

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
OPIS PATENTOWY

Nr 30622

Kl. 23 b, 1/05

Deutsche Erdöl-Aktien-Gesellschaft, Berlin-Schöneberg

C 109 21/28

Sposób usuwania i odzyskiwania resztek rozpuszczalnika z cieczy, zwłaszcza resztek rozpuszczalników selektywnych z olejów węglowodorowych, oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu

Zgłoszono 24 lipca 1937

Udzielono 19 maja 1942

Pierwszeństwo: 14 czerwca 1937 (Niemcy)

Podczas oddestylowywania rozpuszczalnika z cieczy, której punkt wrzenia jest wyższy od punktu wrzenia tego rozpuszczalnika, oddzielanie głównej ilości bardziej lotnego rozpuszczalnika zasadniczo nie natrafia na żadne trudności, natomiast usunięcie jego resztek (wynoszących około 1 — 10% zależnie od rodzaju rozpuszczalnika i przerabianej cieczy) jest połączone ze znacznymi trudnościami. W ogólności konieczne są znaczne przekroczenia punktu wrzenia składnika bardziej lotnego, wynoszące np. 200° C, a odparowanie staje się nadzwyczaj po-

wolne w miarę zmniejszania się zawartości lżej lotnych składników. Wada ta uwiadcza się zwłaszcza przy selektywnym rafinowaniu lub odparafinowywaniu olejów mineralnych, dziegciów i materiałów podobnych sposobem ciągłym przy całkowitym odzyskiwaniu rozpuszczalnika, np. użytych do tego celu fenoli. Przy tego rodzaju sposobach, przy których może chodzić o jedno i kilkostopniowe obróbki selektywne, np. przy sposobie według patentu nr 28 210, duże znaczenie posiada ta okoliczność, by praca mogła być przeprowadzana w sposób ciągły w możliwie

krótkim czasie, w możliwie małej przestrzeni i przy użyciu możliwie małej ilości rozpuszczalnika w obiegu.

Cel powyższy, a mianowicie zaoszczędzenie miejsca i czasu oraz zapewnienie możliwości łatwej regulacji działania rozpuszczalnika selektywnego przy wspomnianym sposobie selektywnym, można korzystnie osiągać w ten sposób, że mieszanie przeprowadza się przy równoczesnym rozpuszczaniu rozpuszczalnych składników w mieszalnikach, stanowiących dysze lub pompki z kołami zębatymi, po czym natychmiast za pomocą wirówek przeprowadza się rozdzielanie na warstwę produktu rafinowanego i warstwę wyciągu. Należy jednak zauważyć, że ilość potrzebnego rozpuszczalnika musi być dostosowywana nie tylko do czasu koniecznego do mieszania i oddzielania, lecz zasadniczo także do czasu potrzebnego do całkowitego lub prawie całkowitego odzyskania rozpuszczalnika z warstwy produktu rafinowanego i warstwy wyciągu. Tego wyniku nie można osiągnąć za pomocą używanych dotychczas sposobów usuwania i odzyskiwania rozpuszczalników z materiałów ciekłych. Natomiast sposób według wynalazku rozwiązuje to zagadnienie.

Dotychczas w celu ułatwienia odparowania resztek rozpuszczalnika stosowano zwykle parę wodną lub podobnie działające pomocnicze środki destylacyjne; jednak dane sposoby z licznych względów nie dają się w wielu przypadkach zastosować lub też powodują znaczne trudności, zwłaszcza gdy zależy na całkowitym odzyskaniu rozpuszczalnika, który jest rozpuszczalny w wodzie lub tworzy z parą wodną mieszaniny azeotropowe, co zachodzi na przykład w przypadku zastosowania fenoli, jako rozpuszczalników selektywnych.

Stwierdzono, że wpływy hamujące usuwanie resztek rozpuszczalnika, np. lepkość pozostałości, opóźnienie dyfuzji, roz-

