

Wydano 11 czerwca 1941

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29783

Kl. 23 b, 1/05

Standard Oil Development Company, Linden, New Jersey *ciąg, 21/*

Sposób rozdzielania mieszaniny węglowodorów na części o różnym składzie

Patent zależny od patentu nr 23 947

Zgłoszono 12 kwietnia 1934

Udzielono 20 maja 1941

Pierwszeństwo: 10 czerwca 1933 (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek niniejszy dotyczy rozdzielania mieszanin węglowodorów na frakcje o różnym ciężarze cząsteczkowym za pomocą rozpuszczalników selektywnych, składających się z węglowodorów o 1 — 5 atomach węgla w cząsteczce.

Jako mieszaninę węglowodorów poddawaną rozdzielaniu stosuje się wszelkiego rodzaju ciężkie oleje gazowe, destylaty smarowe, oleje cylindrowe, niedogony, oleje opałowe, parafinę, mieszaninę oleju z parafiną, otrzymywaną w dowolny znany sposób z ropy naftowej, łupków węgla, smoły, bitumu lub podobnych materiałów węglowych.

Przez destylację lub rektyfikację mie-

szaninę węglowodorów można rozdzielić z łatwością na frakcje o różnych punktach wrzenia i różnym ciężarze cząsteczkowym. Można ją również łatwo rozdzielać na frakcje węglowodorów o różnej budowie, to znaczy rozdzielać na frakcje parafinowe i aromatyczne albo naftenowe za pomocą rozpuszczalników selektywnych, np. fenolu, aniliny, ciekłego dwutlenku siarki lub nitrobenzenu.

Jednak przy oddestylowywaniu z tych mieszanin frakcji niżej wrzących następuje niepożądane rozszczepianie się lub polimeryzacja węglowodorów, nawet przy zastosowaniu próżni wysokiego stopnia.

Obecnie wykryto, że mieszaniny wę-

węglowodory można rozdzielać na składniki za pomocą skroplonych rozpuszczalników selektywnych, składających się z węglowodorów o 1 — 5 atomach węgla w cząsteczce, np. z metanu, etanu, propanu, butanu, izobutanu, acetylenu lub cyklobutanu albo też z dowolnej ich mieszaniny. Obecność węglowodorów wrzających wyżej, jak pentanu, heksanu, a nawet jeszcze wyższych, nie jest szkodliwa, lecz na ogół rozpuszczalnik powinien zawierać przeważnie węglowodory niżej wrzące. Wybór poszczególnego węglowodoru albo mieszaniny węglowodorów, stosowanych jako rozpuszczalnik selektywny, zależy w znacznym stopniu od rodzaju rozdzielanego materiału, a także od względów praktycznych i gospodarczych, od ciśnienia potrzebnego do utrzymania rozpuszczalnika w fazie ciekłej oraz od temperatury roboczej. Najodpowiedniejszymi węglowodorami są etan i propan, ponieważ można je utrzymywać w fazie ciekłej pod umiarkowanymi ciśnieniami. Całą ilość albo część węglowodoru można w razie potrzeby wtłoczyć w postaci gazowej do mieszaniny węglowodorowej, a następnie całą masę poddać ciśnieniu, aby wywołać skroplenie się.

Gazy, otrzymywane podczas rozkładowego uwodorniania węglowodorów, zawierają zwykle znaczne ilości węglowodorów gazowych i gazy takie można skraplać i stosować, jako rozpuszczalnik selektywny. Gazy, otrzymywane podczas utrwalania gazoliny, stanowią zwłaszcza korzystne źródło otrzymywania rozpuszczalnika selektywnego, składającego się z etanu i propanu.

Właściwy przedmiot wynalazku niniejszego stanowi zastosowanie wymienionych rozpuszczalników selektywnych do rozdzielania mieszanin węglowodorów w fazie ciekłej pod ciśnieniem nieznacznie tylko przekraczającym prężność par przerabianej mieszaniny rozpuszczalnika i węglowodorów oraz w temperaturze, mieszczącej się

między temperaturą krytyczną a temperaturą o 55°C niższą od tej temperatury, a najkorzystniej pomiędzy temperaturą krytyczną i temperaturą o 28°C niższą od temperatury krytycznej rozpuszczalnika.

Można również olej lub jego frakcje traktować rozpuszczalnikiem selektywnym w stopniowo malejącej temperaturze poczynając (najkorzystniej) od temperatury o 5,5°C, aż do temperatury o 55°C niższej od temperatury krytycznej rozpuszczalnika.

Przeróbkę według wynalazku można również przeprowadzać przepuszczając olej i rozpuszczalnik w przeciwnym kierunku częściowo w przeciwnym kierunku, przy czym temperaturę rozpuszczalnika podnosi się stopniowo w kierunku jego przepływu najkorzystniej od temperatury początkowej, o 42 — 70°C niższej od temperatury krytycznej, do temperatury końcowej, niższej od temperatury krytycznej rozpuszczalnika o 5,5° — 28°C.

