

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE *C 10 k 1/08*
OPIS PATENTOWY

Nr 30318

Kl. 12 e, 3/01

Les Usines de Melle, Saint-Léger lès Melle, Deux-Sèvres

Sposób wydzielania olefin z ich mieszanin z odpowiednimi węglowodorami nasyconymi i ewentualnie z metanem i wodorem

Zgłoszono 30 kwietnia 1938

Udzielono 14 stycznia 1942

Pierwszeństwo: 30 czerwca 1937 (Francja)

Konieczność stosowania jako paliwa w nowoczesnych silnikach spalinowych węglowodorów o coraz to wyższej liczbie oktanowej doprowadziła do tego, że do zwykle stosowanych węglowodorów dodaje się niektórych związków, jak np. alkoholi alifatycznych i ich eterów. Związki te najkorzystniej otrzymuje się z olefin, które bądź znajdują się w gazach ziemnych niektórych krajów, bądź w gazach krakingowych, wytwarzanych przy procesie pirogenacji ropy lub jej ciężkich, mało wartościowych frakcji.

Tak czy owak, olefiny znajdują się przeważnie w postaci bardzo rozcieńczonej w wielkich ilościach gazów, jak np.

odpowiednich węglowodorów nasyconych, metanu i wodoru, co utrudnia zadanie ich dalszej przeróbki na alkohole lub etery.

Na skuteczność zaś metod, posługujących się prostym skraplaniem z następującą destylacją frakcjonowaną, liczyć nie można, gdy chodzi o zupełne rozwiązanie zadania oddzielenia olefin, temperatury bowiem wrzenia olefin i odpowiednich węglowodorów nasyconych są pomieszane ze sobą tak, że poczynając już od węglowodorów zawierających cztery atomy węgla w cząsteczce zadanie uporządkowania ich na frakcje staje się nie do rozwiązania, jak to widać z poniższej tabeli:

etylen	—	103°
etan	—	88,3°
propylen	—	47,8°
propan	—	44,5°
butyleny	butylen I	— 6,6°
	butylen II	+ 0,3°
	izobutylen	+ 3°
butany	n-butan	— 6°
	izobutan	— 10,2°

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest prosty i skuteczny sposób zwiększania stężenia, a nawet wydzielania olefin z gazów krakingowych lub innych.

Sposób ten polega na traktowaniu mieszanin olefin z gazami je rozcieńczającymi (nasyconymi lub innymi) cieczą, która o wiele łatwiej rozpuszcza olefiny aniżeli gazy rozcieńczające, oraz na tym, że pracuje się w aparaturze podzielonej na kilka stopni, w której każdy stopień, jak to poniżej będzie opisane szczegółowo, składa się z komory rozpuszczania się gazu przetwarzanego, najlepiej pod ciśnieniem, oraz z komory odgazowywania roztworu, w której uwalnia się gaz wzbogacony w olefiny, przerabiany w następnym stopniu.

Jako rozpuszczalnika można użyć wody czystej lub z dodatkiem pewnej ilości cieczy, mającej za zadanie powiększenie rozpuszczalności ogółu gazów, z których składa się mieszanina gazowa, jednak bez zmniejszania proporcjonalnej różnicy, jaka istnieje pomiędzy współczynnikami rozpuszczalności olefin z jednej, a gazów rozcieńczających — z drugiej strony.

Do wydzielania olefin z mieszanin zawierających je proponowano już stosowanie wodnych roztworów pewnych soli, jak np. chlorku miedziawego, zdolnych do działania chemicznego na olefiny przez przyłączanie się do podwójnego wiązania

i tworzenie w ten sposób połączeń niestabilnych, które następnie przy ogrzaniu mogą się rozłożyć z uwolnieniem olefin. W przeciwieństwie do tej znanej metody, wynalazek niniejszy nie posługuje się żadną reakcją chemiczną, lecz jedynie zjawiskiem rozpuszczalności.

Przy podwyższaniu ciśnienia rozpuszczalność wszystkich węglowodorów, które wchodzi w grę, rośnie w sposób wyraźnie proporcjonalny do ciśnienia cząstkowego składników tak, że korzystne jest prowadzenie oddzielania przy użyciu ciśnienia wyższego od atmosferycznego.

Natomiast proporcjonalna różnica między odnośnymi rozpuszczalnościami olefin i węglowodorów nasyconych rośnie wraz z temperaturą tak, że w pewnych granicach lepiej jest nie wykonywać oddzielania w zbyt niskich temperaturach.

Poniższy przykład, do praktycznego wykonania którego można użyć aparatury przedstawionej na rysunku, pomoże do lepszego zrozumienia sposobu według wynalazku.

