



PATENTNI SPIS ŠT. 5652.

The Silica Gel Corporation, Baltimore, U. S. A.

Postopek in priprava za rafiniranje tekočih ogljikovodikov.

Prijava z dne 6. aprila 1927.

Velja od 1. decembra 1927.

Predmet predležečega izuma je postopek in priprava za rafiniranje tekočih ogljikovodikov kakor gazolin, svetilni petrolej, bencol i t. d.

Tekoči ogljikovodiki se rafinirajo v svrhu, da odgovarjajo izvestnim zahtevam, ki se stavljajo na robo v trgovini, in sicer z ozirom na vsebino žvepla, na barvo, duh, acidičnost, na kakovost, označen kot „sladki duh“, na korodirajoče lastnosti in končno na vsebino gume (gumi tvoreče primešave ali primešave, ki zasmolijo).

Pri nekaterih tekočih ogljikovodikih se more doseči zaželjena kakovost s pomočjo razmeroma male množine poroznega adsorbcijskega materiala vrste gela kremenčeve kisline. Druge vrste zahtevajo večjo množino poroznega adsorbcijskega sredstva, da ugodimo omenjenim zahtevam, n. pr. en del adsorbcijskega ogljikovodika. Zopet drugi ogljikovodiki se ne morejo samo z obdelavo z enim adsorbcijskim sredstvom vrste gela kremenčeve kisline dovesti tako daleč, da pokazujejo vse zaželjene lastnosti.

Predležeči izum ima namen izobličiti rafinacijo tekočih ogljikovodikov tako, da odgovarja produkt popolnoma vsem običajno stavljenim zahtevam in da se ta rezultat doseže z množino poroznega adsorbcijskega sredstva, ki je v razmerju z množino ogljikovodika, ki se ima obdelavati, kar najmanjša.

Nekateri tekoči ogljikovodiki imajo eno ali več željenih lastnosti že pred rafinacijo. Obdelava v smislu predležečega izuma se da elastično prilagoditi kakovosti materiala,

ki se ima obdelavati, in pa stavljenim zahtevam. Pri tukaj v poštev prihajajočih svrlih se obdelava lahko razdeli v štiri skupine, ki imajo za cilj naslednje:

- 1) da se edinole izloči elementarno žveplo;
- 2) da se zasigura samo ugoden rezultat takozvanega „doctortesta“ oz. da se podeli produktu „sladki duh“. (Omenjena proba obstoja v tem, da se ogljikovodikovi probi, ki se naj preišče, prida raztopina svinčenega oksida in natrijevega hidroksida. Nastati ne sme nikakršna barvanost);

- 3) da vplivamo na vse lastnosti, z izjemo rezultata tkzv. gumitesta-a. (Ta proba obstoja v tem, da izparimo 100 cm³ materiala, ki se naj preišče, v polirani bakreni skodelici do popolnega posušenja. Rezultat je negativen tedaj, če se ni skodelica niti sprebarvala, niti ne preostane ostalina);

- 4) da se iz produkta z visoko vsebino nenasičenih ogljikovodikov izločijo one sestavine, ki tvorijo gumo oz. zasmolijo in odgovarjajo tudi vsem drugim zahtevam.

Obdelava po 1), po kateri naj se izloči samo elementarno žveplo, obstoja v tem, da se tekoči ogljikovodik pri zvišani temperaturi obdelava s čvrstim poroznim adsorbcijskim sredstvom vrste gela kremenčeve kisline. Razmerje med ogljikovodikom in adsorbcijskim sredstvom more znašati 25 do 100 delov ogljikovodika na en del adsorbcijskega sredstva, in to z ozirom na množino in naravo vsebine žvepla.

Glede obdelave po 2) in 3) (namen rafinacije: negativen rezultat „doctortest-a“, oz. vplivanje na vse druge navedene lastnosti

z izjemo zadržanja pri „gumitest-u“) obstoja postopek v tem, da ogljikovodik pri zvišani temperaturi obdelava s čvrstim poroznim adsorbcijskim materialom vrste gela kremenčeve kisline, s tem dodatkom, da je to adsorbcijsko sredstvo impregnirano z enim ali večimi kovinskimi oksidi. Razmerje med ogljikovodikom in adsorbcijskim sredstvom more biti približno isto, kakor pri obdelavi po 1).

