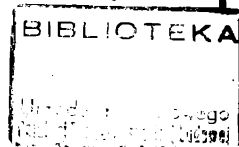


Warszawa, 17 sierpnia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10g 17/08



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26615.

Kl. 23 b, 1/05.

Edeleanu Gesellschaft m. b. H.
(Berlin-Schöneberg, Niemcy).

Sposób rozdzielania węglowodorów nisko wrzących.

Zgłoszono 8 maja 1936 r.

Udzielono 7 maja 1938 r.

Pierwszeństwo: 15 maja 1935 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Coraz to większe wymagania, stawiane paliwom silników spalinowych, idą w kierunku zmniejszania skłonności paliwa do stukania. Znalezione już szereg substancji, które w razie dodania ich do paliwa polepszają jego właściwości pod tym względem. Poza czteroetylkami ołowiu i alkoholem stosuje się w tym celu zwłaszcza węglowodory aromatyczne, otrzymywane przy destylacji smoły z węgla kamiennego. Dalsze źródło takich substancji znaleziono przy ekstrakcji benzyny ciekłym dwutlenkiem siarki. Wyciągi, otrzymywane w ten sposób, posiadają stosunkowo znaczną zawartość składników aromatycznych i nienasyconych, których można z powodzeniem doda-

wać do benzyny w celu polepszenia jej właściwości przeciwstukowych. Stosowano zwykłą ekstrakcję ciekłym dwutlenkiem siarki, przeprowadzaną zazwyczaj w przeciwnym kierunku w temperaturach w pobliżu -10°C .

Postępem w tej dziedzinie było przejście do ekstrakcji nie całej benzyny, lecz tylko jej składników wyżej wrzących. Okazało się mianowicie, że składniki nisko wrzące benzyny posiadają na ogół zadowalające właściwości przeciwstukowe. Wskutek tego też rozkłada się benzynę przez cząstkową destylację na ciecz nisko wrzącą i ciecz wysoko wrzącą, ciecz wysoko wrzącą poddaje się ekstrakcji w celu usu-

nięcia z niej węglowodorów bardziej nasyconych i miesza otrzymany wyciąg węglowodorów z frakcją nisko wrzącą, nie poddaną tej obróbce.

Wzrastające zastosowanie silników spalinyowych o wysokim stopniu sprężenia paliwa, zwłaszcza w lotnictwie, wywołało potrzebę wytwarzania materiałów pędnych o właściwościach przeciwstukowych lepszych, niż to można było dotychczas osiągnąć. Zastosowanie czystego benzenu z różnych powodów nie wchodzi tu w rachubę. Stwierdzono jednak, że zawartość związków aromatycznych i nienasyconych w wyciągach benzyny, otrzymywanych przez ekstrakcję dwutlenkiem siarki, może być znacznie powiększona, jeżeli ekstrakcję tę przeprowadzi się w temperaturach znacznie niższych, niż to było stosowane dotychczas. Temperatura, którą należy zastosować przy ekstrakcji benzyn wyżej wrzących, jest związana przy tym bezpośrednio z granicznymi temperaturami wrzenia i z zawartością związków aromatycznych i nienasyconych. Im niższe są temperatury graniczne wrzenia oraz im większa jest zawartość tych związków w benzynie, tym niższa musi być temperatura ekstrakcji. Temperatury, które wchodzi tu w rachubę, leżą poniżej -18°C , mogą wynosić w niektórych przypadkach -45°C do -55°C . Można też ekstrahować benzynę najpierw w znany sposób w temperaturze około -10°C , a następnie ochłodzić roztwór ekstrakcyjny. Ponieważ zdolność kwasu siarkawego do rozpuszczania zmniejsza się wraz ze spadkiem temperatury, więc z roztworu ekstrakcyjnego wydzielają się najpierw rozpuszczone w nim stosunkowo nasycone węglowodory w postaci wierzchniej warstwy, podczas gdy warstwa dolna zawiera tylko żądane składniki nienasycone i aromatyczne.

Ekstrakcję przeprowadza się najkorzystniej w przeciwnym kierunku, przy czym stosuje się w znany sposób wieżowy mieszal-

nik przeciwnyprądowy lub zespół mieszalników i osadników.

W razie potrzeby przerabiana benzyna oraz dwutlenek siarki mogą posiadać temperatury niejednakowe, przy czym ciekły dwutlenek siarki wprowadza się w końcu urządzenia przeciwnyprądowego o stosunkowo wyższej temperaturze, a obrabianą benzynę — w drugim końcu tego urządzenia o znacznie niższej temperaturze, tak że roztwór ekstrakcyjny, uchodzący w tym końcu urządzenia, w którym wprowadza się benzynę, posiada żadaną niską temperaturę.

