et konsentrat av normalt hydrocarbon enten med en snever eller med en bred molekylvekt, som er nyttig som utgangsmateriale ved den endelige fremstilling av ønskede produkter som biospaltbare (biodegradable) vaskemidler. Normale hydrocarboner gir også effektive jet-brennstoffer. I smøreolje-kokeområdet er et konsentrat av normale forbindelser nyttig som en multi-viskositets-smøreolje.

Den maksimale påmatningshastighet av påmatningsmaterialet gjennom det faste lag av fast sorpsjonsmiddel er begrenset av det tolererbare trykkfall gjennom det faste lag og den totale ekstraksjonshastighet. Den minimale påmatningshastighet av påmatningsmaterialet gjennom det faste lag er begrenset til en hastighet som er tilstrekkelig til å unngå tilbakeblanding (dvs. for å opprettholde en praktisk talt "stavformet" strømning gjennom lagene.) Disse hastigheter vil være avhengig av typen av påmatningsmateriale som anvendes og trykk- og temperaturbetingelsene som anvendes ved driften av sorpsjonsmiddel-kontaktkammeret. Det er bekvemt å anvende begrepet volumhastighet ved definering av forholdet mellom mengden av påmatningsmateriale til mengden av sorpsjonsmiddel. Uttrykket væskevolumhastighet pr. time vil bli anvendt her og defineres som tilførselsmengden av påmatningsmaterialet ved  $15^{\circ}\text{C}$  og en atmosfære i volum pr. time dividert med volumet av fast sorpsjonsmiddel. Det antas at væskevolumhastigheter pr. time på fra ca. 0,01 til ca. 2,0 vil bli anvendt avhengig av driftsbetingelsene med hensyn på trykk og temperatur, påmatningsmaterialet og

apparaturbegrensninger.

Under henvisning igjen til figur 1 blir raffinatet som flyter i rør 117 innført i en konvensjonelt oppvarmet og tilbake-løpsanordnet raffinat-fraksjoneringsanordning 20. Fraksjonen som går av på topp fjernes gjennom ledningen 21, kjøleren 22 og toppdestillatforlaget 23, en del derav føres tilbake gjennom ledningen 24 og netto-toppdestillatet fjernes gjennom lommen (boot) 48 ved hjelp av ledningen 25. Lommen er anbragt slik at eventuelt vann som samles deri, føres tilbake til det sirkulerende system, hvilket tillater bedre kontroll med vannkonsentrasjonen i resirkulert desorpsjonsmiddel og man unngår nødvendigheten av å tilsette vann når systemet engang har nådd likevekt. I anordningen i figur 1 utgjør netto-toppdestillatet en del av desorpsjonsmidlet. Bunnfraksjonen fjernes gjennom ledningen 26, en del derav strømmes gjennom ledningen 27, oppvarmeren 28 og tilbake til fraksjoneringsanordningen 20, og nettobunnfraksjonen forlater systemet gjennom ledningen 29 og utgjør den relativt mindre-sorbete fraksjon av påmatningen.

Sorbatfraksjonen forlater kammeret 46 gjennom ledningen 124 og strømmes gjennom ventilen 101 og inn i sorbat-fraksjoneringsanordningen 30. Toppfraksjonen fjernes gjennom ledning 31, kjøleren 32 og inn i forlaget 33, en del derav føres tilbake som tilbakeløp gjennom ledningen 34 og netto-toppdestillatet trekkes av fra lommen 49 gjennom ledningen 35. Bunnfraksjonen fjernes gjennom ledning 36, en del derav føres tilbake gjennom ledning 37 og oppvarmeren 38, og netto-bunnfraksjonen forlater systemet gjennom ledning 39 og utgjør den selektivt sorbete fraksjon av påmatningen.

Netto-toppdestillatene fra fraksjoneringsanordningene 20 og 30 forenes i røret 40 og føres tilbake som desorberingsmiddel. Strømnings skjema som her er tenkt, anvender et desorberingsmiddel som er lettere enn påmatningen. Fremgangsmåten ville imidlertid virke like godt om desorberingsmidlet var tyngre enn påmatningsmaterialet, bortsett fra at bunnfraksjonene fra fraksjoneringsanordningene da ville utgjøre desorberingsmidlet. Det forenede desorberingsmiddel føres tilbake til kammeret 46 gjennom ledningene 40, 47 og 128.