Obróbkę mieszanin węglowodorowych sposobem według wynalazku niniejszego można przeprowadzać okresowo albo w sposób ciągły w urządzeniach przedstawionych przykładowo na rysunku, przy czym fig. 1 przedstawia przekrój urządzenia odpowiedniego do wykonywania zwykłej ekstrakcji w wysokiej temperaturze, fig. 2 — przekrój urządzenia do przeciwnieprądowej ciągłej obróbki rozpuszczalnikiem o stopniowo zmieniającej się temperaturze, fig. 3 — przekrój urządzenia do wielokrotnej (z przerwami) ekstrakcji oleju rozpuszczalnikiem o stopniowo zmieniającej się temperaturze, a fig. 4 — przekrój urządzenia do przeciwnieprądowej obróbki kilkuokresowej o stopniowo wzrastającej temperaturze.

Pompa 3 (fig. 1) czerpie olej ze zbiornika zasilającego 1 i tłoczy go przewodem 4 do mieszalnika 5, pompa 6 zaś czerpie rozpuszczalnik ze zbiornika zapasowego 2 i tłoczy go przewodem 7 również do mieszalnika 5, w którym olej i rozpuszczalnik

zostają dokładnie zmieszane ze sobą. Z mieszalnika 5 starannie zmieszane ze sobą olej i rozpuszczalnik płyną przewodem 8 do grzejnika 9, w którym mieszanina zostaje ogrzana do temperatury o 10 — 36°C niższej od krytycznej temperatury rozpuszczalnika selektywnego. Ogrzewać można za pomocą pary w wymienniku ciepła lub w inny sposób. Gorąca mieszanina z grzejnika 9 płynie przewodem 10 do komory osadowej 11 zaopatrzonej w środki izolacyjne 12 oraz w węzownice parowe 13, umożliwiające utrzymywanie potrzebnej temperatury. W komorze 11 olej rozdziela się na dwie warstwy: warstwę górną, zawierającą lżejsze frakcje oleju, oraz warstwę dolną, zawierającą frakcje cięższe. Warstwę górną usuwa się z komory 11 przewodem 14 do kotła 15, zaopatrzonego w węzownicę parową 16 lub inne środki grzejne, przy czym z oleju można oddestylować rozpuszczalnik lekki. Pary rozpuszczalnika uchodzą z kotła 15 przewodem 17, zostają oziębione w chłodnicy 18, a skroplony rozpuszczalnik zostaje zawrócony do zbiornika zasilającego 2 przewodem 19 za pomocą pompy 19a.

Olej, uwolniony od rozpuszczalnika, usuwa się z kotła 15 przewodem 20; olej ten można przeprowadzać do innych urządzeń w celu dalszej obróbki.

Warstwę dolną z komory 11 usuwa się przewodem 21 do kotła destylacyjnego 22, zaopatrzonego w węzownicę parową 23. Pary rozpuszczalnika przechodzą z kotła destylacyjnego 22 przewodem 24 do chłodnicy 25, a skroplony rozpuszczalnik zawraca się przewodem 19 do zbiornika zasilającego 2.

Olej pozostały w kotle 22 usuwa się z niego przewodem 26, i prowadzi ewentualnie do innych urządzeń w celu dalszej obróbki.

Pompa 3 (fig. 2) pobiera olej ze zbiornika zasilającego 1 przewodem 32 i tłoczy go na szczyt wieży 34 przewodem 35 albo

do środka wieży — przewodem 36. W przypadku pierwszym wydzielająca się lżejsza frakcja oleju opuszcza wieżę natychmiast, a przeciwaprądowej ekstrakcji ulega tylko cięższa frakcja oleju. Gdy natomiast olej wprowadza się do środka wieży, to ekstrakcji ulega zarówno lekka, jak i ciężka frakcja oleju, przy czym ekstrakcję frakcji lekkiej uskutecznia się rozpuszczalnikiem o stopniowo malejącej gęstości, a ekstrakcję frakcji ciężkiej — rozpuszczalnikiem o stopniowo wzrastającej gęstości, jak to wyjaśniono bardziej szczegółowo poniżej.

Wieża 34 stanowi wydłużoną komorę pionową, w której przepuszcza się w przeciwaprądzie olej i rozpuszczalnik. Wieża ta może być załadowana materiałem wypełniającym, np. łańcuchami, kamieniami, odłatkami porcelanowymi lub odpowiednimi płytami. Może ona być zaopatrzona w płaszcz izolacyjny 37 oraz w przyrządy grzejne, np. węzownice parowe 38, umieszczone w odstępach na całej jej długości. Przy pomocy tych przyrządów grzejnych można temperaturę wieży stopniowo podnosić od dna do wierzchołka.

Pompa 6 pobiera rozpuszczalnik ze zbiornika zasilającego 2 przewodem 41 i tłoczy go przewodem 42 na dno wieży 34, do której można go wprowadzać za pomocą odpowiedniego narządu 43 zaopatrzonego w szereg otworów.

W wieży olej spływa na dół w przeciwaprądzie do wznoszącego się strumienia rozpuszczalnika, którego temperatura dzięki węzownicom parowym 38 stopniowo wzrasta w miarę jego wznoszenia się. Olej przy tym rozdziela się na lżejszą frakcję rozpuszczalną i cięższą frakcję nierozpuszczalną. Pierwsza spływa z wieży 34 przewodem 14 i jest doprowadzana do kotła 15, w którym olej oddziela się od rozpuszczalnika przez destylację. Pary rozpuszczalnika z kotła 15 płyną przewodem 17 do chłodnicy 18, w której skraplają się, a odzyskany rozpusz-

czalnik, płynący przewodem 19, tłoczy się za pomocą pompy 19a przewodem 50 do zbiornika 2.