Okazało się też, że w niektórych przypadkach ekstrakcja dwutlenkiem siarki może być przeprowadzana w obecności rozpuszczalników pomocniczych, podwyższających selektywność ciekłego dwutlenku siarki. Jako takie rozpuszczalniki pomocnicze mogą być stosowane przede wszystkim różne alkohole, np. glikol, alkohol benzylowy, alkohol dwuacetonowy. Alkohole te winny mieszać się całkowicie z dwutlenkiem siarki, z drugiej zaś strony muszą wykazywać mniejszą lub większą selektywność względem nasyconych węglowodorów nisko wrzących. Poza tym muszą one też posiadać oczywiście odpowiednią temperaturę wrzenia, aby można je było oddzielić od przerobionej benzyny przez destylację. Można je również oddzielić przez wymycie.

Opisany wyżej sposób można też oczywiście, jak to już zaznaczono wyżej, zastosować tylko do wyżej wrzących frakcji całej benzyny, przy czym wyciąg, otrzymywany w ten sposób, miesza się następnie z nie poddanymi przeróbce składnikami nisko wrzącymi w celu otrzymania produktu ostatecznego. Otrzymane wyciągi surowe mogą być w razie potrzeby poddawane przed ich zużytkowaniem odpowiedniej obróbce dodatkowej, ażeby nadać im odpowiednie zabarwienie lub usunąć z nich nadmiernie dużą zawartość związków bardziej niestabilnych.

Wyciągi aromatyczne wyższego rzędu, otrzymane w ten sposób, nadają się poza tym bardzo dobrze do użytku jako rozpuszczalniki lakierów lub jako materiały wyjściowe w przemyśle chemicznym.

Przykład I. Frakcję benzyny o ciężarze właściwym 0,749 i temperaturach wrze-

nia 65° — 125°C traktowano w przeciwnym kierunku w jednym przypadku 65%-owym kwasem siarkawym w temperaturze —10°C, a niezależnie od tego w innym przypadku kwasem 60%-owym w temperaturze —30°C. Otrzymane wyniki są przedstawione w tabeli poniższej.

	Produkt wyjściowy	Produkt rafinowany w -10° C	Wyciąg w -10° C	Produkt rafinowany w -30° C	Wyciąg w -30° C
Wydajność w % (objętościowo)	100	62	38	80	20
Ciężar właściwy	0,749	0,723	0,784	0,723	0,826
Zawartość związków aromatycznych i nienasyconych	16%	2,1%	38,4%	2%	65,0%
Zabarwienie (Saybolt)	17	23	10	23	4

Zawartość związków aromatycznych i nienasyconych określano za pomocą 100%-owego kwasu siarkowego.

Z tabeli powyższej widać, że wydajność produktu rafinowanego wzrasta w razie przeprowadzania ekstrakcji w temperaturze —30°C (zamiast —10°C) z 62% do 80%, a stężenie w ekstrakcie wzrasta przy tym z 38,4% do 65%.

Przykład II. Frakcja benzyny, o ciężarze właściwym 0,797, wrząca w granicach temperatur od 90° do 140°C i zawierająca 50% związków aromatycznych i nienasyconych, nie dawała się w temperaturze —10°C w ogóle ekstrahować ciekłym kwasem siarkawym, ponieważ obie te cieczki mieszają się ze sobą w tej temperaturze całkowicie. Przy obniżeniu temperatury do —30°C występuje jednak rozdzielenie na

warstwę produktu rafinowanego i ekstrakt, po czym przeróbkę można prowadzić dalej w sposób zwykły. W celu porównania wspomnianą frakcję benzyny przerabiano w ten sposób raz w temperaturze —30°C, drugi zaś raz — w temperaturze —50°C. W obu przypadkach rozpuszczalnik stosowano w ilości wynoszącej najpierw 100%, a potem (przy powtórnej ekstrakcji) 50% w stosunku do produktu wyjściowego. Przeróbka w niższej temperaturze wykazała znacznie lepszą wydajność produktu rafinowanego i większe stężenie związków aromatycznych i nienasyconych w ekstrakcie, co w niektórych przypadkach jest możliwe tylko przy stosowaniu bardzo niskich temperatur. Wyniki są uwidocznione w tabeli poniższej.

