

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 126918

Int. Cl. C 10 g 25/00 Kl. 23b-1/05
C 07 c 7/12 12 o-1/04

Patentsøknad nr. 582/69 Inngitt 13.2.1969

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 21.8.1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 9.4.1973

Prioritet begjært fra: 20.2.1968 Storbritannia,
nr. 8174/68 og 8176/68

The British Petroleum Company Limited,
Britannic House, Moor Lane, London, England.

Oppfinnere: Aleksander Jerzy Groszek, 86 Cleveland Road,
Ealing, London og Douglas Keith Nicholas,
33 Carland Avenue, Hampton, Middlesex, England.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til separering av langkjedede normal-
parafinhydrokarboner og aromatiske hydrokarboner
fra blandinger av slike med andre hydrokarboner.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til separering av langkjedede normalparafinhydrokarboner og aromatiske hydrokarboner fra blandinger av slike med andre hydrokarboner, hvor en blanding omfattende komponenter valgt fra aromatiske- og normalparafinhydrokarboner med minst 4 karbonatomer per molekyl bringes i kontakt med et vesentlig ikke-hydrofilt grafittmateriale.

Ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes det et grafittmateriale med en overflatestørrelse målt ved nitrogenadsorpsjon på minst $170 \text{ m}^2/\text{g}$ og et forhold mellom adsorpsjonsvarmen for n-dotriacontan adsorbert fra en 2 g/l oppløsning i n-heptan og adsorpsjonsvarmen for n-butanol adsorbert fra en 2 g/l oppløsning i n-heptan på minst

Kfr. kl. 12i-31/04

126918

3.5:1 og en adsorpsjonsvarme for n-dotriacontan adsorbert fra en 2 g/l oppløsning i n-heptan på minst 1 kalori per gram.

Grafittkarbonets spesifikke overflate er fortrinnsvis minst $600 \text{ m}^2/\text{g}$, helst minst $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Fortrinnsvis ligger forholdet mellom adsorpsjonsvarmen for n-dotriacontan fra n-heptan til adsorpsjonsvarmen for n-butanol fra n-heptan på minst 5:1.

Med uttrykket i det vesentlige ikke-hydrofil menes at den grafittiske karbon har meget liten affinitet til vann, og er vanskelig å fukte med vann. Når grafittkarbonet rystes med destillert vann har det en markert tendens til å skille seg ut etter rystingen.

Fortrinnsvis er den grafittiske karbon fri for vann og flyktige bestanddeler. Med flyktige bestanddeler menes forbindelser som har et startkokepunkt på under 350°C , fortrinnsvis under 300°C .

De flyktige bestanddeler kan fjernes ved å oppvarme den forurensede grafittiske karbon til minst 300°C , fortrinnsvis minst 350°C under normalt trykk. Eventuelt kan de flyktige forbindelser fjernes ved oppvarming under nedsatt trykk, f.eks. under 1 mm kvikksølv ved over 50°C , fortrinnsvis over 100°C .

Det grafittiske karbon kan fremstilles ved partiell forbrenning av et hydrokarbon i oksygen eller oksygenholdig gass ved forhøyet temperatur slik at ikke over 10 vektprosent av karbonet i hydrokarbonet frigis som elementært karbon, og hvor forbrenningsproduktene behandles under utskilling av et karbonholdig produkt og utvinning av det grafittiske karbon.

Adsorpsjonsvarmene for n-dotriacontan og n-butanol kan måles i et "Flow Micro"-kalorimeter som beskrevet i "Chemistry and Industry", 20. mars 1965, side 482 - 489.

Grafittproduktet består av partikler som overveiende er oleofile og upolare. Kjønrøk består av ikke-grafittiske partikler med overveiende polar overflate, men som også til en viss grad oppviser oleofile egenskaper.

Grafittproduktet skiller seg fra kjønrøk og andre former for karbon ved at karbonet selektivt adsorberer langkjedede paraffiniske hydrokarboner i mye høyere grad.

Man antar at årsaken til adsorpsjonsegenskapene for karbonproduktet ligger i grafittkrystallittenes overflatenatur. Grafittkrystallittene antas å ha to forskjellige "områder" i det følgende

kalt "oleofile områder" og "polare områder". De oleofile områder befinner seg på grafittkrystallenes basalplan, og polarområdene befinner seg på grafittkrystallenes kantpartier. De oleofile områder adsorberer fortrinnsvis langkjedede n-paraffiniske hydrokarboner, og polarområdene adsorberer polare forbindelser, idet de to adsorbsjonstyper i det vesentlige er uavhengige. For å fremstille produkter som vil adsorbere langkjedede paraffiniske hydrokarboner heller enn polare forbindelser, er det avgjørende at innholdet av basalplanområder er så stort som mulig. Ved vanlig oppmalningsteknikk nedbrytes grafitten i to retninger, og det dannes både kantområder og basalplanområder.