Cieęższa frakcja oleju wypływa z wieży 34 przewodem 21 do kotła 22, w którym rozpuszczalnik odpędza się przez destylację. Pary rozpuszczalnika z kotła 22 uchodzą przewodem 24 i przepływają przez chłodnicę 25, a skroplony rozpuszczalnik jest zawracany za pomocą pompy 19a do zbiornika 2 przewodami 55, 19 i 50.

Według fig. 3 pompa 3 pobiera olej ze zbiornika zasilającego 1 przewodem 32 i tłoczy go przewodem 4 do mieszalnika 5. Pompa 6 pobiera rozpuszczalnik ze zbiornika zasilającego 2 przewodem 41 i tłoczy go przewodami 68 i 4 do mieszalnika 5, w którym olej i rozpuszczalnik zostają dokładnie zmieszane.

Następnie mieszanina oleju i rozpuszczalnika płynie przewodem 8 do urządzenia grzejnego 9, w którym temperatura mieszaniny zostaje podniesiona do temperatury o 3 lub mniej stopni niższej od temperatury krytycznej rozpuszczalnika. Ciepło można dostarczać za pomocą pary lub innych gorących gazów. Ogrzana mieszanina przepływa do rozdzielacza 71, zaopatrzonego w powłokę izolacyjną 72 i węzownicę grzejną 73, i po odstaniu rozdzielą się na dwie warstwy. Warstwa górna zawiera frakcje lżejsze, a warstwa dolna — cięższe. Warstwę dolną odprowadza się z rozdzielacza 71 przewodem 74a. Przechodzi ona do drugiego mieszalnika 75, w którym można ją mieszać z dodatkową ilością rozpuszczalnika doprowadzoną do tego mieszalnika przewodem 74. Następnie olej zmieszany z rozpuszczalnikiem płynie przewodem 76 do grzejnika 77, w którym mieszanina zostaje ogrzana tym razem do temperatury nieco niższej, tj. niższej o 2 — 3°C, niż przed wejściem do pierwszej komory osadowej (rozdzielacza 71). Ogrzana mieszanina płynie przewodem 78 do drugiego rozdzielacza 79, zaopatrzonego

podobnie jak pierwszy w powłokę izolacyjną 80 i w węzownicę grzejną 81. Po odstaniu się, aż do rozdzielenia się na dwie warstwy, warstwę dolną usuwa się przewodem 82 i poddaje znowu innej ekstrakcji, tym razem za pomocą rozpuszczalnika o jeszcze niższej temperaturze. Dodatkowy rozpuszczalnik doprowadza się przewodem 83, po czym olej i rozpuszczalnik przechodzą przez mieszalnik 84 i przewodem 85 do grzejnika 86, a następnie przewodem 87 do trzeciego rozdzielacza 88, zaopatrzonego w powłokę izolacyjną 89 i węzownicę grzejną 90. Następuje po raz trzeci rozdzielenie się na dwie warstwy i, jeżeli to jest pożądane, warstwę dolną można usuwać i poddawać dalszym ekstrakcjom za pomocą rozpuszczalników o stopniowo niższych temperaturach. Jeśli rozdzielacz 88 stanowi ostatni taki przyrząd, to warstwę dolną usuwa się z niego przewodem 91 do kotła 22, w którym rozpuszczalnik można oddzielić od oleju przez destylację. Pary rozpuszczalnika uchodzą z kotła przewodem 24 i płyną przez chłodnicę 25, a skroplony rozpuszczalnik wraca do zbiornika 2 przewodami 55 i 50. Ciężki olej pozostały w kotle usuwa się z niego przewodem 26.

Warstwy górne usuwa się z kilku rozdzielaczy przewodami 98 i doprowadza do kotłów 99, w których rozpuszczalnik oddziela się od oleju przez destylację. Pary rozpuszczalnika z kotłów 99 uchodzą przewodami 100 i płyną przez chłodnice 101. Następnie skroplony rozpuszczalnik wraca do zbiornika zasilającego 2 przewodami 102, 19 i 50. Lekki olej pozostały w kotłach 99 wypływa z nich przewodami 104. Kilka frakcji tak otrzymanego oleju lekkiego można mieszać w dowolnych stosunkach albo też można je oddzielić i przerobić na kilka różnych frakcji oleju lekkiego. Zamiast stosować osobne kotły destylacyjne do każdej z górnych warstw z poszczególnych rozdzielaczy można użyć

jednego kotła, do którego odprowadza się górne warstwy ze wszystkich rozdzielaczy.

Fig. 4 przedstawia urządzenie, na ogół podobne do urządzenia przedstawionego na fig. 3, z następującymi zmianami: warstwy dolnej, wytworzonej w pierwszym rozdzielaczu, nie prowadzi się do drugiego mieszalnika i rozdzielacza, lecz usuwa się przewodem 110; warstwę górną, wytworzoną w pierwszym rozdzielaczu, odprowadza się przewodem 111 do drugiego mieszalnika i rozdzielacza; warstwy dolne z drugiego i trzeciego rozdzielaczy usuwa się odpowiednio przewodami 112 i 113 i wprowadza do mieszalników odpowiednio przed pierwszym i drugim rozdzielaczem. Inaczej mówiąc, warstwy dolne odprowadza się bez przerwy i zawraca do stopnia bezpośrednio poprzedzającego zamiast prowadzić je naprzód do stopnia bezpośrednio następującego, warstwę zaś górną z każdego rozdzielacza prowadzi się naprzód do następnego kolejnego stopnia zamiast ją usuwać.