Zakłada się, że zamierza się wydzielić propylen z frakcji gazów krakingowych o składzie:

propylenu	20% objętościowych
propanu	80% „

i że stosowanym rozpuszczalnikiem ma być czysta woda.

W temperaturze 20° C i pod ciśnieniem atmosferycznym jeden litr wody może rozpuścić 0,165 l propylenu i 0,037 l propanu.

U podstawy płuczki 1 wypełnionej pierścieniami Raschiga wprowadza się przez otwór 12 przewodem 11 gaz, który ma być przerabiany, tłoczony sprężarką 7 np. pod ciśnieniem 6 atm. U góry płuczki wprowadza się pod ciśnieniem przez otwór 15 przewodem 14 przy pomocy pompy 13 wodę zraszającą w ilości około 10 l m³ na każde 100 m³ gazu wymywanego.

Wysokość płuczki jest dostateczna, aby u jej szczytu mógł uchodzić propan wyraźnie wolny od propylenu. Uchodzi z płuczki 62,27 m³ propanu z 100 m³ gazu wymywanego. U podstawy płuczki otrzymuje się w roztworze oba gazy, propan i propylen, w takim stosunku, że zachodzi tu wyraźnie równowaga układu fazy gazowej i ciekłej.

Ten roztwór wodny prowadzi się przewodem 16 przez zawór 17 do wieży odgazowywania 4, w której panuje nieznaczna próżnia, wytwarzana za pomocą pompy 8, i w której woda spływając po zagrodach 20 oddaje całkowicie gaz, który był w niej rozpuszczony. Gaz ten, pobierany pompą 8, ma pod zwykłym ciśnieniem objętość 37,75 m³ i jest wzbogacony w propylen do 53%. Zostaje on sprężony ponownie i wprowadzony pod ciśnieniem 6 atm do płuczki 2 zraszanej 38 m³ wody (licząc na 100 m³ pierwotnie przerobionego gazu).

W ten sposób u góry płuczki 2 odbiera się 13,81 m³ propanu o wyraźnej czystości, który łączy się z propanem uprzednio oddzielonym i odprowadzonym z płuczki 1. U podstawy płuczki 2 otrzymuje się w równowadze z gazem zawierającym 53% propylenu wodę nasyconą tym gazem. Przewodem 18 i przez zawór 19 prowadzi się ją do wieży odgazowywania 5, w której oddaje ona 23,92 m³ gazu zawierającego 83,5% propylenu.

Gaz ten, na nowo sprężony za pomocą sprężarki 9, jest przerabiany w płuczce 3, połączonej z wieżą odgazowywania 6 tak samo jak płuczki 1 i 2, i w tej płuczce 3 daje propylen o czystości 96,5% w ilości 20,72 m³ gazu pod ciśnieniem normalnym.

Chcąc osiągnąć większą czystość można go poddać następnie dalszym przeróbkom tak, aby dojść do zamierzonego celu.

Ażeby zmniejszyć o ile możności koszty przepompowywania wielkich ilości wody pod ciśnieniem, można, jak wyżej powiedziano, dodać do niej pewien odsetek

rozpuszczalnika, rozważnie wybranego, a mianowicie takiego, który zwiększa rozpuszczalność przerabianego gazu bez widocznego zmniejszenia proporcjonalnej różnicy rozpuszczalności olefin oraz odpowiednich węglowodorów nasyconych.

Do oddzielania olefin proponowano już stosowanie zwykle używanych rozpuszczalników, jak np. alkoholi, eterów, estrów, które są znakomitymi rozpuszczalnikami olefin. Ciecze te jednak rozpuszczają nasycone węglowodory prawie tak, jak same olefiny, przeto zastosowanie ich do zamierzonego rozdzielania, choćby nawet w roztworze wodnym, nie rokuje żadnych korzyści, ponieważ proporcjonalna różnica we współczynnikach rozpuszczalności gazów, które mają być rozdzielone, która to różnica jest jedyną podstawą skutecznego rozdziału, w tym przypadku jest za mała, jak to zresztą jasno wynika z następujących danych liczbowych, odnoszących się do mieszaniny propanu i propylenu w temperaturze 20° C i pod zwykłym ciśnieniem:

rozpuszczalność propylenu	
w wodzie czystej:	0,165 litra
rozpuszczalność propanu	
w wodzie czystej:	0,037 litra

W alkoholu etylowym rozpuszczalność obu gazów wynosi w tych samych warunkach odpowiednio 8,9 i 6,3.