Adsorbsjonsgraden for langkjedede paraffiner kan også måles ved å måle den virkelige vekten adsorbent paraffin, og karbonproduktet har fortrinnsvis en spesifikk adsorbsjon av n-dotriacontan på minst 100 mg/g, helst minst 220 mg/g.

Ved foreliggende delvise forbrenning er de hovedsakelige gassformede produkter hydrogen og karbonmonoksyd, men det dannes også en del metan, karbondioksyd og COS, og likeledes finnes argon og nitrogen.

Britisk patent nr. 1 126 482 beskriver en fremgangsmåte for separasjon av langkjedede normale paraffin-hydrokarboner med minst 10 karbonatomer per molekyl fra blandinger av slike med andre hydrokarboner, som består i å føre blandingen i kontakt med grafitt som har et overflateareal på minst $50 \text{ m}^2/\text{g}$, slik at de normale hydrokarboner adsorberes selektivt.

Nevnte patent angir at det er en fordel at separasjonen utføres i nærvær av et oppløsningsmiddel som koker lavere enn chargen, som f.eks. benzen, n-heptan, iso-oktan, etanol eller petroleter. Påfølgende desorbsjon av de selektivt adsorberte hydrokarboner fra grafitten kan skje på en hvilken som helst kjent måte, omfattende eluering med oppløsningsmiddel.

Ved egnet valg av oppløsningsmiddel for adsorbsjon og desorbsjon kan man separere både n-paraffiner og aromatiske hydrokarboner fra deres blandinger med andre hydrokarboner. I tillegg til valg av oppløsningsmiddel, er andre faktorer som påvirker separasjonsgrad og -type, adsorbsjonstemperaturen og desorbsjonstemperaturen og typen grafitt-adsorbsjonsmiddel.

Fortrinnsvis har grafitten en adsorbsjonsvarme for n-dotriacontan fra n-heptan på minst 1.5 kal./g, og helst en adsorbsjonsvarme

126918

på minst 3 kal./g. Adsorbsjonsvarmen for n-dotriacontan fra n-heptan kan være så høy som 7.5 kal./g eller enda høyere i spesielt foretrukne produkter.

Adsorbsjonen kan måles ved å måle den virkelige vekten adsorbent paraffin, og den grafitt som brukes i henhold til foreliggende oppfinnelse har fortrinnsvis en spesifikk adsorbsjon av n-dotriacontan på minst 180 mg/g, helst minst 220 mg/g.

Grafitten har som nevnt et overflateareal på minst $170 \text{ m}^2/\text{g}$, fortrinnsvis et overflateareal på minst $350 \text{ m}^2/\text{g}$.

Chargeblandingen som benyttes ved fremgangsmåten utgjøres fortrinnsvis av en oljefraksjon som koker over 30°C , spesielt en fraksjon som ligger innenfor voksdestillasjonsområdet på ca. 300° til 700°C . Chargen kan være en enkeltdestillert fraksjon eller et voksaktig raffinat fra selektiv oppløsningsbehandling ved f.eks. furfural for å fjerne aromatiske stoffer. Fremgangsmåten er således spesielt egnet for voksfjerning, avvoksing, av smøreoljefraksjoner, f.eks. voksraffinat anvendt for fremstilling av 65/100, 160/95 og 620/95 gradering av smøreoljer, men kan også brukes for behandling av lyse charger og voksdestillater.

Adsorbsjons- og desorbsjons-trinnene i henhold til foreliggende oppfinnelses fremgangsmåte foretas helst i nærvær av væsker hvor de adsorberte og derpå desorberte komponenter er oppløselige. Disse væsker kan være like eller forskjellige. Således kan væsken som inneholder grafitt bestå av en enkelt paraffinhydrokarbon, som n-heptan eller iso-oktan, eller kan bestå av en blanding hydrokarboner, som raffineringsfraksjoner som f.eks. primært flash-destillat eller aromatisk eller alkoholisk oppløsningsmiddel. Det valgte oppløsningsmiddel vil avhenge av de stoffer som skal adsorberes fra blandingen på grafitten. Ikke-polare oppløsningsmidler har tendens til å befordre adsorbsjon av aromatiske hydrokarboner, mens polare oppløsningsmidler beforder adsorbsjon av ikke-polare forbindelser som vokser, blant annet langkjedede n-paraffiner. Aromatiske eller alkoholiske oppløsningsmidler kan bestå av en eller flere forbindelser.