Warstwę górną z ostatniego rozdzielacza usuwa się przewodem 114 i prowadzi do kotła, w którym olej oddziela się od rozpuszczalnika. Przy stosowaniu tej metody końcowa warstwa górna zawiera olej o znacznie polepszonej barwie w porównaniu z olejem wyjściowym. Należy zaznaczyć, że w tym sposobie postępowania temperatura wzrasta w każdym następnym stopniu zamiast stopniowo maleć, jak w przypadku obróbki warstwy dolnej w kolejnych stadiach w urządzeniu według fig. 3.

Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku głównymi czynnikami zmiennymi są: rodzaj rozdzielanego materiału, rodzaj rozpuszczalnika selektywnego, proporcje lżejszych i cięższych składników w rozpuszczalniku, stosunek ilościowy rozpuszczalnika do oleju, temperatura, w jakiej prowadzi się obróbkę, oraz utrzymywane ciśnienie.

W stosowanych temperaturach ekstrakcji, większość stałych węglowodorów znajduje się w stanie stopionym, wobec czego zasadniczo rozpuszczają się one tak, jak oleje ciekłe.

Stosunek ilościowy rozpuszczalnika do oleju można zmieniać w szerokich granicach, lecz w większości przypadków wystarczy ilość między 3 a 15 objętościami rozpuszczalnika na 1 objętość oleju. Zwłaszcza odpowiednia jest proporcja 8 — 12 objętości rozpuszczalnika na 1 objętość oleju.

Temperatury, stosowane przy wykonywaniu procesu, na ogół przedstawiają szereg malejący o 5°, 25°, 50°, 62°C lub więcej poniżej temperatury krytycznej poszczególnego lekkiego węglowodoru, wybranego jako rozpuszczalnik. Tak więc przy użyciu propanu, który ma temperaturę krytyczną około 100°C, temperatura może opadać stopniowo od 93°C do 80°C, 66°C, 38°C, 24°C itd., przy czym gęstość wzrasta, a przez to selektywność maleje w miarę opadania temperatur. Przy stosowaniu butanu i pentanu temperatury robocze będą odpowiednio wyższe, niż przy stosowaniu propanu, i można je łatwo określić na podstawie krytycznej temperatury każdego z tych węglowodorów.

W celu otrzymania tej samej selektywności przy użyciu rozpuszczalników, zawierających dwa lub większą liczbę węglowodorów lekkich, należy zastosować temperatury wyższe od tych, które się stosuje przy użyciu pojedynczego lżejszego z dwóch lub większej liczby użytych węglowodorów. Tak więc przy użyciu mieszaniny propanu i butanu, aby osiągnąć taką samą selektywność, jaką wykazuje sam propan w pewnej określonej temperaturze, niezbędna temperatura przeróbki powinna być zbliżona lub wyższa od temperatury krytycznej propanu, lecz niższa od temperatury krytycznej butanu. Na przykład ciężki olej, otrzymany z surowca

Ranger, traktuje się 8 objętościami propanu na 1 objętość oleju w temperaturze około 70°C, przy czym otrzymuje się 80%ową wydajność oleju o lepkości (według Saybolta) 113 w temperaturze 99°C oraz o zabarwieniu 2,5 (Robinson). Aby otrzymać tę samą wydajność oleju tej samej jakości przy użyciu rozpuszczalnika, zawierającego 8 części propanu na 1 część butanu, należy prowadzić obróbkę w temperaturze 82°C.

Podobnie, przy użyciu rozpuszczalnika, zawierającego etan i propan, aby otrzymać tę samą selektywność, potrzebne są temperatury wyższe niż przy użyciu samego etanu.

W procesie niniejszym należy utrzymywać na ogół dość wysokie ciśnienie, aby rozpuszczalnik pozostawał w stanie ciekłym w temperaturze roboczej, lecz (najlepiej) ciśnienie to nie powinno być znacznie większe od prężności pary cieczy w stanie równowagi w tej temperaturze. Ciśnienie to może mianowicie leżeć w granicach między nieco wyższym od atmosferycznego, a dochodzącym 50 lub więcej atmosfer, zależnie od poszczególnych składników rozpuszczalnika oraz od temperatury, w której prowadzi się obróbkę. Jeśli rozpuszczalnik zawiera mieszaninę węglowodorów lekkich, to niezbędne ciśnienie powinno się pokrywać z prężnością pary najlżejszego i znajdującego się w znacznej ilości składnika rozpuszczalnika w stanie równowagi.

Zwykła ekstrakcja rozpuszczalnikami w wysokiej temperaturze w urządzeniu według fig. 1 jest zwłaszcza odpowiednia do otrzymywania z ciężkiego oleju frakcji o lepszej jakości, jeśli idzie o lepkość, charakterystyki temperatury i ciężar właściwy. Nadaje się ona również do rozdzielania ciężkiej frakcji smarowej na frakcję lżejszą i frakcję cięższą, różniące się właściwościami od oleju wyjściowego.

Ekstrakcja przeciwpądowa lub powta-

rzana z przerwami w urządzeniach według fig. 2, 3 i 4 jest zwłaszcza odpowiednia do odbarwiania i dokładnego oczyszczania frakcji oleju z ropy naftowej i otrzymywania z nich cennych olejów smarowych. Przez kolejne traktowanie rozpuszczalnikami o stopniowo zmniejszającym się ciężarze właściwym można ekstrahować z oleju zanieczyszczenia, których nie można było usunąć przez zwykłą ekstrakcję. W przypadku ekstrakcji przerywanej można otrzymywać wiele frakcji olejowych o różnych właściwościach i frakcje te można mieszać we wszelkich proporcjach, aby otrzymać mieszane oleje o pewnych żądanych właściwościach. Za pomocą przerywanej ekstrakcji można również otrzymywać w ostatnich stadiach oleje bardzo lekkie, tj. o lepkości od 1000 do 5000 w temperaturze 99°C według Saybolta. Zazwyczaj olejów tak lepkich nie można otrzymać za pomocą zwykłych środków do frakcjonowania, gdyż oleje te rozkładają się lub rozszczepiają w temperaturach niezbędnych do odparowania ich nawet przy destylacji w próżni. Prócz tego wszystkie frakcje, na które olej ciężki zostaje rozdzielony sposobem według wynalazku niniejszego, wyróżniają się znacznie większą odpornością na działanie ciepła w wysokich temperaturach i utlenianie, niż frakcje otrzymywane przez destylację.

Przed właściwą obróbką oleje można poddać oczyszczaniu wstępnemu. A więc oleje wyjściowe, bogate w substancje asfaltowe, można najpierw poddać obróbce zmierzającej do usunięcia znacznej części tych substancji. Złuszczanie odpowiednią metodą usuwania substancji asfaltowych w związku z procesem według wynalazku jest traktowanie oleju skroplonymi węglowodorami w rodzaju np. propanu albo propanu i etanu w temperaturach 10 — 38°C. W ten sposób substancje asfaltowe zostają wytrącone z oleju w stanie twardym, ziarnistym, zasadniczo wolnym

od oleju, a pozostały olej jest już w roztworze w użytym lekkim węglowodorze w wysokiej temperaturze obróbki według procesu opisanego poniżej. Oczywiście, można stosować również inne metody usuwania asfaltu.

Oleje przed obróbką ich rozpuszczalnikiem selektywnym albo po niej można również poddawać uwodornianiu, ekstrakcji fenolem, traktowaniu za pomocą chlorku glinowego, traktowaniu kwasem itd. Obróbkę rozpuszczalnikami można również poprzedzać odparafinowywaniem, które zresztą można stosować i po obróbce rozpuszczalnikami.

Po oczyszczeniu materiału metodą opisaną powyżej i przed usunięciem zeń rozpuszczalnika można z powodzeniem stosować jeszcze dalsze oczyszczenie sącząc stop, wykazujący jeszcze wysoką temperaturę, przez warstwę materiału chłonnego w rodzaju glinki, węgla drzewnego itd. Sączenie jeszcze na gorąco oleju lub innego materiału węglowodorowego w postaci roztworu w węglowodorze lekkim daje nadzwyczaj szybką przeróbkę i znacznie większą wydajność, niż by to można było osiągnąć w razie sączenia w postaci roztworu w nafcie. Poza tym skutek dodatkowego oczyszczenia jest znaczny, a oleje przesączone w ten sposób można pod względem czystości i zabarwienia porównywać z olejami, otrzymywanymi dopiero po wielokrotnym oczyszczaniu ich innymi metodami.

Rozumie się, że mieszaninę węglowodorów można sączyć przez stałe środki chłonne bez opisanego powyżej uprzedniego oczyszczania, dopóki mieszanina ta znajduje się w roztworze w gorącym rozpuszczalniku selektywnym. Jest to zwłaszcza wtedy korzystne, gdy materiał wyjściowy zawiera stosunkowo małą ilość ciał stałych lub zabarwionych.

Zwłaszcza korzystne rezultaty otrzymuje się przy stosowaniu, jako rozpuszczalnika, mieszaniny etanu i propanu przy

odpowiedniej zmianie ilościowej tych składników. Przy użyciu takiego rozpuszczalnika najlepiej brać etan w ilości powyżej 15%, a poniżej 85%, chociaż można stosować ilości mniejsze lub większe. Zwiększając ilość etanu w rozpuszczalniku selektywnym zwiększa się odpowiednio objętość otrzymywanego oleju ciężkiego strąconego w warstwie dolnej. Zależnie zatem od stopnia pożądanego rozdzielania można zwiększać lub zmniejszać stosunek etanu do propanu. Dotyczy to również innych mieszanin węglowodorów, tj. o 2 lub mniejszej liczbie atomów węgla w cząsteczce, tj. etylenu lub metanu, z węglowodorami o 3 lub większej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Przy użyciu mieszaniny zawierającej 15% etanu warstwa dolna zawiera bardzo dużą ilość oleju o dużym ciężarze cząsteczkowym i o dużej lepkości. Z drugiej strony przy użyciu mieszaniny zawierającej 85% etanu warstwa dolna zawiera bardzo dużą ilość oleju i wykazuje odpowiednio mniejszą lepkość.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku niniejszego do oddzielania węglowodorów parafinowych od aromatycznych i naftenowych, przy którym jako materiał wyjściowy najlepiej jest obrać frakcję wrzącą w wąskich granicach, jest rzeczą korzystną dodawanie do skroplonych węglowodorów, wykazujących selektywną zdolność rozpuszczania węglowodorów parafinowych, rozpuszczalników selektywnych względem węglowodorów aromatycznych i naftenowych, np. ciekłego dwutlenku siarki, fenolu, aniliny lub nitrobenzenu.

