

# Αφυδάτωσης διαλυτών αποκηρώσεως όρυκτελαίων και άπελαιώσεως παραφινών

Υπό Σ.Α. Κώνστα και Α.Σ. Κώνστα

Τεχνική Κώνστας Ε.Π.Ε.

Είς εγκαταστάσεις αποκηρώσεως — άπελαιώσεως μελετηθείσας υπό τών συγγραφέων εφηρμόσθη νέα μέθοδος άφυδάτωσης του διαλύτου.

Η μέθοδος συνίσταται εις την μερικήν ύγροποίησιν τών άτμών της πρώτης βαθμίδος άποστάξεως του διαλύτου. Η ύγροποίησις πρέπει να γίνη εις ώρισμένην θερμοκρασίαν, ώστε να ύγροποιηται το μέγιστον ποσόν ύδατος, αλλά και η σύνθεσις του μίγματος να είναι τοιαύτη, ώστε να διαχωρίζεται όσον το δυνατόν άφθονότερα ύδατινή στοιβάς.

Δεδομένου ότι λόγω της συνθέσεως του διαλύτου εκ μεθυλο - αιθυλο - κετόνης, βενζολίου και τολουολίου, σχηματίζεται μεγάλος αριθμός άζεοτροπικών μιγμάτων, ό προσδιορισμός της καταλλήλου θερμοκρασίας έγένετο πειραματικώς.

Η βιομηχανική εφαρμογή επέτυχεν όπολύτως.

Η αυτή μέθοδος έχρησιμοποιήθη και διά την άφυδάτωση διαλύτου άποτελουμένου μόνον από μεθυλο - ισοβουτυλο - κετόνην με την αυτήν επιτυχίαν. Διά της νέας μεθόδου έπετεύχθη σημαντική μείωσις του κόστους εγκαταστάσεως και λειτουργίας τών μελετηθεισών μονάδων.

## Dehydration of solvent in lubricating oil dewaxing and deoiling plants

By S.A. Konstas and A.S. Konstas

Konstas Engineering Ltd

The dewaxing of the various lube oil fractions is executed by dissolving the oil in an appropriate solvent, chilling the oil-solvent mixture at a low temperature so as to separate the high melting point constituents (paraffins and ceresins) in a solid form, and by one or more filtrations and separate evaporation of the dewaxed oil mix and of the wax mixes in order to recover the solvent. One of the first utilized dewaxing solvents was a Benzene-Acetone mixture. At the present time, the usual dewaxing solvent is a mixture of Methyl ethyl ketone, Toluene and Benzene (MEK solvent). In special cases, Chlorinated Hydrocarbons and Methylisobutylketone (MIBK) have been successfully applied.

During this treatment, the solvent gets water and the selectivity of wet solvent is not favourable, consequently all water entering into the solvent has to be continuously removed. The usual way to do this is to heat the slack wax mix until it melts completely, to separate in a decanter the bottom layer containing the water and to recover the solvent from this layer by fractional distillation. In this way, the melted slack wax has to be chilled again for the deoiling treatment, and this creates an important and expensive complication of the equipment and in the operation.

In order to avoid these complications, we studied a dehydration system based on the boiling point difference between the pure solvents and their azeotropes with water. The separation is obtained by controlling the condensation temperature in the last heat exchanger so as to prevent the condensation of the azeotrope vapors.

Fig. 1 represents the solubility of water in Benzene-Acetone mixtures. Fig. 2 represents the solubility of lube oil in MEK Benzene-Toluene-Mixtures. Fig. 3 represents a flow sheet of this section of a solvent dewaxing plant where the temperature in the last condenser is regulated by a temperature controller. Fig. 4 the water solubility in various solvents, and Fig. 5 the mutual solubility of water and MIBK at various temperatures Fig. 6 represents a part of the Solvent Recovery Unit from the Oil mix, also showing the separation of condensed dry MIBK from wet MIBK vapors. The wet vapors are farther condensed, the condensate separates in two layers, the solvent-rich layer and the water-rich layer, which are separately re-distilled in the dehydration system.