Adsorbsjonstrinnet kan gjennomføres ved en temperatur på fra -50° til 200°C . Hvis en blanding av paraffiner, aromatiske forbindelser eller alkoholer benyttes, bør kokepunktet ligge innenfor dette område. Hydrokarboner med atmosfærisk kokepunkt utenfor dette område kan benyttes under tilstrekkelig trykk til at kokepunktet ligger

innenfor nevnte område, forutsatt at desorbsjonstemperaturen ikke ligger over kritisk temperatur. Således kan f.eks. flytende propan og butan benyttes under visse betingelser. Det er ønskelig at hydrokarbonoppløsningsmidlet har 4- eller 5 C-atomer per molekyl når det brukes ved adsorbsjon av normale paraffin-hydrokarboner med fra 4 - 10 C-atomer per molekyl. Egnede oppløsningsmidler i disse tilfeller vil være isopentan, isobutan, flytende etan eller flytende etylen. Isooktan kan imidlertid også brukes.

Innholdet av adsorberte komponenter på grafitten vil avhenge av chargens art, men bør fortrinnsvis være så lav som mulig. Innholdet utgjør fortrinnsvis under 200 vektprosent av grafitten, fortrinnsvis under 100 vektprosent. Forholdet mellom adsorberte komponenter og grafitt kan imidlertid være så høyt som 100:1. Grafittbelastningen per gjennomstrømning bør fortrinnsvis ligge mellom 100 og 200 vektprosent av grafittvekten, fortrinnsvis 20 til 100 vektprosent. Adsorbsjonsbelastningen innenfor disse grenser under resirkulasjonsdrift resulterer ikke i merkbar nedsettelse av separasjonseffekten etter gjentatt resirkulasjon. Forholdet charge/oppløsningsmiddel bør fortrinnsvis ligge mellom 1 og 50 vektprosent og oppløsningsmidlets strømningshastighet under resirkulasjonsdrift bør fortrinnsvis ligge mellom 1 og 2000 ml per time per 100 g grafitt. Grafittens kontakttid med chargen kan være mellom 1 og 120 minutter. Adsorbsjonen av n-paraffiner begunstiges av lave temperaturer innenfor det angitte område, og aromatiske forbindelser fortrinnsadsorberes ved høyere temperaturer. Således bør temperaturen ikke overstige 100°C, og fortrinnsvis ligge mellom 0° og 50°C hvis man vil adsorbere paraffiner. Temperaturen bør ligge over 30°C og fortrinnsvis mellom 50° og 200°C hvis aromatiske forbindelser skal adsorberes.

De adsorberte hydrokarboner kan gjenvinnes fra grafitten ved å føre denne i kontakt med en væske som kan være den samme som i adsorbsjonstrinnet, eller en kjemisk analog væske eller en forskjellig væske. Bruk av samme oppløsningsmiddel foretrekkes. Desorbsjonen kan utføres ved temperaturer mellom 50° og 400°C.

Aromatiske stoffer desorberes ved høyere temperaturer enn paraffiner innenfor det angitte desorbsjonsområde. Hvis temperaturen økes, desorberes andre stoffer enn aromatiske forbindelser. Ved valg av oppløsningsmiddel og desorbsjonstemperatur kan man således regulere typen av desorbert stoff. Desorbsjonstemperaturen bør ikke ligge

126918

utenfor området 100° - 350°C hvis man benytter et aromatisk oppløsningsmiddel eller en alkohol for desorbsjon. Desorbsjonstrykket, det vil si det trykk hvorunder desorbsjonen utføres, bør være så stort at elueringsforbindelsen holdes i flytende tilstand, og vil følgelig ligge mellom 0.7 og 210 kg/cm^2 . Trykket vil naturligvis bestemmes av elueringsvæskens damptrykk ved desorbsjonstemperaturen. Kontakttiden vil ligge mellom 1 og 120 minutter. Forholdet oppløsningsmiddel/desorbat ligger fortrinnsvis fra 1:1 til 100:1.