Poniższy przykład podaje sposób przeróbki oleju cylindrowego, według którego gęstość rozpuszczalnika zmienia się przy zmianie proporcji składnika lżejszego i składnika cięższego w rozpuszczalniku. Olej cylindrowy, otrzymany z surowca Ranger i całkowicie odparafinowany, rozcieńcza się 5 objętościami propanu i 6 ob-

jętościami etanu w temperaturze około 24°C i pod ciśnieniem 20 atm. Wytwarzają się dwie wyraźne warstwy, które się rozdziela, a skroplony węglowodór usuwa się przez odparowanie. Okazało się, że war-

stwa górna zawiera 38% oleju wyjściowego, a warstwa dolna — 62%. Poniżej podano porównanie właściwości oleju wyjściowego z właściwościami cieczy warstwy górnej i dolnej:

	Olej wyjściowy	Warstwa górna	Warstwa dolna
Ciężar A. P. I.	22,9	26,6	20,8
Lepkość według Saybolta w temperaturze 38°C	3015	846	6885
Lepkość według Saybolta w temperaturze 99°C	146	80	231
Węgiel	2,479	0,488	3,67
Wskaźnik lepkości	77	96	75

Wskaźnik lepkości V. I. oznacza stosunek między lepkością w temperaturze 38°C a lepkością w temperaturze 99°C, przy czym im mniejsza jest różnica lepkości w tych dwóch temperaturach, tym wyższy jest V. I. Zostało to określone przez Deana i Davisa w „Chemical and Metallurgical Engineering“ tom 36 nr 10 października 1929.

Aby zilustrować wpływ zmiany proporcji propanu i etanu, inną porcję oleju rozcieńczono 5 objętościami propanu i tylko 3 objętościami etanu. Po rozdzieleniu się dwóch warstw i po odpędzeniu propanu i etanu okazało się, że warstwa górna zawiera 87% oleju wyjściowego, a warstwa dolna tylko 13%.

Przykład ten wykazuje, że zmniejszając stosunkową ilość użytego etanu zmniejsza

się objętość wytrąconego oleju. Wzrost wskaźnika lepkości oleju w warstwie górnej ponad wartość tego wskaźnika w oleju wyjściowym odpowiednio się obniża. Na przykład w ostatnim przykładzie wskaźnik lepkości warstwy górnej wynosił tylko 80 w porównaniu z 96 w pierwszym przykładzie.

Typ procesu, opisanego w związku z fig. 1, ilustruje przykład następujący: ciężki, ciemno zabarwiony niedogon, otrzymany z surowca Ranger, oczyszczono najpierw częściowo za pomocą propanu w temperaturze 27°C. Przy tej obróbce z niedogonu strącona została znaczna ilość materiału asfaltowego. Wstępnie oczyszczony olej posiadał wtedy właściwości następujące:

Ciężar A. P. I.	22,5
Lepkość według Saybolta w temperaturze 99°C	133,4
Liczba Conradsona	2,48
Zabarwienie (Robinson)	$\frac{3}{4}$

Olej ten następnie rozcieńczono 8 objętościami propanu i mieszaninę ogrzano do 84°C, po czym wytworzyły się dwie warstwy. Pozwoliwszy mieszaninie odstać się

w tej temperaturze, rozdzielono obie warstwy i z każdej oddestylowano propan. Tak otrzymane dwie frakcje oleju miały właściwości następujące:

	Warstwa ^g górna	Warstwa dolna
Ciężar A. P. I.	24,6	20,1
Lepkość według Saybolta w temperaturze 99°C	105,5	229
Liczba Conradsona	1,98	5,67
Zabarwienie (Robinson)	3 ¹ / ₂	bardzo ciemne
Wydajność	68 ⁰ / ₀	32 ⁰ / ₀

Poniższa tabela ilustruje wpływ zmiany temperatury na selektywność lekkiego węglowodoru. Stosowano ten sam niedogon Ranger, co i w przykładzie poprzednim. Rozpuszczalnik selektywny stanowił

propan i stosowany był w ilości 8 objętości propanu na 1 objętość oleju. Ciśnienia, utrzymywane w określonej temperaturze, są zasadniczo prężnościami nasyconych par propanu w tych temperaturach:

temperatura w C°	ciśnienie kg/cm ²	wydajność oleju	lepkość według Saybolta w temperaturze 99°C	zabarwienie (Robinson)	% wagowy oleju w warstwie górnej
26,7	11	85 ⁰ / ₀	135	1	21,5 ⁰ / ₀
55	23	88 ⁰ / ₀	130	1— ¹ / ₄	21,3 ⁰ / ₀
65	25	81,4 ⁰ / ₀	114	2— ¹ / ₄	19,7 ⁰ / ₀
72,5	27	75 ⁰ / ₀	100	2— ¹ / ₂	17,9 ⁰ / ₀
85	33	56 ⁰ / ₀	86	5— ¹ / ₄	14,2 ⁰ / ₀