Za obdelavo po 4) t. j. rafinacija močno nenasičenih ogljikovodikov s sestavinami, ki tvorijo gumo ali zasmolijo, obstoja postopek v tem, da se ogljikovodik ob zvišani temperaturi obdelava s čvrstim poroznim adsorbcijskim sredstvom vrste gela kremenčeve kisline, ki je impregniran s kislino, nakor se tekočina destilira. Eventualno se more kislina pridati tekočini, ki se naj rafinira, sami, namesto da se uporablja za impregnacijo adsorbcijskega sredstva. V tem slučaju se po pridatku kisline nerafinirani tekočini zmes pri zvišani temperaturi obdelava z enostavnim, t. j. neimpregniranim adsorbcijskim sredstvom, nakar sledi destilacija. Ako se uporablja kislina za impregnacijo adsorbcijskega sredstva, tedaj v svrhu, da se dosežejo najugodnejši rezultati dobro, da se adsorbcijsko sredstvo še impregnira z enim ali večimi kovinskim oksidi. Razmerje med ogljikovodikom in adsorbcijskim sredstvom more biti približno isto, kakor pri drugih obdelavah.

V svrhu natančnejšega obrazloženja naj bo izvedba postopka pojasnjena s pomočjo risbe, na kateri je primerično predočena prikladna naprava.

Slika 1) kaže pripravo shematično in slika 2) kaže vertikalni presek skozi enega izmed perkulatorjev, uporabljanih v napravi.

Kot adsorbcijski material se svrhi primerno uporablja gel kremenčeve kisline, kakoršnega n.pr. izdeluje Fa. Silica Gel Corporation, Baltimore, Maryland, U. S. A. Ta gel se z ozirom na kakovost vrste ogljikovodika, ki se ima obdalovati, uporablja bodisi impregniran ali pa v neimpregniranem stanju. Impregniranje z enim ali večimi kovinskimi oksidi bo pozneje natančno obrazloženo. To adsorbcijsko sredstvo se vnaša skozi polnilni trup 10, od kojega iztoka se gel provaja v mešalnik 12 s pomočjo kakšne primerne priprave, n.pr. transportnega polža 11. Ako naj se adsorbcijsko sredstvo impregnira razven z omenjenimi kovinskimi oksidi tudi s kislino, tedaj se more slednja uvijati v rasprašeni obliki pri 13. V to svrhu se more uporabljati katerakoli primerna kislina n.pr. žveplena kislina; njena množina naj znaša, ako se uporablja kislina od 62° B-è, kvečjemu 5% teže suhega adsorbcijskega sredstva. Ta kislina se v poteku postopka konsumira in jo je treba torej stalno nak-

nadno dobavljati. Poleg adsorbcijskega sredstva se v mešalnik 12 daje tudi zadostna množina tekočega ogljikovodika, in sicer skozi provod 14, ki se odcepi od filtratove črpalke 15. Zmes teče potem skozi enega izmed zatvornih organov 16 ali 17 k perkulatorju 18 ali 19. Približno trije deli tekočine na en del adsorbcijskega sredstva zadostujejo v to svrhu. Vsaki izmed perkulatorjev je opremljen s sitastim dnom 20, zgornjim sitom 21 in s parnim plaščem 22, ki ima vpust 23 za paro in izpust 24 za paro, tako da se drži vsebina perkulatorja na zvišani temperaturi. Zmes adsorbensa in tekočine napolnjuje prostor med obema sitoma 20 in 21 in se vzdržuje v gibanju s pomočjo burkalne priprave 25, koje gred 25-a se poganja na kakršenkoli način. Če je perkulator napolnjen z adsorbcijskim sredstvom, tedaj se more skozi napeljati tekočina, ki se ima obdelavati. V to svrhu se ta tekočina vsesava s pomočjo črpalke 26 iz rezervoarja 27 in skozi cev 28 v toplotoizmenjalni aparat (predogrevalnik) 29 in v kurilno pripravo 30, v kateri se razgreva olje, in se končno ta tekočina promika skozi cev 31 k spodnjemu koncu perkulatorja. Šaržiranje perkulatorjev s tekočino se lahko regulira s pomočjo gušnih organov 32 in 33. Kakor razvidno, je v uporabi vedno samo eden izmed obeh perkulatorjev, če je eden izmed teh zatvornih organov odprt in drugi zaprt. Tekočina gre sedaj v dotičnem aparatu, n.pr. 18, navzgor in se pri tem dovede v tesen dotik z adsorbcijskim sredstvom in s tem rafinira. Odtok tekočine se vrši kontinuirno, in sicer k zgoraj omenjenemu predogrevalniku 29, v katerem se en del toplote oddaja od rafinirane tekočine nerafinirani. Iz predogrevalnika dospe rafinirana tekočina skozi hladilnik 35 in cev 36 k enem izmed rezervoarjev 37.