	Produkt wyjściowy	Produkt rafinowany w -30° C	Wyciąg w -30° C	Produkt rafinowany w -50° C	Wyciąg w -50° C
Wydajność w % (objętościowo)	100	19	81	40	60
Ciężar właściwy	0,797	0,745	0,812	0,748	0,837
Zawartość związków aromatycznych i nienasyconych	50%	6%	61%	6%	80%
Zabarwienie (Saybolt)	23	25	ciemne	25	ciemne

Przykład III. Mieszaninę węglowodorów nisko wrzących rozdzielono przez od-

destylowanie na dwie frakcje o właściwościach następujących:

Frakcja niższa.

Temperatura wrzenia	38° — 82°C
Liczba oktanowa	78
Ilość w stosunku do produktu wyjściowego	93%

Frakcja wyższa.

Temperatura wrzenia	76° — 120°C
Ilość w stosunku do produktu wyjściowego	7%

Drugą z tych dwóch frakcji ekstrahowano, podobnie jak w przykładzie II, kwasem siarkawym w temperaturze —50°C, przy czym otrzymano ekstrakt zawierający 80% związków aromatycznych i nienasyconych. Ekstrakt ten dodano do frakcji nisko wrzącej, co dało w wyniku liczbę oktanową wynoszącą 84.

Przykład IV. Frakcję lekką o ciężarze właściwym wynoszącym 0,786 i o następujących temperaturach wrzenia:

		Temperatury wrzenia			Temperatury wrzenia
%	Początek wrzenia		%		
10		104°	60		120,5°
20		109°	70		124°
30		111°	80		128°
40		113°	90		135,5°
50		115°	reszta		151°
		118°			

poddano ekstrakcji ciekłym kwasem siarkawym (podczas dalszych doświadczeń z dodatkiem etylenoglikolu, dwuetylenogli-

kolu i trójetylenoglikolu) w temperaturze —10°C. Otrzymane ekstrakty posiadały następujące różniące się od siebie właściwości.

Ekstrakcja za pomocą:

	Dwutlenku siarki	Dwutlenku siarki + etylenoglikol 20 : 80	Dwutlenku siarki + dwuetylenoglikol 20 : 80	Dwutlenku siarki + trójetylenoglikol 20 : 80
Ciężar właściwy	0,806	0,831	0,834	0,833
Zawartość związków aromatycznych i nienasyconych	48%	68,7%	70,7%	69,3%
Zabarwienie (Saybolt)	9	0	10	ciemne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozdzielania mieszanin węglowodorów nisko wrzących, np. nafty surowej albo krakowanej lub benzyny, na frakcje, z których jedne zawierają głównie związki nasycone, drugie zaś — głównie związki nienasycone i aromatyczne, znamienny tym, że węglowodory te traktuje się ciekłym dwutlenkiem siarki w temperaturach poniżej —18°C, po czym oddziela

się powstającą warstwę roztworu i usuwa się rozpuszczalnik.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że ekstrakcję przeprowadza się w granicach temperatur od mniej więcej —45°C do mniej więcej —55°C.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że frakcję, poddawaną ekstrahowaniu, traktuje się najpierw ciekłym dwutlenkiem siarki w temperaturze, wynoszącej mniej więcej —7°C do —10°C, od-

dzieloną zaś warstwę wyciągu oziębia się następnie do temperatury około -45°C do -55°C .

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że obrabiane węglowodory i ciekły dwutlenek siarki prowadzi się w przeciwnym kierunku względem siebie w mieszalniku wieżowym lub zespole mieszalników i osadników.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że ekstrakcję kwasem siarkawym przeprowadza się w obecności rozpuszczalników pomocniczych, np. etylenoglikolu, dwuetylenoglikolu i trójetylenoglikolu lub alkoholu benzyłowego albo alkoholu dwuacetonowego, które mieszają się z kwasem siarkawym, działają selektyw-

nie w stosunku do związków nasyconych, i dają się łatwo oddzielać od przerabianych węglowodorów przez destylację lub wymywanie innymi rozpuszczalnikami.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że produkt wyjściowy poddaje się rozdzielaniu wstępnemu w znany sposób na frakcję nisko wrzącą i na frakcję wysoko wrzącą, przy czym dalszej obróbce poddaje frakcję wysoko wrzącą, a otrzymany z niej ekstrakt po uwolnieniu go od rozpuszczalnika miesza się z frakcją nisko wrzącą.

E d e l e a n u G e s e l l s c h a f t m. b. H.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,

rzecznik patentowy.