puszczalność w pozostałości, można usunąć także i bez pary wodnej i tym podobnych czynników pomocniczych, gdy nie tylko zastąpi się działanie pary wodnej, obniżającej punkt wrzenia, przez zmniejszenie ciśnienia w parowniku, lecz także gdy powiększy się znacznie powierzchnię parowania mieszaniny względnie pozostałości. Cel ten można osiągać przez rozdzielanie materiału ciekłego na nadzwyczaj cienkie warstwy, które można otrzymywać przez skrapianie materiałem ciekłym stosunkowo bardzo dużych powierzchni wbudowanych we wnętrze parownika, np. grubych warstw stosunkowo małych ciał wypełniających. Grubość takich warstw względnie wymiary wbudowanej powierzchni określa się w pewnych granicach w zależności od rodzaju nisko wrzącego składnika, średniej i najwyższej temperatury odparowywania, rodzaju pozostałego oleju, a zwłaszcza jego lepkości, jego napięcia powierzchniowego względem pary rozpuszczalnika oraz od stopnia próżni i wymaganej wydajności parownika. Powierzchnia wnętrza parownika zawsze jednak przy tym znacznie różni się od powierzchni otrzymywanej przez znane zastosowanie ciał wypełniających w tak zwanych kolumnach rektyfikacyjnych. Wynika to już chociażby z masy ciał wypełniających, wchodzącej w grę przy wyparowywaniu, przy czym masa tych ciał wypełniających posiada zasadniczo inny rząd wielkości niż masa ciał wypełniających w zwykłych kolumnach rektyfikacyjnych. Gdy np. poszczególnie pierścienie Raschiga w kolumnie rektyfikacyjnej w urządzeniach destylacyjnych posiadają średnicę przynajmniej 25 mm, to według wynalazku niniejszego stosuje się pierścienie o średnicy mniejszej od 10 mm. Średnia powierzchnia na 1 m³ wynosi wtedy w odniesieniu do głównie wchodzących w grę cieczy i materiałów około 550 m², a nawet więcej.

Za pomocą kolumny destylacyjnej, za-

wierającej tak drobny materiał wypełniającej, można całkowicie odparować nawet najmniejsze ilości bardziej lotnych składników, np. rozpuszczalnika, bez zastosowania pary wodnej i przy bardzo ograniczonym przekroczeniu temperatury wrzenia rozpuszczalnika, wynoszącym przy ciśnieniu atmosferycznym około 30^o—50^o C, a rzadko 100^o C. Często też nie osiąga się nawet temperatury wrzenia rozpuszczalnika przy ciśnieniu normalnym.

Pojemność kolumny odparowującej według wynalazku wynosi, np. przy odzyskiwaniu fenolu z olejów smarowych o dużej lepkości, do 0,3 tonn na godzinę i na 1 m² przekroju poprzecznego kolumny. Należy wreszcie dodać, że wydajność kolumny jest w pewnych granicach zależna również od stosunku przekroju poprzecznego do wysokości kolumny. Dotychczas ustalone odpowiednie stosunki tych wymiarów kolumny są zawarte między 1 : 2 i 1 : 12.

Należy zaznaczyć, że powyższą kolumnę odparowującą można także zastosować do odparowywania głównej ilości rozpuszczalników, np. mieszanin otrzymywanych przy odparafinowywaniu lub selektywnym traktowaniu olejów mineralnych o stosunku ilościowym rozpuszczalnika do oleju wynoszącym np. 2 : 1 aż do 3 : 1. Przez bezpośrednie doprowadzanie takich mieszanin wydajność kolumny praktycznie biorąc nie zostaje prawie wcale pogorszona, jeśli założy się, że odparowywanie głównej ilości usuwanego składnika uskutecznia się przez uprzednie podgrzanie, celowo w zespołach rurowych, w ogrzewanych ogniem piecach rurowych lub też szczególnie w ogrzewanych parą podgrzewanych wymiennikach ciepła.

Ponieważ kolumna odparowująca według wynalazku służy zwłaszcza do zapobiegania stratom rozpuszczalnika, więc kolumnę tę uzupełnia się płuczką zatrzymującą małe ilości rozpuszczalnika, które ewentualnie zostały jeszcze porwane przy

odsysaniu. Płuczka ta może być umieszczona albo między kolumną i pompą próżniową względnie smoczkiem parowym, albo też za urządzeniem wytwarzającym próżnię. Zwłaszcza przy odzyskiwaniu rozpuszczalników z olejów mineralnych okazało się rzeczą korzystną stosowanie jako napełnienia olejowego w płuczce części lub korzystnie całego oleju, który ma być poddany traktowaniu rozpuszczalnikiem. Przy tym sposobie pracy osiąga się bardzo nieznaczne obciążenie oleju do płukania resztkami rozpuszczalnika, unika się pomniejszenia jego zdolności rozpuszczania, a wraz z tym osiąga się szczególnie korzystne działanie płuczki, prócz tego zaś staje się rzeczą zbędną oddzielna próżniowa użytego oleju do płukania.

Fig. 1 rysunku przedstawia schematycznie przekrój podłużny kolumny do wykonywania sposobu według wynalazku.

Kolumna *A* jest zaopatrzona w różnych miejscach w grzejniki *B*, za pomocą których ogrzewa się materiał przerabiany do temperatur wzrastających stopniowo ku dołowi kolumny.