Η κατεργασία της άφαιρέσεως τών ύψηλου σημείου τήξεως παραφινών τών όρυκτελαίων συνίσταται εις την ψύξιν διαλύματος του έλαιου εις όργανικόν διαλύτην ή μίγμα διαλυτών εις θερμοκρασίαν -10<sup>0</sup> έως -20<sup>0</sup> C, διήθησιν τών κρυσταλλουμένων παραφινών και άνάκτησιν του διαλύτου δι' άποστάξεως του διηθήματος και του κρυσταλλικού πολλατού του συγκρατούμενου από το φίλτρον, όποτε λαμβάνονται ως ύπολείμματα τών άποστάξεων αυτών άφ' ενός μόν έλαιον άπηλλαγμένον παραφινών άφ' έτέρου δε παραφίναι άπηλλαγμένοι έλαιου.

Διά την άπαλλαγήν τών κρυσταλλικών παραφινών από το συγκρατούμενον έλαιον ύποβάλλεται ό πολτός του φίλτρου εις νέαν άραιώσιν, διήθησιν και πύσιν με καθαρόν διαλύτην.

Ός διαλύται κατά τās έπεξεργασίας αυτās χρησιμοποιούνται μίγματα άρωματικών ύδρογονανθράκων μετά κετονών.

Με την πάροδον του χρόνου ό διαλύτης έμπλουτίζεται εις ύδωρ εισερχόμενον εις το σύστημα είτε εν διαλύσει εις το έλαιον είτε ως ύγρασία του άτμοσφαιρικού άερος είτε από τās στήλας έξαντλήσεως δι' ύδρατιού (Stripping) του έλαιου και της παραφίνης. Το ύδωρ τουτο, εις τās εφαρμοζόμενας χαμηλάς θερμοκρασίας αποβάλλεται εις κρυσταλλικήν μορφήν, άν δέ δέν απομακρυνθή έγκαιρως προκαλεί άνωμαλίας, διότι παγώνει και φράσσει τās σωληνώσεις, αλλά και έπηρεάζει την εκλεκτικότητα του διαλύτου.

Διά τουτο ή άπομάκρυνσις του ύδατος πρέπει να γίνεται κατά τρόπον συνεχή, ώστε ή άναλογία του εις τον διαλύτην να διατηρηται εις σταθερά χαμηλά επίπεδα.

Όταν ό διαλύτης άποτελήται από μίγμα βενζολίου - άκετόνης, ως εις μίαν τών ύφ' ήμων μελετηθεισών εγκαταστάσεων<sup>1</sup>, το ύδωρ δέν κρυσταλλοϋται υπό τās συνθήκας λειτουργίας λόγω της ύψηλης περιεκτικότητός του εις άκετόνην και απομακρύνεται ως σχηματίζον βαρύτεραν στοιβάδα υπό το ψυχρόν διάλυμα του έλαιου. Η καμπύλη του σχήματος 1 δίδει την διαλυτότητα ύδατος εις μίγμα βενζολίου - άκετόνης εις θερμοκρασίας 0<sup>0</sup> και 40<sup>0</sup> C<sup>2</sup>.

Ό περισσότερον εφαρμοζόμενος διαλύτης άποκηρώσεως - άπελαιώσεως άποτελείται από μίγμα μεθυλο - αιθυλο - κετόνης (MEK), τολουολίου και βενζολίου. Εις την περίπτωση αυτήν ή ύδατινή στοιβάς διαλύει μικρόν ποσοστόν μόνον κετόνης, κρυσταλλοϋται συγχρόνως με την παραφίνην και συγκρατείται επί του περιστροφικού φίλτρου της παραφίνης.

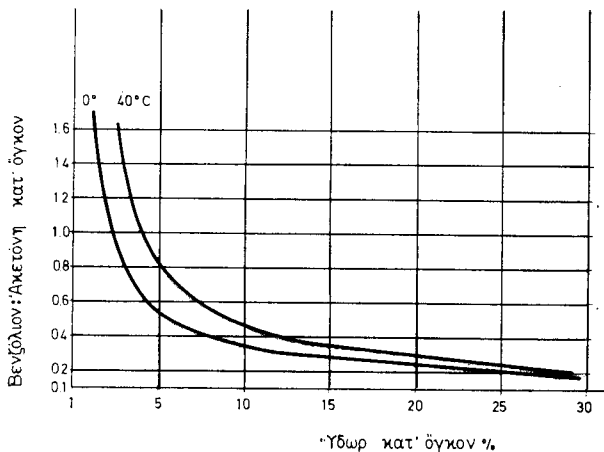
Ό συνηθέστερος τρόπος άφαιρέσεως του ύδατος αυτου είναι ή πλήρης τήξις του πολλατού της κρυσταλλικής παραφίνης, όποτε το ύδωρ, περιέχον εν διαλύσει και κετόνην, αποχωρίζεται εις χαμηλότεραν στοιβάδα<sup>3, 4, 5</sup>.

Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι, όταν πρόκειται ή παραφίνην εν συνεχείω να άπελαιωθή, πρέπει μετά την τήξιν του πολλατού να έπακολουθήση και πάλιν όλη ή διαδικασία

της άραιώσεως με νέον διάλυμα, ψύξεως εις ειδικούς ψυκτήρας με ξέστρα, νέας κρυσταλλώσεως και διηθήσεως.

Τούτο συνεπάγεται σημαντικώς ηδξημένα έξοδα έγκαταστάσεως και λειτουργίας.

Εις άλλην περίπτωσην λαμβάνονται χωριστά οι άτμοι του διαλύτου εκ τής πρώτης βαθμίδος ανακτήσεως αυτού από τον παραφινικών πολλόν και διαβιβάζονται εις στήλην άφυδάτωσεως. Έπειδή όμως δεν είναι ικανοποιητική ή άφυδάτωση, γίνεται και διαβίβασις του διαλύτου από φίλτρον άλατος προς περαιτέρω άφυδάτωση.



Σχήμα 1.

Όταν μία ύφ' ήμων μελετηθείσα έγκατάστασις 6, 7 άποκηρώσεως, άπελαιώσεως, με διαλύτην μίγμα MEK - τολουόδιου - βενζολίου έτέθη εις λειτουργίαν, άνέκυψαν δυσκολίαι διότι τó ύδωρ συνεχωρούετο και άπεβάλλετο κατά την ψύξιν εις τά ψυχρά σημεία του κυκλώματος.

Διά νά μη δημιουργούνται άνωμαλίαι έπρεπεν ή άναλογία του ύδατος νά είναι τοιαύτη, ώστε νά μη αποτίθεται εις τās σωληνώσεις υπό τās συνθήκας λειτουργίας.

Πρός άνευρεσιν τής έπιτρεπομένης άναλογίας προέβημεν εις τόν προσδιορισμόν τής θερμοκρασίας άποβολής του ύδατος εις διαλύτην καθαρόν και περιέχοντα έλαιον εις την άναλογίαν εις την όποιαν γίνεται ή άποκήρωσις.

Τά άποτελέσματα τών μετρήσεων αποδίδονται εις τó σχήμα 2, εκ του όποιου προκύπτει, ότι ή περιεκτικότης εις ύδωρ έπρεπε νά διατηρηθί κάτω του 1 % διά τόν καθαρόν διαλύτην και κάτω του 0,3 % διά τόν περιέχοντα έλαιον εις άναλογίαν 1 : 4 διά νά μη άποβάλλεται τó ύδωρ εις -10°C. Η πείρα εκ τής βιομηχανικής λειτουργίας είχε δείξει, ότι παρουσία 0,7 % ύδατος ήτο άπολύτως άνεκτή, διότι οι άποβαλλόμενοι κρύσταλλοι παρεσύροντο εις τούς κρυστάλλους τής παραφίνης.

Έπειδιώξαμεν νά άπομονώσωμεν τó ύδωρ εις την ύγρην φάσιν κατά την διάρκειαν τής ψύξεως. Δυστυχώς δεν ήρκει τó ούτως άποβαλλόμενον ποσοστόν, διότι άπέμενεν έν διαλύσει άρκετόν ώστε κρυσταλλούμενον νά δημιουργήσῃ άνωμαλίαν.

Εις την βιβλιογραφίαν(8) άνεφέρετο και ή προσθήκη μεθυλικής άλκοόλης εις τó μίγμα, ως τρόπος άντιμετώπισεως τών δυσκολιών εκ τής παρουσίας ύδατος.