Perkulator se toliko časa šaržira s oljem, dokler ni približno 25 do 100 delov olja na en del adsorbcijskega sredstva šlo skozi maso, pri čemur je množina olja, ki se more z eno šaržo rafinirati, odvisna znotraj teh mej od množine in narave onečistin. Potem ko je šla odgovarjajoča množina tekočine skozi perkulator 18, se zapre ventil 32, in odpre ventil 33, tako da se olje sedaj rafinira v drugem aparatu 19. Medtem ko se vrši obdelava v tem drugem aparatu, se adsorbcijsko sredstvo iz prvega aparata izprazni skozi cev 38 v mešalnik 39 in dospe iz tega skozi cev 40 k filtru 41, ki je svrhi primerno vakuum-filter. Vakuum-črpalka je označena z 42 in njen izpustni provod s 43. Ta cev se svrhi primerno končuje v okrovu filtra, tako da se katerekoli puhtne pare vodijo nazaj v filter. Sesalna stran vakuum-črpalke je s pomočjo

cevi 44 zvezana z odločilnikom 45 za vlogo, ki je s cevjo 46 priključen na vakuum-predložko 47. V to predložko teče tekoči filtrat iz filtra skozi cev 48. V predložki 47 nabirajoči se filtrat teče skozi cev 49 k že omenjeni črpalki 15 za filtrat.

Adsorpcijski material, ki se v filtru razsebi od tekočine, se na kakršenkoli način, n.pr. potom transportnega polža 50 promika v prvi reaktivirajoči aparat 51, v katerem se izpostavi učinkovanju vročih plinov, ki prihajajo od peči 52. Sežigovni produkti gredo iz peči v kanal 53, v katerega je vstavljena gušna priprava 54, tako da se lahko regulira množina kurilnih plinov, ki gredi direktno v prvi reaktivirajoči aparat. Skozi drugi reaktivirajoči aparat 55 prohajajoči plini strujajo skozi dimni kanal 53-a k prvega reaktivirajočemu aparatu, pri čemur se njihova množina regulira z gužnim organom 54-a, vstavljenim v ta kanal. Adsorpcijsko sredstvo dospe iz prvega reaktivirajočega aparata v drugega skozi cev 51-a in promikalna polža 51-b in 51-c. Drugi reaktivirajoči aparat se drži na višji temperaturi od prvega. Ti reaktivirajoči aparati so svrhi primerno one vrste, pri kateri je rasporejenih več ognišč drugo nad drugim in pri čemur je vsako izmed teh ognišč opremljeno z radijalnimi kraki, ki dovajajo in vzdržujejo v gibanju adsorpcijsko sredstvo, ki se ima reaktivirati. Puhalo 56 povzroča gibanje kurilnih plinov v kanalih.

Iz drugega reaktivirajočega aparata 55 se regenerirani adsorpcijski material na primeren način, n.pr. s pomočjo transportnega polža 57 promika v cev 58; nato dospe v Ciklone-separator 59, v katerem se osvobodi od zraka, in odtod v polnilni trup 10. Vsled Cyklon-odločilnika izločeni zrak prohaja skozi cev 60 v zbiralnik 61 za prah, v katerem se v svrhu zopetnega uporabljanja vjamejo male partikule adsorpcijskega sredstva, ki jih je s seboj potegnil zrak. Strujanje zmesi zraka in adsorpcijskega sredstva v cevi 58, v Cyklone-separatorju 59, v cevi 60 in v odločilniku 61 za prah se povzroča od puhala 62, ki je priključeno na izpušno odprtino odločilnika za prah.

One množine ogljikovodikov, ki so bile v reaktivirajočih aparatih iz adsorpcijskega sredstva izgnane v obliki plina, morejo skozi cev 63 strujati v hladnik 64, kjer kondenzirajo, nakor dospejo skozi cev 65 v spremo 66 za zopet pridobljeno olje.

Kakor omenjeno je, od prednosti, da se tekočina razgreje, predno dospe v perkulator. Na vsak način se tekočina med obdelavo z adsorpcijskim sredstvom drži na zvišani temperaturi, med 120 do 150° C, pri čemur je boljše, držati se zgornje meje. To

se doseže, kakor že omenjeno, s pomočjo parnega plašča.

Za obdelavo močno nenasičenih ogljikovodikov, vsebujočih sestavine, ki tvorijo gume ali zasmolijo, kakor n. pr. gasolin in bencin, ki sta bila dobljena s crackanjem, se adsorpcijski material impregnira s kislino ali, da se doseže najboljši rezultat, z enim ali z večimi oksidi in poleg tega s kislino; ali pa se kislina pridaja nerafiniranemu ogljikovodiku samemu in se adsorpcijsko sredstvo uporablja v neimpregviranem stanju. Rafinirano olje se destilira, potem ko je bila tekočina obdelavana pri zvišani temperaturi na način, opisan zgoraj.