Materiał zawierający rozpuszczalnik wprowadza się za pomocą rury *C* w odcinku *I* kolumny. Główna część kolumny *A*, położona poniżej tego odcinka, zawiera w przestrzeniach *E* ciała wypełniające, np. pierścienie Raschiga o średnicy 10 mm, spoczywające na pośrednim dnie sitowym *H*. Napełnianie pierścieniami można uskutecznić poprzez włazy nie przedstawione na rysunku.

Przestrzeń *G* powyżej rury doprowadzającej *C* może być wypełniona pierścieniami Raschiga o większej średnicy, np. o średnicy 25 mm. Odparowany rozpuszczalnik uchodzi u góry przez nasadę *D*, materiał zaś pozbawiony rozpuszczalnika — u dołu w miejscu *F*.

Przestrzeń wylotowa kolumny, położona ponad miejscem wlotowym *C*, jest zasadniczo wypełniona jedynie parą roz-

puszczalnika. Do nasady *D* może być bezpośrednio przyłączona rura do odprowadzania pary. Wypełnienie przestrzeni *G* pierścieniami Raschiga o średnicy 25 mm ma na celu oddzielanie w tym miejscu pary rozpuszczalnika od ewentualnie porwanych cząstek cieczy.

Na fig. 2 przedstawione jest schematycznie całe urządzenie destylacyjne. Materiał zawierający rozpuszczalnik ogrzewa się w piecu rurowym *K* i wpływa do kolumny odparowującej *L*, w której główna ilość rozpuszczalnika odparowuje już przy wlocie, podczas gdy reszta rozpuszczalnika zostaje usunięta przy przepływie materiału w dół przez kolumnę wypełnioną pierścieniami Raschiga o średnicy 10 mm. Odparowany rozpuszczalnik przechodzi wtedy przez chłodnicę *M* i zbiera się jako skropliny w znajdującym się pod chłodnicą naczyniu *N*, z którego odpływa w kierunku strzałki *O*. Ewentualnie nieskroplone jeszcze resztki pary zostają zatrzymane w płuczce olejowej *P*, wypełnionej olejem, przepływającym przez płuczkę w kierunku strzałek *R—R₁*. Litera *S* oznacza smoczek parowy do wytwarzania próżni w urządzeniu.

Zamiast wysokiej kolumny powyższego rodzaju można oczywiście także zastosować pewną liczbę oddzielnych lub stojących obok siebie niższych naczyń wypełnionych pierścieniami Raschiga o średnicy 10 mm lub też o jeszcze mniejszej średnicy, przy czym materiał, z którego ma się usunąć resztki rozpuszczalnika, przepływa przez te naczynia jedno po drugim. Można oczywiście włączyć także i kilka kolumn jedna za drugą.

Zamiast usuwania resztek rozpuszczalnika sposób i urządzenie według wynalazku można oczywiście zastosować także i do usuwania małych ilości innych składników mieszaniny wrzących w temperaturach znacznie niższych niż składnik główny.

Poniższe przykłady podają dalsze da-

ne co do stosunków ilościowych mas, zdolności przepustowej, wyników odparowywania, temperatur oraz innych warunków roboczych. W przykładach tych zastosowano kolumnę o średnicy 100 cm i odcinku odparowywania wynoszącym 400 cm. Wypełnienie pierścieniami Raschiga o średnicy 10 mm, wykonanymi ze stali o grubości 0,5 mm, daje wtedy całkowitą powierzchnię około 1600 m².

Przykład I. W pracującym w sposób ciągły urządzeniu do selektywnego obrabiania za pomocą wodnego fenolu (zawartość wody = 5%) destylatu oleju maszynowego o lepkości 15^o według Englera w temperaturze 50^o C otrzymywany produkt rafinowania, zawierający fenol i wyciąg zawierający fenol, uwalnia się od rozpuszczalnika w kolumnie odparowującej według fig. 1. Przy próżni 20 mm Hg ciśnienia bezwzględного należy stosować następujące temperatury.

Przy wejściu mieszaniny do kolumny 130^oC
pośrodku kolumny 150^oC
przy dolnym końcu kolumny . . . 180^oC
przy górnym wylocie z kolumny . . 110^oC

Produkt rafinowania o zawartości około 20% wodnego fenolu (zawartość wody 5%) oraz wyciąg o zawartości około 80% wodnego fenolu (zawartość wody 5%) zostaje ogrzany w piecu rurowym do podanej wyżej temperatury 130^o C przy wejściu do kolumny.

Produkt rafinowania i wyciąg, uwolnione w kolumnie od fenolu, zawierają następujące resztki fenolu.

Rafinat			Wyciąg	
0,009%	0,000%	0,003%	0,009%	0,009%
0,001	0,000	0,000	0,008	0,008
0,015	0,000	0,012	0,011	
0,008	0,000	0,004	0,036	
0,003	0,000	0,003	0,006	

Wartości powyższe są wartościami bieżącymi, otrzymanymi przy ciągłej pracy, przy wydajności 230 kg produktu rafinowania względnie wyciągu, pozbawionych fenolu, na jedną kolumnę na godzinę.

Oddestylowany fenol wykazywał zawartość oleju wynoszącą 1% przy pomiarze w pracy ciągłej po czterechsetnym obiegu okrężnym.

Na ogół zawartość oleju w czynniku obiegowym, nawet w przypadkach, gdy różnica punktów wrzenia materiału ciekłego i rozpuszczalnika jest znacznie mniejsza niż 50°C, należy utrzymywać w granicach około 5%.

Otrzymany produkt rafinowania i wyciąg pozbawione fenolu posiadają te same właściwości co produkt rafinowania i wyciąg pozbawione fenolu za pomocą pary wodnej.

Przykład II. W kolumnie odparowującej usuwa się fenol z rafinatu oleju transformatorowego o zawartości fenolu 5% oraz wyciąg z oleju transformatorowego również o zawartości fenolu 5% w następujących warunkach.

Próżnia: 40 mm Hg ciśnienia bezwzględnego.

Temperatura: przy wlocie mieszaniny do kolumny 100°C; w środku kolumny 150°C; przy dolnym końcu kolumny 160°C; przy górnym wylocie z kolumny 90°C.

Wydajność na jednostkę czasu jak w przykładzie I.

Początek wrzenia oleju transformatorowego, pozbawionego fenolu, — 240°C pod ciśnieniem atmosferycznym.

Punkt wrzenia fenolu 181°C pod ciśnieniem atmosferycznym.

Lepkość produktu rafinowania, pozbawionego fenolu, w temperaturze 20°C wynosi 3,2^o według Englera.

Lepkość pozbawionego fenolu wyciągu w temperaturze 20°C wynosi 25^o według Englera.

Produkty końcowe pozbawione fenolu zawierały resztki fenolu wynoszące mniej niż 0,01%.

Przykład III. W kolumnie odparowującej usuwa się fenol z rafinatu oleju cylindrowego, również o zawartości 5% fenolu, w następujących warunkach.

Próżnia: 40 mm Hg ciśnienia bezwzględnego.

Temperatura: przy wlocie mieszaniny do kolumny 150°C, w środku kolumny 170°C, w dolnym końcu kolumny 200°C, przy górnym wylocie z kolumny 130°C.

Wydajność na jednostkę czasu jak w przykładzie I.

Lepkość produktu rafinowania w temperaturze 100°C wynosi 2,7^o według Englera.

Lepkość wyciągu w temperaturze 100°C wynosi 5,4^o według Englera.

Produkty końcowe pozbawione fenolu zawierały resztki fenolu wynoszące mniej niż 0,01%.

Przykład IV. W kolumnie odparowującej usuwa się chlorek etylenu z rafinatu oleju maszynowego otrzymanego w urządzeniu do odparafinowywania i wykazującego lepkość 12^o według Englera w temperaturze 50°C oraz zawartość chlorku etylenu = 5%, w następujących warunkach.

Próżnia: 40 mm Hg ciśnienia bezwzględnego.

Temperatura: przy wlocie mieszaniny do kolumny 130°C, w środku kolumny 140°C, w dolnym końcu kolumny 150°C, przy górnym wylocie z kolumny 50°C.

Wydajność na jednostkę czasu jak w przykładzie I.

Początek wrzenia chlorku etylenu 84°C pod ciśnieniem atmosferycznym.

Olej maszynowy o lepkości 12^o według Englera w temperaturze 50°C, pozbawiony większej części chlorku etylenu, zawierał resztki chlorku etylenu wynoszące mniej niż 0,01% (zawartość oleju w oddestylowanym chlorku etylenu wynosiła 1%).

60% chlorku etylenu skrapla się przed pompą w próżni, a 40% pod ciśnieniem — za pompą próżniową. Nieskroplona część chlorku etylenu została zatrzymana w płuczce olejowej w ten sposób, że zawierające etylen powietrze, wydmuchiwane przez pompę próżniową, było przepłukiwane w przeciwnym kierunku w kolumnie płuczkowej całkowitą ilością obrabianego oleju wyjściowego.

Użyta płuczka olejowa miała następujące wymiary.

Wysokość płuczki 3000 mm.

Srednica płuczki 1000 mm.

Napełnienie kolumny płuczkowej stalowymi pierścieniami Raschiga o wymiarach 10 × 10 × 0,5.

Strata rozpuszczalnika przy odparowywaniu względnie skraplaniu wynosiła 0,18% oleju.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób usuwania i odzyskiwania resztek rozpuszczalników z cieczy, zwłaszcza resztek rozpuszczalników selektywnych z olejów węglowodorowych, przez oddestylowywanie pod ciśnieniem zmniejszonym, znamieny tym, że ciecz, z której ma być usunięty rozpuszczalnik, przepuszcza się przez kolumnę destylacyjną, zawierającą ciała wypełniające tak drobne i w takiej ilości, iż ciecz przerabiana rozdziela się na warstwy, których grubość nie przekracza 0,05 mm, przy zastosowaniu temperatur

niższych od temperatury wrzenia tej cieczy przy panującym ciśnieniu i równocześnie przekraczających temperaturę wrzenia usuwanego rozpuszczalnika przy normalnym ciśnieniu w ogólności nie więcej niż o 50°C, a najwyżej o 100°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się ciśnienie bezwzględne nie większe niż 40 mm, a korzystnie mniejsze niż 10 mm słupa rtęci.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że ewentualnie porwane resztki nieskroplonego rozpuszczalnika przepuszcza się przez płuczkę zasilaną obrabianym materiałem wyjściowym.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się mieszaniny o bardzo znacznej zawartości rozpuszczalnika, np. trzykrotnej ilości rozpuszczalnika w stosunku do ilości obrabianej cieczy, przy czym mieszaninę tę ogrzewa się, korzystnie w zespołach rurowych, do tak wysokiej temperatury, aż zawartość rozpuszczalnika w tej mieszaninie spadnie do kilku procentów wskutek wyparowania bezpośrednio przy wejściu do kolumny, po czym resztkę rozpuszczalnika usuwa się sposobem według zastrz. 1.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że pracuje się sposobem ciągłym, przy czym do mieszania selektywnych rozpuszczalników z olejem mineralnym lub materiałem podobnym stosuje się intensywnie działające pompy mieszające, np. pompy z kołami zębatymi, a do rozdzielania otrzymanywanych produktów rafinowania i wyciągów stosuje się wirówki połączone z tymi pompami.

6. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1, zamienne tym, że stanowi stojącą kolumnę, zawierającą ciała wypełniające, zwłaszcza pierścienie Raschiga o średnicy najwyżej 10 mm, tak iż wewnętrzna powierzchnia kolumny wynosi co najmniej 550 m²/m³, przy czym sto-

sunek średnicy do wysokości części parowniczej w kolumnie jest zawarty w granicach 1 : 2 do 1 : 12.

7. Urządzenie według zastrz. 6, znamienne tym, że zawiera płuczkę wypełnioną obrabianym materiałem wyjściowym i umieszczoną między kolumną odparowu-

jącą i przyrządem do wytwarzania próżni lub też za tym przyrządem.

Deutsche Erdöl-
Aktien - Gesellschaft
Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy

Fig. 1.

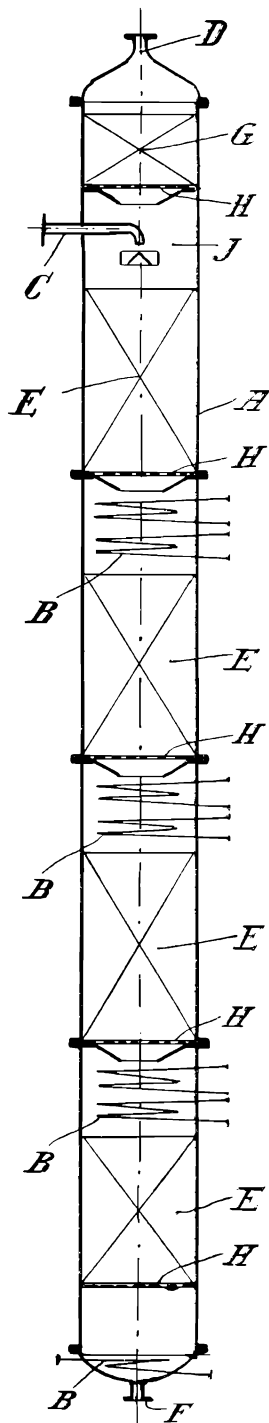


Fig. 2.