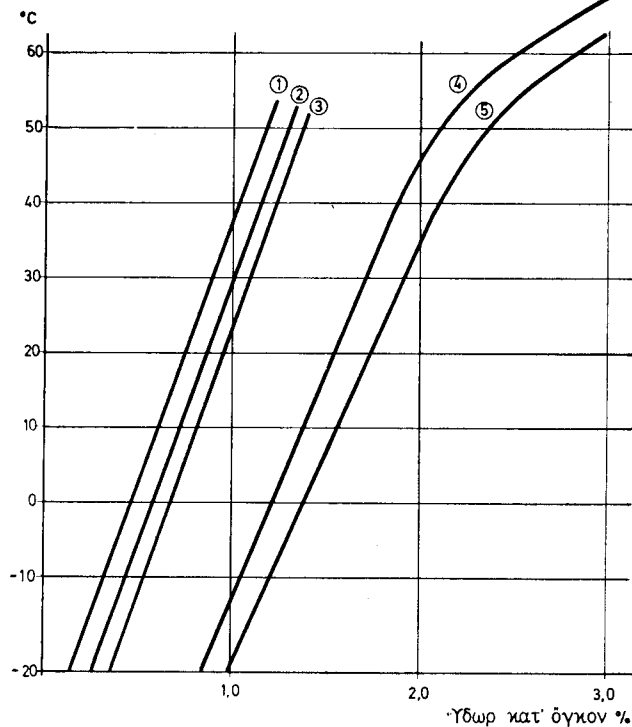
Δυστυχώς τó άποτέλεσμα ήτο άρνητικόν, διότι ή μεθανόλη ηδξανε την διαλυτικότητα του ύδατος και έμείωνε τó εις ύγρην φάσιν άποχωριζόμενον ποσοστόν, ένψ έλάχιστα ηδξανε τó έπιτρεπόμενον ποσοστόν ύδατος, ως δεικνύει τó σχ. 2.

Προσδιορισμός τής εις ύδωρ περιεκτικότητος του πολλού των περιστροφικών φίλτρων έξ άλλου έδειξεν, ότι τó υπό τής παραφίνης συγκρατούμενον εις την στερεάν φάσιν ύδωρ, μετά τās πλύσεις και την αναδιήθησιν, δεν ήτο άξιόλογον ποσοστόν του συνόλου.

Ούτως άπέμεινεν ή άναζήτησις τρόπου άποχωρισμού του ύδατος εις την άέριον φάσιν, ήτοι εις τούς άτμούς εκ τής τρι-

βαθμίου άποστάξεως, τούς προερχομένους έξ όλων τών συστημάτων ανακτήσεως διαλύτου.

Ταύτα εις την προκειμένην περίπτωσην ήσαν 4, διότι ή έγκατάστασις άποκηρώσεως είχε την δυνατότητα κλασματώσεως τών παραφινών διά διηθήσεως εις διαφόρους θερμοκρασίας.



Σύνθεσις κατ' όγκον

- 1 : MEK 60, Bevzólion 30, Τολουόδιον 10, Όρυκτέλαιον 25,  
 2 : » » » » » » » » Μεθανόλη 0.2  
 3 : » » » » » » » » » » 1  
 4 : » » » » » » » » » » »  
 5 : » » » » » » » » » » Μεθανόλη 0.2

Σχήμα 2.

Άνεζητήσαμεν εις την βιβλιογραφίαν τά άζεotropicά μίγματα τά σχηματιζόμενα από τά συστατικά διαλύτου και ύδατος, τά όποια περιλαμβάνονται εις τόν πίνακα 1, όμού μετά του σημείου ζέσεως τών χρησιμοποιηθέντων διαλυτών.

ΠΙΝΑΞ 1.