For å regulere vannkonsentrasjonen i zeolitt-sorpsjonsmidlet må vanninnholdet i påmatningen og desorpsjonsmidlet reguleres. Kammeret 50 betegner derfor en egnet tørrer for å fjerne fuktighet fra den innkommende påmatning. Kammeret 41 representerer en vann-metter og kammeret 42 representerer en tørrer. Normalt vil ventilene 43 og 44 være lukket slik at alt desorpsjonsmiddel vil passere forbi begge kamre 41 og 42. gjennom ledningen 47. Så lenge den riktige vannkonsentrasjon opprettholdes i hele systemet, vil det ikke være nødvendig å justere vannkonsentrasjonen av desorpsjonsmidlet ved hjelp av et av kamrene 41 eller 42. Vann som forlater kammeret 46 i raffinat- eller sorbat-avløpene, vil gå av fra toppen i deres respektive fraksjoneringsanordninger og oppsamles i toppforlagene. Eventuelt vann som utskilles som en vannfase, settler i forlagslommene og føres tilbake til kammeret 46 i desorpsjonsmiddelstrømmen. Da praktisk talt alt vann som forlater kammeret 46, således føres tilbake, vil der opprettholdes en praktisk talt konstant mengde vann i hele systemet. Det blir derfor mulig å regulere vanninnholdet av zeolitten ved å analysere enten raffinat- eller sorbatstrømmene, hvis vannverdien er for lav, åpnes ventilen 43 og vann tilsettes til systemet ved å tillate desorpsjonsmiddel å strømme gjennom metteren 41, og hvis vannverdien er for høy, åpnes ventilen 44 og vann fjernes fra systemet ved å føre desorpsjonsmidlet gjennom tørreren 42. For eksempelvis å opprettholde vannkonsentrasjonen av zeolitten på 2,5 vektprosent, kreves en vannkonsentrasjon på ca. 30 ppm i hydrocarbonet som omgir zeolitten. Denne konsentrasjon opprettholdes som følger: Analysørene 51 og 52 er instrumenter som er istand til kontinuerlig å analysere vannkonsentrasjonen i hydrocarbonet i heholdsvis raffinat- og sorbatstrømmene. Analysøren er instrumentert slik at hvis vannkonsentrasjonen i en avløpsstrøm faller under et forutbestemt nivå (en verdi under ca. 30 ppm), vil den sende et signal for å åpne ventilen 43. Etter at vannkonsentrasjonen har øket i den nevnte ene avløpsstrøm, vil analysøren sende et signal for å lukke ventilen 43. Hvis vannkonsentrasjonen i en avløpsstrøm øker over et forutbestemt nivå (en eller annen verdi større enn ca. 30 ppm), vil analysøren registrere økningen og åpne ventilen 44 for å fjerne vann fra desorpsjonsmidlet. Når vannkonsentrasjonen i avløpet har sunket, vil analysøren sende et signal for å lukke ventilen 44. Skjønt analysører er vist på

begge avløpsstrømmer i figur 1, vil bare en analysør i alminnelighet være nødvendig. Når først en gang det riktige nivå er innstilt i systemet, skulle det ikke være nødvendig hverken å tilsette eller fjerne vann, da der er ingen måte hvorpå særlige mengder av vann kan forlate systemet. Den beskrevne fremgangsmåte kan imidlertid anvendes for å forandre vannkonsentrasjonen til en annen konsentrasjon når betingelser inntreffer som krever at en forandring gjøres.

De følgende eksempler vil belyse foreliggende fremgangsmåte ytterligere.

#### Eksempel 1

Kommersielt fremstilte zeolitt-molekylsiktpartikler med en porestørrelse på ca. 5 Å ble aktivert ved oppvarming i tørr nitrogen ved 350°C til et fuktighetsinnhold på under 0,2 vektprosent. 115 g av de tørrede sikter ble anbragt i et glassrør som hadde et volum på 160 ml. Røret ble så fylt med normal decan og tillatt å komme i likevekt ved en temperatur på 232°C og et trykk på 23,8 atmosfærer.

En væske inneholdende 84 volumprosent 2,2,4-trimethylpentan og 16 volumprosent normal dodecan ble ført nedover gjennom røret med en romhastighet på 0,75 volum pr. time pr. enhetsvolum av sikter. Prøver av avløpet fra røret ble tatt med periodiske mellomrom og analysert ved væskrokromatografimetoder. Resultatene er vist i figur 3 som kurve "A". Figur 3 er et diagram som viser kumulativt avløpsvolum langs absissen "X", med de tilsvarende konsentrasjoner av normal dodecan ( $nC_{12}$ ) uttrykt som væskevolumprosent av samlede normale hydrocarboner ( $nC_{12} + nC_{10}$ ), angitt langs ordinaten "Y".

En annen porsjon av de aktiverte sikter ble bragt i kontakt med en fuktig gasstrøm hvorved der ble innført jevnt 2,4 vektprosent vann i siktene. Denne vannkonsentrasjon ble kontrollert ved laboratorieanalyse. Siktene ble anbragt i det ovenfor nevnte rør og et forsøk i likhet med det ovenfor beskrevne ble utført under anvendelse av de våte sikter. Resultatene er angitt i figur 3 som kurve "B".

Det er klart at konsentrasjonsforandrings hastigheten for de våte sikter er større enn hastigheten for de tørrede sikter. Eksempelvis er skråningen av kurven for tørre sikter ("A") mellom

20 prosent og 80 prosent dodecan-konsentrasjon i avløpet 0,78, mens i tilfelle av kurven som representerer de våte sikter, er skråningen 1,76. En teoretisk perfekt sikt som ikke krever noen tid for desorpsjon ville vise en vertikal rett linje som vist ved "C"-linjen. De "våte sikter" viser således en sterkt öket virkning med hensyn til selektiv ekstraksjon av dodecan i forhold til decan enn de tørre sikter, og kommer nærmere til den absolutte teoretiske grense.

#### Eksempel II

En charge kommersielt fremstillet 5 Å molekylsikter ble aktivert ved oppvarming av siktene i tørr nitrogen ved 350°C til et fuktighetsinnhold på under 0,2 vektprosent. 131 g av de tørrede siktepartikler varierende i størrelse fra 0,3 til 0,84 mm ble innført i et glassrör med et volum på 160 mm. Röret ble så fylt med normal dodecan og fikk lov til å komme i likevekt ved en temperatur på 232°C og et trykk på 23,8 atmosfærer.

En flytende blanding av 83,8 volumprosent 2,2,4-trimethylpentan og 16,2 volumprosent normal decan ble innført nedadströmmende i röret i en mengde som ga en væskevolumhastighet pr. time på 0,74. Pröver av det fortrenge avløp fra röret ble tatt med periodiske mellomrom og analysert. Resultatene av dette forsök er vist i figur 4 som kurve "A". Figur 4 er et diagram som viser forholdet mellom kumulativt avløpsvolum, angitt langs absissen X i ml, og konsentrasjonen av normal decan ( $n_{C_{10}}$ ) i avløpet, uttrykt som væskevolumprosent, i forhold til normale hydrocarboner ( $n_{C_{10}} + n_{C_{12}}$ ), angitt langs ordinaten Y.

En annen porsjon av de aktiverte sikter ble bragt i kontakt med en fuktig nitrogenström under kontrollerte betingelser slik at der ble jevnt inkorporert 2,2 vektprosent vann i siktene. Denne vannkonsentrasjon ble kontrollert ved analyse. 134 g av de "våte sikter" ble anbragt i det ovenfor beskrevne rör og et forsök i likhet med det ovenfor beskrevne, ble utfört. Kurven "B" i figur 4 viser de erholdte resultater.

Det bör merkes at i dette tilfelle, hvor normal decan anvendes for å fortrenge normal dodecan, er konsentrasjonsforandringshastigheten for de våte sikter lavere enn hastigheten for de tørrede sikter. Dette resultat, sammen med resultatene i eksempel I, viser at inkorporeringen av vann i molekylsiktene bevirker ök-

ning av hastigheten med hvilken molekylsiktene sorberer normal dodecan sammenlignet med normal decan.

### Eksempel III

Utstyr ble satt sammen som vist i figur 1. Tilsammen 44,8 l molekylsikter med porer på 5 Å størrelse ble anbragt i kammeret 46, en forholdsvis mengde i hver sone. Et påmatningsmateriale ble valgt bestående av kerosen inneholdende 23,0 vektprosent normale paraffiner og med praktisk talt alle hydrocarbonmolekylene innen området fra 11 til 14 carbonatomer pr. molekyl. Et desorberingsmiddel ble valgt som besto av en blanding av 25 vektprosent iso-octan og 75 vektprosent normal heptan. Påmatningsmaterialet ble innført i ledningen 122 i en mengde på 11 liter pr. time målt ved 15,6°C. Tilstrekkelig desorpsjonsmiddel ble innført i utjevningkaret 53 gjennom ledningen 54. Strømningsreguleringsventilen 129 ble innstilt på å tillate en desorberingsmiddelstrømningshastighet på 18,5 l/h målt ved 15,6°C. En temperatur på 218°C og et trykk på 23,8 atmosfærer ble opprettholdt i kammeret 46. Behandlingen av påmatningsmaterialet ble utført som beskrevet ovenfor, inntil 335 l av påmatningsmaterialet pr. kg molekylsikter var matet gjennom ledningen 122. Under denne operasjon arbeidet tørreren 42 for å regulere vanninnholdet av molekylsiktene på mindre enn 0,2 vektprosent.

En materialbalanse ble oppsatt for hele operasjonen. Beregningene viste at sorbatstrømmen som forlot røret 39 inneholdt 100 vektprosent av det normale undecan, 78 vektprosent av det normale dodecan, 60 vektprosent av det normale tridecan og 60 vektprosent av det normale tetradecan som var tilstede i kerosen-påmatningsmaterialet. Total normal-renheten av sorbatstrømmen var 96,9 vektprosent.

Driften ble så forandret idet ventilen 43 ble åpnet for å la desorpsjonsmidlet passere gjennom vannmetteren 41. Vanninnholdet i molekylsiktene i kammeret 46 ble således øket inntil raffinatstrømmen i ledningen 117 inneholdt ca. 15 ppm vann. Ventilen 43 ble så lukket og systemet fikk lov til å komme til likevekt. Det ble beregnet at 15 ppm i raffinatet ville gi et vanninnhold på 1,6 vektprosent i molekylsikten.

Efter oppnådd likevekt ble den annen materialbalanse oppsatt. Andre operasjonsbetingelser var praktisk talt de samme som i den første operasjon. Beregningene viste at sorbatstrømmen som forlot røret 39 inneholdt 100 vektprosent av det normale undecan, 91 vektprosent av det normale dodecan, 83 vektprosent av det normale tridecan og 83 vektprosent av det normale tetradecan som var tilstede i kerosen-påmatningsmaterialet. Den gjennomsnittlige normal-renhet av sorbatstrømmen var 98,4 vektprosent.

Resultatene av de to materialbalanser viser at økningen av vanninnholdet i molekylsiktene i kammeret 46 fra mindre enn 0,2 vektprosent til ca. 1,6 vektprosent bevirket en økning i ekstraksjonen på 13 vektprosent normal dodecan, 23 vektprosent normal tridecan og 23 vektprosent normal tetradecan. Dette er et resultat av de større sorpsjonshastigheter av disse normale forbindelser inn i porestrukturen i molekylsikten, som i sin tur skyldes innføringen av vannet i molekylsikten.

#### P a t e n t k r a v

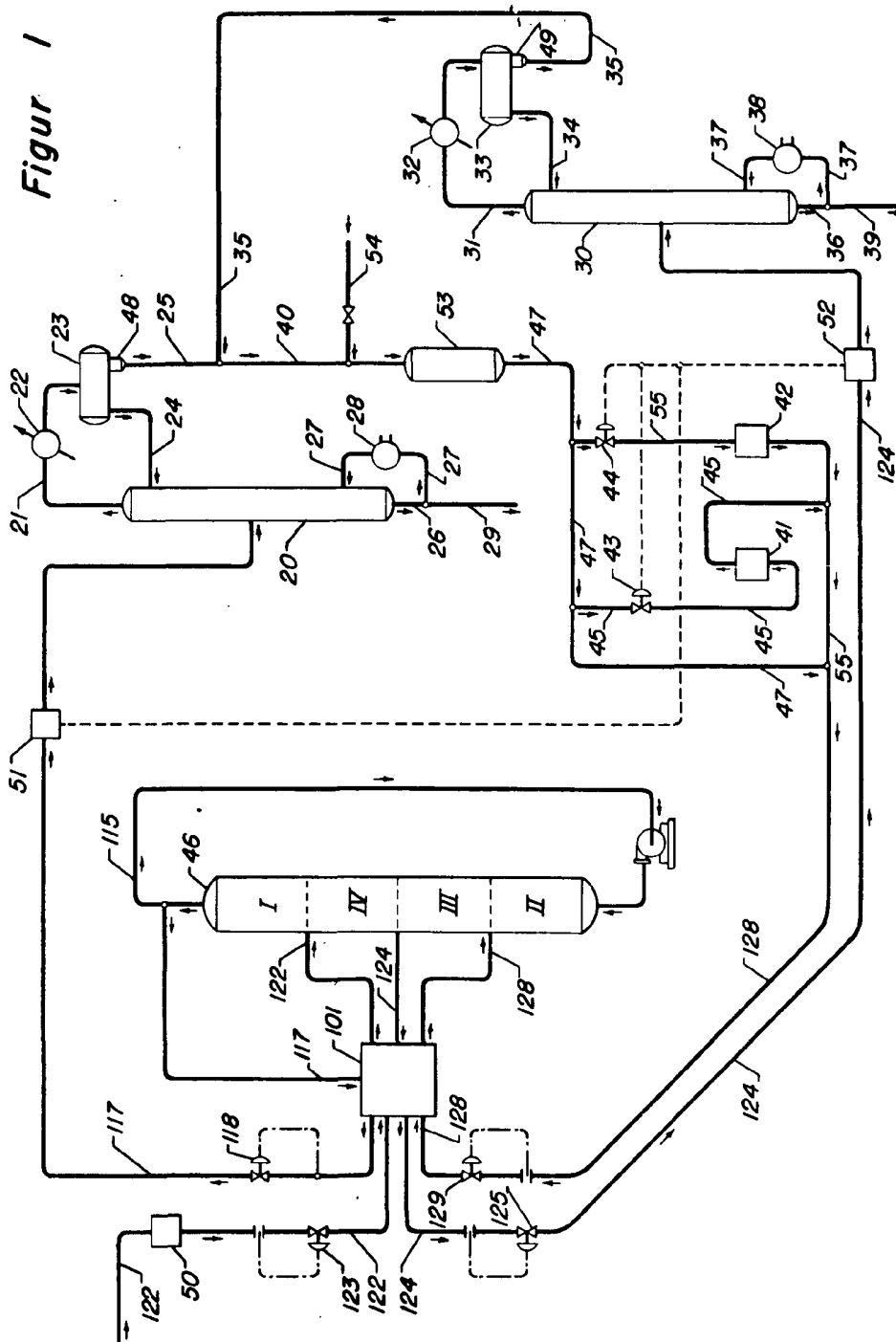
1. Fremgangsmåte for å skille de normale hydrocarbonbestanddeler fra en flytende hydrocarbonblanding inneholdende normale og forgrenede alifatiske samt cycliske hydrocarboner, ved hvilken blandingen bringes i kontakt med et lag av molekylsikt-partikler som holder tilbake de normale hydrocarbonbestanddeler av blandingen, idet ikke-adsorberte bestanddeler trekkes av fra laget av molekylsikt-partikler som den første avløpsstrøm fra prosessen, og laget av partikler som inneholder adsorberte normale hydrocarboner derefter bringes i kontakt med en strøm av desorberende væske inneholdende et normalt hydrocarbon av en molekylvekt forskjellig fra den av de normale hydrocarbonbestanddeler av blandingen, og en annen avløpsstrøm innbefattende desorberte normale bestanddeler av blandingen trekkes av for seg fra laget, k a r a k t e r i s e r t v e d at adsorpsjonshastigheten av den normale bestanddel med høy molekylvekt i forhold til den normale bestanddel med lavere molekylvekt i hydrocarbonfasen i kontakt med molekylsikt-partiklene økes ved å opprettholde et vanninnhold i molekylsikt-partiklene på fra 0,5 til 4 vektprosent av partiklene.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at der opprettholdes et vann-  
innhold i molekylsiktpartiklene i det angitte område ved tilsetning  
av vann til påmatningsstrømmen av flytende hydrocarbonblanding,  
til påmatningsstrømmen av desorberende væske eller samtidig både til  
hydrocarbonblandingen og den desorberende væske.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsetningen av vann til minst  
en av hydrocarbonpåmatningsstrømmene utføres som reaksjon på at  
vanninnholdet i minst en av avløpsstrømmene fra prosessen faller  
til under 30 deler pr. million.

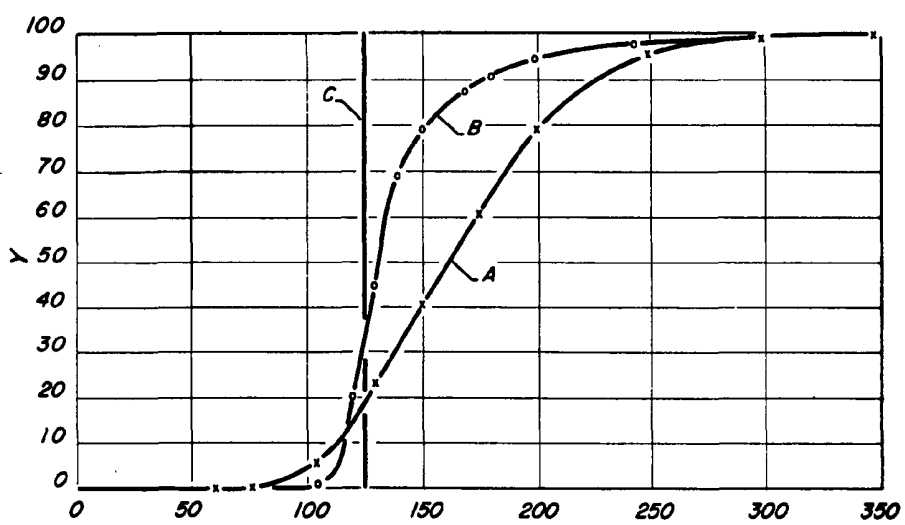
Anførte publikasjoner:  
U.S. patent nr. 3.070.542

Figure 1



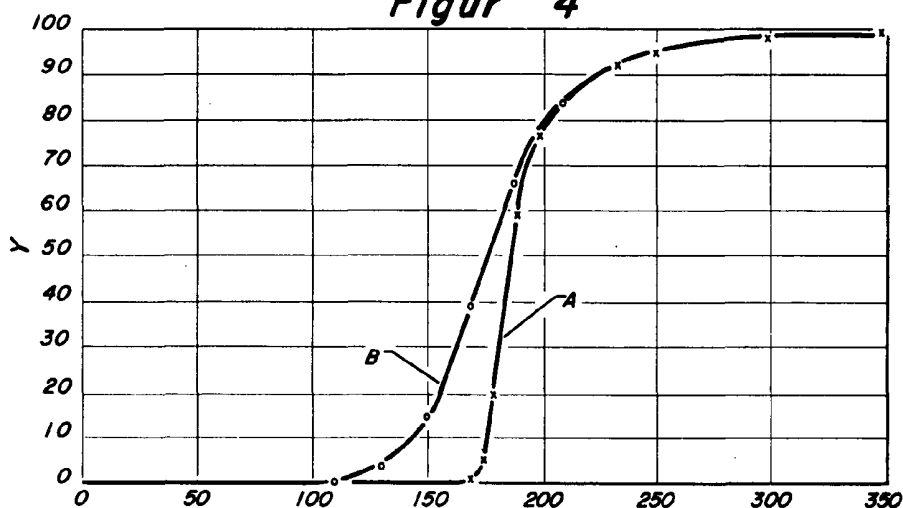


Figur 3



X, ml. ( 25°C.)

Figur 4



X, ml. ( 25°C.)