Widać więc, że rozpuszczalność obu omawianych gazów wskutek użycia alkoholu poważnie wzrosła. Natomiast stosunek obu rozpuszczalności, który wynosił 4,45 przy użyciu wody czystej, wynosi przy użyciu alkoholu już tylko 1,4 co uniemożliwia wszelkie rozdzielanie.

Tak samo przy użyciu normalnego propanolu rozpuszczalność propylenu i propanu wynosi odpowiednio 10,8 i 7,7 z czego wynika również stosunek rozpuszczalności równy 1,4.

Ten charakteryzujący zwykle rozpuszczalniki skutek daje się odczuć także w roztworze wodnym. A więc w 20%-owym wodnym roztworze normalnego propanolu rozpuszczalność wynosi: propylenu 0,200, a propanu 0,068. Polepszenie rozpuszczalności jest w stosunku do wody czystej względnie małe, podczas gdy stosunek rozpuszczalności spadł wskutek obecności 20% propanolu do 2,95 wobec 4,45 przy użyciu czystej wody. Zastosowanie więc takich rozpuszczalników nie przynosi żadnych korzyści.

Natomiast zgodnie z wynalazkiem można użyć cieczy takiej, jak np. karbitol (eter hydroksyetoksyetylowy), którego mieszaniny z wodą odpowiadają wymaganym warunkom co do proporcjonalnej różnicy rozpuszczalności olefin i gazów rozcieńczających. W odniesieniu do mieszaniny propanu i propylenu stwierdza się następujące dane liczbowe w temperaturze 20°C:

rozpuszczalność propylenu w 50%-owym roztworze karbitolu 0,41

rozpuszczalność propanu w 50%-owym roztworze karbitolu 0,095

Widać od razu, że proporcjonalna różnica między odpowiednimi współczynnikami rozpuszczalności propanu i propylenu pozostaje bardzo dobra (4,31 zamiast 4,45 przy użyciu czystej wody), co jest najważniejsze, podczas gdy mimo to ogólna rozpuszczalność znacznie wzrasta.

Użycie w różnych stopniach opisanej aparatury rozpuszczalników o różnym składzie pozostaje w granicach wynalazku niniejszego.

Można także zastąpić wieże (płuczki) z wypełnieniem urządzeniami zmierzającymi do tego samego celu, np. kolumnami półkowymi lub przyrządami posiadającymi urządzenia do mieszania. Można także odyskiwać energię mechaniczną sprężania używając odpowiednio rozprężenia

gazów wychodzących z płuczek, np. do poruszania turbin lub innych podobnych urządzeń.

Można wreszcie, pozostając w granicach wynalazku zastosować w aparaturze opisanej i przedstawionej na rysunku niektóre zmiany, z zachowaniem powyżej wyjaśnionej zasady oddzielania. W szczególności można uważać za korzystne zmniejszenie wysokości płuczek 2 i 3 itd. tak, aby na końcu otrzymać już nie czysty węglowodór nasycony, ale mieszaninę węglowodorów nasyconych z olefinami, którą można wtedy bez rozprężania prowadzić bezpośrednio do podstawy płuczki 1, której średnica może być wobec tego zwiększona.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wydzielania olefin z ich mieszanin z odpowiednimi węglowodorami nasyconymi i ewentualnie z metanem i wodorem, znamienny tym, że za pomocą cieczy, w której olefiny rozpuszczają się o wiele silniej aniżeli gazy rozcieńczające (węglowodory nasycone, wodór i inne gazy), wypłukuje się pierwotną mieszaninę gazową w aparaturze kilkustopniowej, przy czym każdy stopień obejmuje po pierwsze wymywanie gazu rozpuszczalnikiem w odpowiednim urządzeniu, z którego pobiera się u góry praktycznie biorąc czysty węglowodór nasycony, a u dołu — rozpuszczalnik zawierający rozpuszczoną mieszaninę gazów wzbogaconą w olefiny, po drugie — odgazowywanie w celu odpędzenia z rozpuszczalnika rozpuszczonych gazów, aby je poddać ponownemu wymywaniu w następnym stopniu, przy czym postępuje się w ten sposób dalej, aż do otrzymania gazu o wymaganym stężeniu olefin.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kolejne wypłukiwania oddzielające wykonywa się pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się wodę czystą z dodatkiem cieczy, która podwyższa ogólną rozpuszczalność przetwarzanej mieszaniny gazowej bez widocznego zmniejszenia proporcjonalnej różni-

cy rozpuszczalności olefin i rozcieńczającego ją węglowodoru nasyconego.

Les Usines de Melle
Zastępca: inż. W. Suchowiak
rzecznik patentowy