Prosessen utføres fortrinnsvis cyklisk, dvs. under resirkulasjon, f.eks. ved å føre chargeblandingen sammen med væsken gjennom et grafittsjikt, fjerne ikke-adsorbert charge og væske fra sjiktet, skille væsken (stripping) fra ikke-adsorbert charge, desorbere adsorbert materiale fra grafitten med væsken, fjerne desorbert materiale og væske fra sjiktet, strippe væsken fra desorbert materiale, og på nytt føre grafitten i kontakt med chargeblandingen. Ved drift med slikt fast sjikt som nevnt ovenfor bør reaksjonsforholdene, særlig væskens strømningsmengde, velges slik at trykkfallet over sjiktet ikke er for stort. Eventuelt kan man benytte en metode med bevegelig sjikt, hvorved grafitten benyttes i form av en oppslemming i hydrokarbonvæskens. For separasjonsdrift i teknisk målestokk foretrekkes systemet med bevegelig sjikt, siden det gir muligheter for innsparing av hydrokarbonvæske sammenlignet med system med fast sjikt, særlig hvis grafitt og hydrokarbonvæske føres i motstrøm. Man kan benytte ett-trinns- eller fler-trinnsprosesser.

For fremstilling av basis-smøreoljer, kan chargeoljen behandles i et ønsket antall adsorbsjons-/desorbsjons-sirkulasjoner for oppnåelse av ønsket hellepunkt og viskositet. Det behandlede materialets hellepunkt vil synke med øket utskilling av adsorberte stoffer, men utbyttet vil også synke. Fraksjoner behandlet i henhold til oppfinnelsens fremgangsmåte har vanligvis høyere viskositetsindekser, lavere blakningspunkter og hellepunkter og lavere svovelinhold enn fraksjoner som er behandlet på kjente måter. Produktene har også høyere motstandsevne overfor oksygenangrep. I tillegg til fremstilte oljeprodukter, kan de adsorberte og derpå desorberte stoffer, dvs. normalparaffiner og/eller aromatiske stoffer, eventuelt være anvendelige, spesielt hvis stoffene er voksaktige paraffiner eller aromatiske hydrokarboner.

126918

Eksempel 1

Et voksdestillat av typen 160/95 fra Kuwait-råolje ble blandet med grafitt ved 25°C, og isooktan, i et vektforhold isooktan:voksdestillat på 19:1 og et vektforhold grafitt:voksdestillat på 2:1. Det resulterende materiale ble omhyggelig blandet og filtrert. Filtratets egenskaper (dvs. uadsorbert materiale) er vist nedenfor sammen med chargens data.

<u>Filtrat</u>	<u>Charge</u>
Utbytte: 17 vektprosent av chargen	
Hellepunkt: -2°C	35°C
Viskositetsindeks: 78	fast ved romtemperatur
Svovel: 1.5 %	3.22 %
Viskositet ved 38°C: 147.5 cS	-
Viskositet ved 99°C: 12.38 cS	14.98

Eksempel 2

Et voksaktig destillat av Libiaolje gradering 30 ble blandet med grafitt og isooktan i samme forhold og ved samme temperatur som i eksempel 1. Materialet ble blandet og filtrert. Filtratets og chargens egenskaper er oppført nedenfor.

<u>Filtrat</u>	<u>Charge</u>
Utbytte: 27.6 vektprosent av chargen	
Hellepunkt: 2°C	7°C
Viskositetsindeks: 98	101
Svovelinnhold: 0.24	-
Viskositet ved 38°C: 29.64	38.36
Viskositet ved 99°C: 4.93	5.80

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til separering av langkjedede normalparaffinhydrokarboner og aromatiske hydrokarboner fra blandinger av slike med andre hydrokarboner, hvor en blanding omfattende komponenter valgt fra aromatiske- og normalparaffinhydrokarboner med minst 4 karbonatomer per molekyl bringes i kontakt med et vesentlig ikke-hydrofilt grafittmateriale, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et grafittmateriale med en overflatestørrelse målt ved nitrogenadsorbsjon på minst 170 m²/g og et forhold mellom adsorbsjonsvarmen for n-dotriacontan adsorbert fra en 2 g/l oppløsning i n-heptan og adsorbsjons-

126918

varmen for n-butanol adsorbert fra en 2 g/l oppløsning i n-heptan på minst 3.5:1 og en adsorbsjonsvarme for n-dotriacontan adsorbert fra en 2 g/l oppløsning i n-heptan på minst 1 kalori per gram.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som chargeblanding anvendes en oljefraksjon som koker i området 300° - 700°C .

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at adsorbsjonen og desorbsjonen utføres i nærvær av oppløsningsmidler hvori de adsorberte og deretter desorberte komponenter er oppløselige.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at grafitten gis en belastning av adsorberte komponenter i området på 10 - 100 % basert på grafittvekten.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 117025 (12i-31/04)

Britisk patent nr. 1126482 (C 10 g 25/00)

U.S. patent nr. Re. 22454 (23/209,2), 3048540 (252-29), 3383311 (252-29)