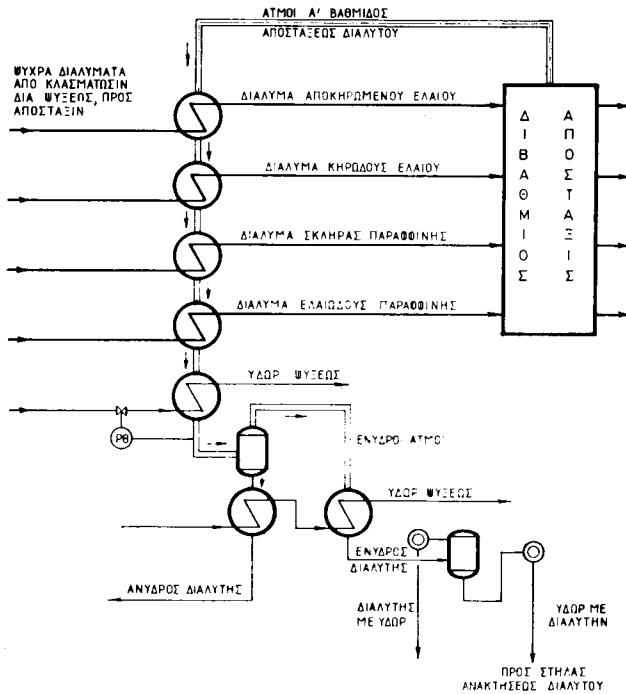
Σημεία ζέσεως 760 mm Hg

|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| Άκετόνη                         | 56,5 °C  |
| Βενζόλιον                       | 80,1 °C  |
| Μεθυλο-αιθυλο-κετόνη (MEK)      | 79,6 °C  |
| Τολουόλιον                      | 110,8 °C |
| Μεθυλο-ισοβουτυλο-κετόνη (MIBK) | 116 °C   |
| Βενζόλιον - Ύδωρ                | 69 °C    |
| MEK - Ύδωρ                      | 73,5 °C  |
| MEK - Τολουόλιον                | 78,5 °C  |
| Τολουόλιον - Ύδωρ               | 84 °C    |
| MIBK - Ύδωρ                     | 88 °C    |
| MEK - Βενζόλιον - Ύδωρ          | 69 °C    |
| MEK - Τολουόλιον - Ύδωρ         | 73 °C    |

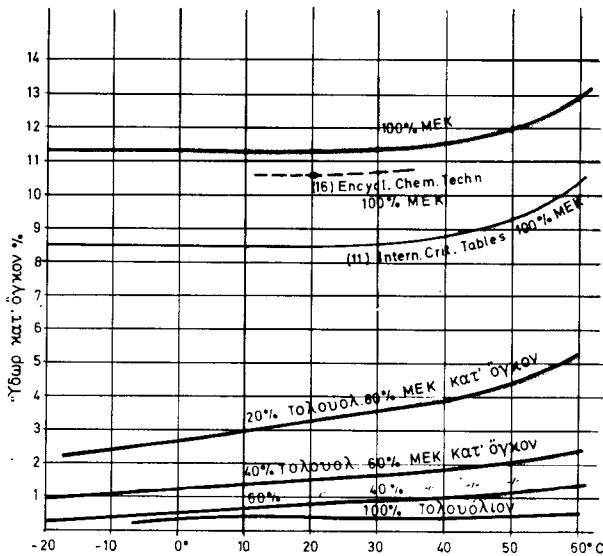
Υπήρχον πολλοί συνδυασμοί άζεotropicών μιγμάτων με σημεία ζέσεως από 69° έως 84° C. Δεδομένου δε ότι ένδιέφερε

τὸ ποσοστὸν τῆς ἀποβαλλομένης ὑδατικῆς στοιβάδος. δὲν ἦτο δυνατόν νὰ γίνῃ θεωρητικὸς ὑπολογισμὸς τῆς ἰσορροπίας μεταξὺ ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως εἰς διαφόρους θερμοκρασίας.

Κατεφύγομεν εἰς τὴν ἐκτέλεσιν ἐργαστηριακῶν πειραμάτων μὲ σκοπὸν νὰ ἀναζητήσωμεν θερμοκρασίαν διὰ τὴν μερικὴν ὑδροποίησιν τῶν ἀτμῶν διαλύτου τῆς πρώτης βαθμίδος ἀνακτίσεως τοιαύτην, ὥστε οἱ ὑπόλοιποι ἀτμοὶ ὑδροποιούμενοι νὰ δίδουν πλουσιωτέραν ὑδατικὴν στοιβάδα.



Σχῆμα 3.



Σχῆμα 4.