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozdzielania mieszaniny węglowodorów na części o różnym składzie, ewentualnie uwolnionych od składników asfaltowych, za pomocą rozpuszczalnika selektywnego, zawierającego węglowodory lekkie o 1 — 5 atomach węgla w cząsteczce, znamieny tym, że otrzymaną mieszaninę utrzymuje się w fazie ciekłej w temperaturze pomiędzy temperaturą krytyczną i temperaturą o 55°C niższej od tejże, a najkorzystniej pomiędzy temperaturą krytyczną i temperaturą o 28°C niższą od temperatury krytycznej rozpuszczalnika, pod ciśnieniem nieznacznie tylko przekraczającym prężność pary mieszaniny w tej temperaturze, rozdziela dwie powstałe warstwy i wydziela z każdej z nich węglowodór lekki.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że olej lub jego frakcje tra-

kuje się rozpuszczalnikiem w temperaturze stopniowo malejącej poczynając najkorzystniej od temperatury niższej od temperatury krytycznej o 5,5°C aż do temperatury niższej o 55°C od temperatury krytycznej rozpuszczalnika.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że ekstrakcję prowadzi się w przeciwnym kierunku lub częściowo w przeciwnym kierunku, przy czym temperaturę rozpuszczalnika podnosi się stopniowo w kierunku jego przepływu i najkorzystniej od temperatury początkowej, o 42° — 70°C niższej od temperatury krytycznej, do temperatury końcowej, niższej od temperatury krytycznej rozpuszczalnika o 5,5° — 28°C.

Standard Oil Development
Company

Zastępca: M. Skrzykowski
rzecznik patentowy

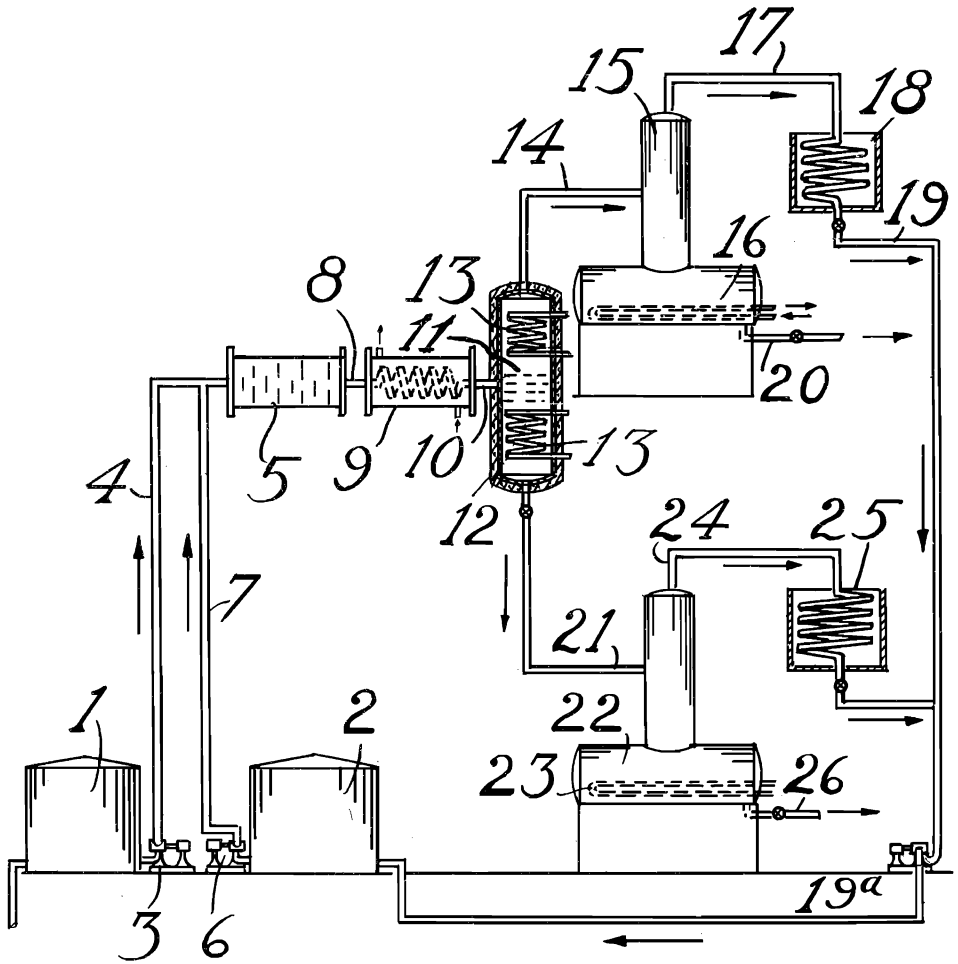


Fig.-1

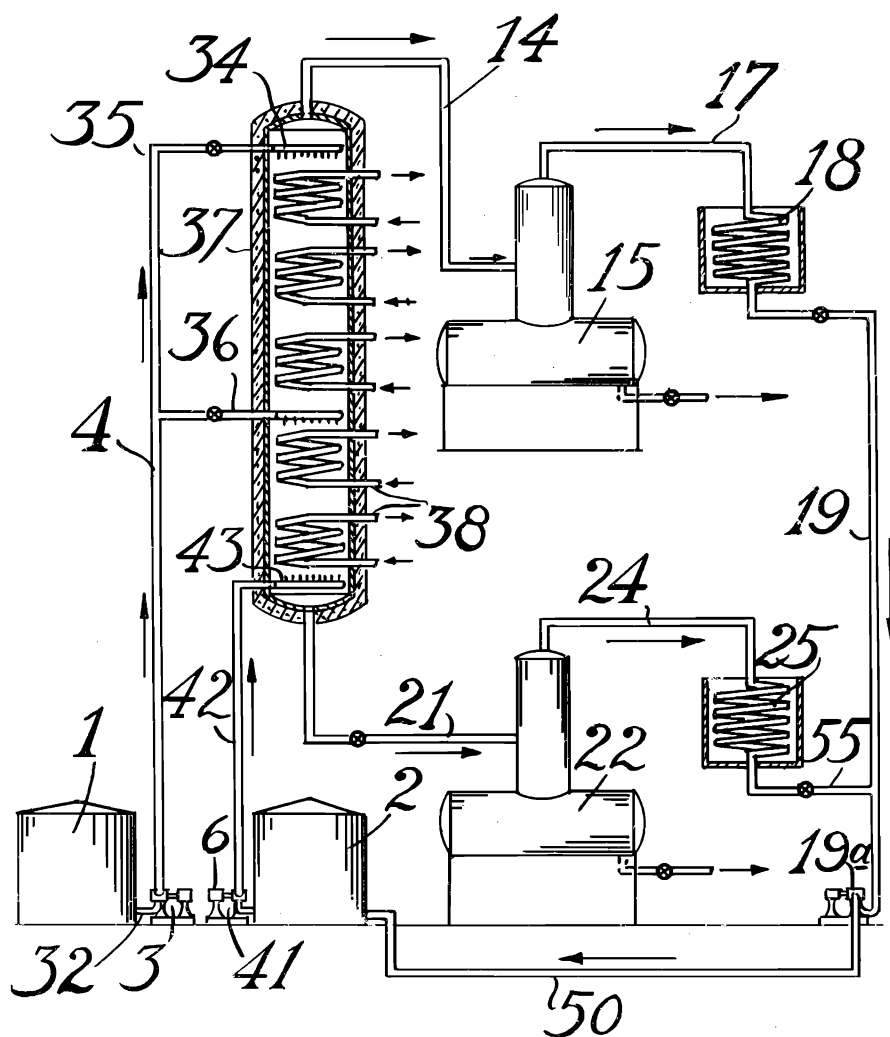


Fig. -2

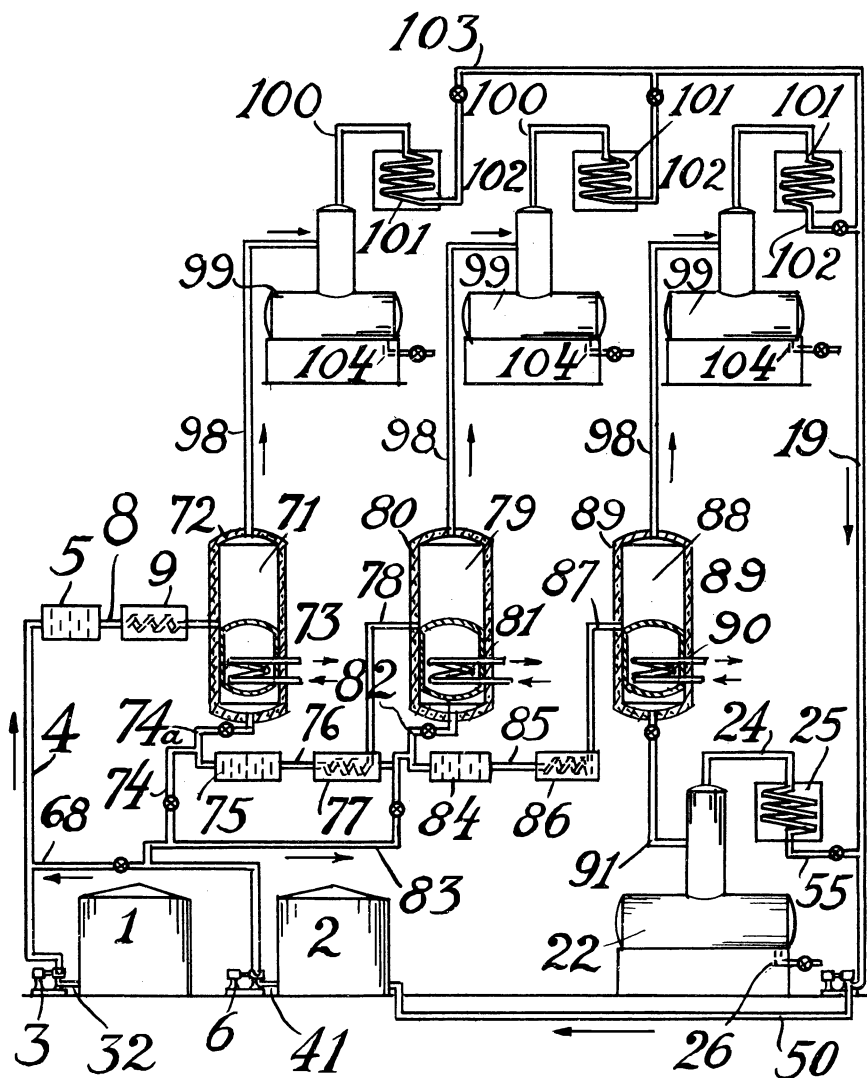


Fig. -3

Fig - 4