Za impregniranje adsorpcijskega materiala se uporabljajo kovinski oksidi, ki imajo to lastnost, da se zelo lahko spajajo z žveploom in pri tem tvorijo spojine, ki v vročini razpadejo. Taki oksidi so oni bakra, železa, svinca, cinka, antimona in srebra. Za izvedbo predmetnega izuma najbolj pripraven adsorpcijski material je gel kremenčeve kisline, kakršnega proizvaja Fa. Silica Ger Corporation, Baltimore, Maryland, U. S. A., impregviran z bakrovim oksidom ali zmešavo železovega in bakrovega oksida. Najvišji iznos oksida, ki se naj uporabi, je približno 1 procent teže adsorpcijskega materiala za vsak oksid, t. j. ako se uporablja samo en oksid, tedaj je maksimum 1%, če se uporabljata dva oksida, lahko vzamemo od vsakega množino v maksimalnem iznosu 1%.

V svrhu obrazložitve impregniranja adsorpcijskega materiala z enim oksidom, naj bo opisan postopek pri impregniranju gela kremenčeve kisline z bakrovim oksidom; jasno pa je, da se ta metoda lahko uporablja tudi za okside drugih kovin in istotako tudi za druge adsorpcijske materiale. Izhajati moremo od vodene raztopine topke bakrove soli, ki je skoro poljubno razkrojka. Svrhi primerno se izdela raztopina bakrovega nitrata v primerni koncentraciji in se temeljito pomeša z gelom, bodisi potom direktnega zmešanja ali razprašenja ali na kak drugi primeren način. Bakrov nitrat se lahko razkroji pri temperaturi 100° do 150° C ob tvorjenju zelenega, netopkega bazičnega nitrata. Ta bazični nitrat se zopet razkroji v netopki bakrov oksid ob razvijanju vodnih par in dušikooksidov. Ta tvorba bakrovih oksidov je popolna pri približno 545° C, t. j. približno najvišja temperatura, ki se uporablja pri aktiviranju adsorpcijskega materiala.

Ako naj se gel impregnira z oksidom ene ali večih drugih kovin, tedaj je postopek isti; vedno si izvolimo ono sol, ki se razkroja pri najnižji temperaturi.

Ako se olju, ki se ima rafinirati, samemu pridaja kislina, tedaj se more ista uvajati pri 26a na sesalni strani črpalke 26, in sicer v množini, ki znaša 0.1% do 0.5% teže olja, ki se ima obdelavati, če se uporablja žveplena kislina od 62° Bè. V ostalem se more uporabljati katerakoli primerna kislina. Množina iste je odvisna od koncentracije in naprave v olju vsebovanih sestavin, ki tvorijo gumo (zasmolijo). Ako se kislina pridaja olju, tedaj se uporablja adsorpcijski material v impregniranem stanju. Če pa se kislina pridaja gelu, tedaj se more najboljši rezultat doseči s tem, da se gel razven tega impregnira z enim ali z večimi kovinskimi oksidi. Vsled kisline se — brez ozira na okolnost, dali se kislina pridaja gelu ali direktno ogljikovodiku — prevedejo izvestni nenasičeni deleži olja v gumasto maso, ki se taloži na gelu ali drugem poroznem adsorpcijskem sredstvu. Na ta način na adsorpcijskem sredstvu. Na ta način na adsorpcijskem materialu taložena guma izvaja katalitičen učinek v tem smislu, da se polimerizirajo one sestavine nerafiniranega olja, ki zasmolijo. Od tako nastalih polimerizacijskih produktov se razsebi rafinirano olje s pomočjo destilacije.

Kislina se olju lahko pridaja, namesto kontinuirano, tudi periodično, in sicer v tem slučaju najmanj enkrat za vsako svežo šaržo adsorpcijskega materiala v perkulatorju. Ako n. pr. množino olja, ki se more potom ene šarže rafinirati, znaša 100%, tedaj se more pridati kislina prvim 22% olja, tako da se tvorijo gumaste substance, kojih jeden del se taloži na adsorpcijskem sredstvu, in kakor omenjeno deluje katalitično v svrhu polimerizacije onih sestavin preostalih 80% olja, ki zasmolijo.

Kakor že omenjeno, je najprimernejši adsorpcijski material gel kremenčeve kisline. Uporabljati se morejo istotako tudi boksit, Fuller-prst, bentonit, vrste gline, ki adsorbirajo oglje, ali pod. Ti materiali pa se v nasprotju z gelom kremenčeve kisline ne morejo potom razgretja brez škode poljubno regenerirati, tako da je njihova zopetna uporaba omejena.

Nasprotno pa se morejo namesto gela kremenčeve kisline enako dobro uporabljati drugi trdi, porozni geli, kakor n. pr. geli wolframovega oksida, aluminijevega oksida ali cinkovega oksida.

Priprava je bila opisana v izobličanju, ki je prikladno tudi za rafinacijo olj z gumo tvorečimi sestavinami, v svrhu da se doseže produkt, ki odgovarja vsem zahtevam trgovine. Če v ogljikovodikih, ki se imajo obdelavati, niso vsebovane sestavine ki tvorijo gumo (zasmolijo), tedaj se uporablja priprava na isti način s to edino izjemo, da

se adsorpcijskemu materialu, oz. nerafinirani tekočini sami, ne pridaja nikakšna kislina in da odpade tudi destilacija, ki končuje rafinacijski proces.

Kjer gre predvsem zato, da se odstrani elementarno žveplo, tam se more uporabljati neimpregniran adsorpcijski material, t. j. ta material, n. pr. gel kremenčeve kisline se uporablja, ne da bi bil impregniran z oksidi ali kislino.

V vseh slučajih se izvede obdelava ogljikovodikov pri zvišani temperaturi.

Patentni zahtevi:

1. Postopek za rafiniranje tekočih ogljikovodikov, označen s tem, da se isti pri zvišani temperaturi obdelavajo s čvrstimi poroznimi adsorpcijskimi sredstvi.

2. Izvedbena oblika postopka po zahtevu 1.), označena s tem, da se kot adsorpcijsko sredstvo uporablja gul kremenčeve kisline.

3. Izvedbena oblika postopka po zahtevih 1.) in 2.), označena s tem, da se uporablja 1 del adsorpcijskega materiala za 25 ali več delov tekočine.

4. Izvedbena oblika postopka po zahtevih 1.) do 3.), označena s tem, da se tekoči ogljikovodiki obdelavajo s čvrstim poroznim adsorpcijskim sredstvom, prednostno z gelom kremenčeve kisline, pri temperaturi od 120 — 150 C.

5. Izvedbena oblika postopka po zahtevu 1.), označena s tem, da se ogljikovodiki pri zvišani temperaturi obdelavajo s čvrstim poroznim adsorpcijskim sredstvom, prednostno z gelom kremenčeve kisline, ki je impregnirano z enim ali z večimi kovinskimi oksidi.

6. Izvedbena oblika postopka po zahtevu 5.), označena s tem, da znaša množina vsakega posameznega uporabljanega oksida maksimalno 1% teže adsorpcijskega materiala.

7. Izvedbena oblika postopka po zahtevih 5.) in 6.), označena s tem, da se kot oksid uporablja bakrov oksid ali zmes bakrovega in železovega oksida.

8. Izvedbena oblika postopka po zahtevih 1.) do 4.), označena s tem, da se tekoči ogljikovodiki pri zvišani temperaturi obdelavajo s čvrstim poroznim adsorpcijskim materialom, ki je impregniran s kislino, prednostno z žvepleno kislino, in da se nato podvržejo destilaciji.

9. Izvedbena oblika postopka po zahtevu 8.), označena s tem, da množina uporabljane kisline ne presega 5% teže suhega poroznega materiala.

10. Izvedbena oblika postopka po zahtevih 1.) do 4.), označena s tem, da se tekočini sami, ki se ima rafinirati, prida mala množina kisline in da se nakisljena tekočina pri zvišani temperaturi obdelava s čvrstim

poroznim adsorpcijskim materialom, prednostno z gelom kremenčeve kisline, in nato destilira.

11. Izvedbena oblika postopka po zahtevu 10.), označena s tem, da se uporablja kislina v množini od 0.1‰—0.5‰.

12. Izvedbena oblika postopka po zahtevih 1.) do 8.), označena s tem, da se ogljikovodiki pri zvišani temperaturi obdelavajo s čvrstim poroznim adsorpcijskim materialom,

prednostno z gelom kremenčeve kisline, ki je impregnirano z enim ali večimi kovinskimi oksidi in razven tega s kislino, in da se nato podvržejo destilaciji.

13. Izvedbena oblika postopka po zahtevih 1.) do 12.), označena s tem, da se izčrpani adsorpcijski material reaktivira, da se ob souporabi kisline nadomesti porabljen kislina in da se material iznova uporablja za rafinacijo tekočih ogljikovodikov.