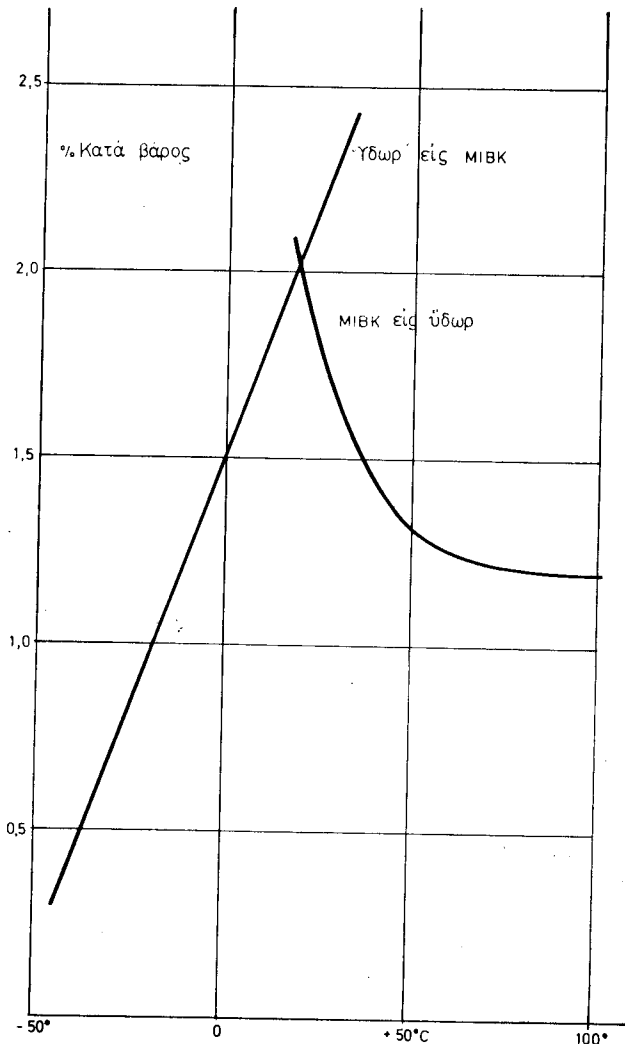
Δὲν ἦτο ἐφικτὸν νὰ ἀναπαραχθοῦν ἐργαστηριακῶς αἱ εἰς τὴν βιομηχανικὴν μονάδα ἐπικρατοῦσαι συνθήκαι. Ἐγένετο ἀπόσταξις τοῦ διαλύτου μετὰ προσθήκης ὕδατος καὶ εἰς ὀρισμένα περιπτώσεις ἐλαίου ἢ καὶ μεθανόλης, διὰ νὰ ἐλεγχθῇ ἡ ἐπίδρασις αὐτῆς, καὶ κατεγράφησαν αἱ θερμοκρασίαι ἀτμῶν

καὶ ὑγροῦ. Συγχρόνως παρηκολουθεῖτο ἡ ἀποχωριζομένη ὑδατικὴ στοιβάς.

Προέκυψε λοιπὸν, ὅτι ἀπὸ διαλύτην περιέχοντα 1,5 % ὕδωρ τὸ κλάσμα τὸ ἀποσταζόμενον ἀπὸ 75° - 80°C διεχωρίζετο εἰς δύο στοιβάδας. Μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς ὑδατικῆς στοιβάδος, ἡ εἰς ὕδωρ περιεκτικότης τοῦ διαλύτου ὡς συνόλου κατῆρχετο κάτω τοῦ 1 %.

Δεδομένου ὅτι ἡ MEK ζεεῖ εἰς 79,6 καὶ τὸ βενζόλιον εἰς 80,1 ὁ εἰς τὴν βιομηχανικὴν ἐφαρμογὴν διαχωρισμὸς εἰς 78 - 79° C θὰ ἔδιδε τὰ καλλίτερα ἀποτελέσματα.

Εἰς τὴν ὑπὸ μελέτην περίπτωσιν ἡ ἐγκατάστασις εὑρίσκετο εἰς ὕψος 1000 μέτρων ἀπὸ τῆς θαλάσσης καὶ ἡ ἐπικρατοῦσα μέση ἀτμοσφαιρικὴ πίεσις ἦτο 680 χιλ. στῆλης ὑδραργύρου. Ὡς ἐκ τούτου εἰργάσθημεν εἰς 75° C περίπου.



Σχῆμα 5.

Ἐφηρμόσθη τὸ σύστημα τὸ εἰκονιζόμενον εἰς τὸ σχῆμα 3 καὶ ἀμέσως ἔδωκεν ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα.

Ἀντίστοιχος μελέτη ἐγένετο καὶ δι' ἐγκατάστασιν λειτουργοῦσαν μὲ διαλύτην MEK - Τολουόλιον μόνον.

Κατ' ἀρχὴν προσδιορίσθη πειραματικῶς ἡ διαλυτότης τοῦ ὕδατος εἰς μίγματα MEK - Τολουολίου διαφόρων συνθέσεων. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἔδωκαν τὰς καμπύλας τοῦ σχήματος 4.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν ἐχρησιμοποιήθησαν MEK καὶ τολουόλιον ἐμπορίου. Αὐτὸς ὁ λόγος ὅμως δὲν ἀρκεῖ διὰ νὰ ἐξηγηθῇ ἡ διαφορὰ ποῦ εὑρέθη ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἀναφερο-