

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 23 (3)

Izdan 1 oktobra 1932.

PATENTNI SPIS BR. 9169

The Pure Oil Company, ind. preduzeće, Chicago, U. S. A.

Postupak za obradu krakiranih petroleumskih ulja i sličnih proizvoda.

Prijava od 29 jula 1930.

Važi od 1 aprila 1931.

Ovaj se pronalazak odnosi na poboljšanja u postupku za obradu krakiranih petroleumskih ulja i sličnih proizvoda, dobivenih iz krakovanja težih ulja u parnoj fazi, a u cilju dobijanja takvih lakših ulja i proizvoda iz istih.

Krakovani destilati dobiveni krakovanjem ugljo vodoničnih ulja u parnoj fazi sadrže visoke procenete nezasićenih sastojaka višeg stupnja nezasićenosti nego prosti olefini. Takvi visoko krakovani destilati sadrže neželjena jedinjenja, koji obrazuju gumu i daju boju, a koja se sastoji iz vrlo reaktivnih nezasićenih materija, koja se lako oksidišu, kad se izlože vazduhu ili kad se drže u sudovima, te proizvode gumu ili smolaste materije u takvim količinama, da krakovane destilate čine nepodesnim — ako se neadekvatno obrade — za primenu kao motorna ulja ili materijal za mešanje. Do sad je bilo obično u praksi, da se uklone neželjena tela, koja obrazuju gumu i vrše bojenje iz destilata dobivenih parno faznim preobraćanjem teških ugljovodoničnih ulja, time što se pare takvih krakiranih ulja dovede u dodir sa valjarskom zemljom, koja deluje kao katalizator vršeći polimerizaciju gornjih neželjenih jedinjenja. S druge strane, destilati su obrađivani sa sumpornom kiselinom i potom neutralisani kakvim alkalijem, da bi se destilati oslobodili od štetne boje i gume.

Glavni je cilj ovom pronalasku da da poboljšani postupak za uklanjanje tih neželjenih jedinjenja, koja se nalaze u krakovanim destilatima, na način ekonomičniji i efikasniji, kao i da pruži sistem za obradu, po kome se upotreba relativno skupih ma-

terijala za obradu svodi na najmanju meru i po kome jedino treže frakcije destilata, izložene obradi, iziskuju primenu kakvog polimerizirajućeg agensa, pri čem se lakše frakcije potpuno i efikasno obrađuju, da bi se otklonila neželjena jedinjenja bez upotrebe ma kakvog spoljnog agensa za obradu.

Za dalje razumevanje pronalaska poziva mo se na sledeći opis i priložene nacрте, u kojima:

Sl. 1 pokazuje šematički aparat upotrebljen za izvođenje ovog pronalaska, a

Sl. 2 je izmena istog.

Sa 1 je obeležen sud u kome se nalazi sveže krakovani destilat, koji treba obraditi po ovom pronalasku. Ovaj se destilat sastoji obično iz ugljovodoničnih ulja proizvedenih procesima krakovanja i čija je tačka ključanja običnog gazolina. Ovi destilati, naročito destilati dobiveni krakovanjem u parnoj fazi, sadrže vrlo reaktivna jedinjenja u vidu diolefina ili drugih vrsta nezasićenih ugljovodonika, na koje lako napadno deluje vazduh i svetlost i obrazuju ugljovodonike — sa visokom tačkom ključanja — sa smolastim karakterom, koji su obično poznati kao „gume“. Ove gume imaju vrlo složenu molekularnu strukturu i za njih se misli da se stvaraju u krakovanim gasolinima vezivanjem izvesnih vrsta nezasićenih jedinjenja bez kiseonika. Ove pak gume ili polimeri, lako se razpoznaju po njihovoj visokoj tački ključanja, koja se nalazi znatno iznad tačke ključanja, koju imaju destilati, kad se prvobitno proizvedu ili oslaze. Ovo pokazuje, da se gume samo

obrazuju u krakovanim destilatima, koji stoje i njihovo efikasno uklanjanje je potrebno da bi se takvi destilati upotreabili kao motorna goriva, pošto prisustvo takvih guma ili polimera u motornom gorivnom ulju stvara vrlo nezgodno stanje u pogledu komercijalnog iskorišćenja tih ulja za motore sa unutarnjim sagorevanjem. Ovaj pronalazak je dakle upravljen na efektivno i skoro potpuno uklanjanje tih štetnih jedinjenja iz krakovanih destilata.

Od suda 1 vodi cev 2, koja ulazi u usisni deo crpke 3 visokog pritiska. Cev 4 vodi od strane odavanja crpke 3 ka cevastom destilatoru 5 u kome se nalazi serpentina 6. Destilator se obično sastoji iz zidne konstrukcije u kojoj se nalazi most 7 i jedna ili više goriljki 8. Ulje ili destilat za obradu se tera crpkom ili crpkama 3 kroz vod 4 ka serpentinu 6, koja se nalazi u destilatoru. To se ulje izlaže visokoj temperaturi, koja vlada u serpentinu. Dok se u serpentinu 6 kod boljeg oblika rada destilat pod pritiskom održava pod većim pritiskom od atmosferskog, koji varira između 40 do 80 kg/cm². Za vreme prolaza destilata kroz serpentinu 6 temperatura destilatora se reguliše tako, da destilat postiže temperaturu između 260° i 320°. Količina prolaska destilata kroz serpentinu 6 se podvrgava promeni a to zavisi od prirode i stepena obrade, koja je potrebna za tako tretirani destilat. Na pr. destilat krakovan u parnoj fazi, koji ima veći stepen štetnih nezasićenih jedinjenja nego tečna faza destilata drži se u polimerizacionoj zoni, koju obrazuje serpentina 6, za vreme duže nego destilat krakovan u tečnoj fazi, koja kao što je ranije rečeno, ne iziskuje isti stepen obrade kao parno fazni proizvod, jer ovaj sadrži manji procenat jedinjenja, koja obrazuju gumu. Zato se ulja ili destilati tako obrađeni mogu održavati u polimerizacionoj zoni za vreme, koje varira između nekoliko sekundi i petnajest ili više minuta. U polimerizacionoj zoni destilati se drže u tečnoj fazi, pošto su upotrebljeni pritisci više nego dovoljni da savladaju isparavanje ulja, koja sadrže te dežilale na pomenutoj temperaturi. Takvim izlaganjem destilata pomenutim uslovima pritiska, temperature i vremena bez upotrebe katalizatora nastupa potpuno i efektivno polimeriziranje jedinjenja, koja obrazuju gumu, tako da će ulja sadržati jedinjenja sa visokom tačkom ključanja, koja je znatno veća od onih tačaka ključanja, koju imaju ulja obično uvedena crpkom 3 u polimerizacionu zonu.

Iz serpentine 6 ulja idu neposredno, dok su još u tečnoj fazi, pod pritiskom u sud 9, koji na dnu ima postelju 10 sa valjar-

skom zemljom ili tome slično. Ulja se teraju kroz tu postelju, da bi se iz istih uklonila jedinjenja, koja imaju neželjenu boju. Na taj način sistem otklanja iz destilata ili obrađenih ulja ne samo gumasta jedinjenja, već isto tako i ona jedinjenja, koja teže da ta ulja boje. Za vreme prolaza ulja kroz ispunu od zemljane postelje u sudu 9, ona se drže u tečnoj fazi pomoću pritiska većeg od atmosferskog.

Pošto ulja prođu kroz zemljanu postelju ista izlaze iz suda 9 kroz cev 11, a onda kroz otvor ili ventil 12 za smanjenje pritiska, koji se nalazi odmah do obične kule 13 za frakcionisanje. Usled gornje obrade u ulju se obrazuju kao jedinjenja ka visokom tačkom ključanja štetne gume ili dekolorisane materije. Običnim pažljivim frakcionisanjem u kuli 13, ova jedinjenja sa visokom tačkom ključanja skupljaju se u dnu te kule i uklanjaju pomoću izvodnog voda 14 sa ventilom. Željena ulja pravilne tačke ključanja idu gore kao pare iz kule 13 kroz vod 15. Ova isparena ulja kondenzuju u kondenzatoru 16 i skupljaju se gotova motorna ulja u sudu 17. Uklanjanjem polimerizacionih jedinjenja iz tih ulja ova poslednja se mogu neograničeno čuvati pod običnim uslovima i prodavati bez bojazni da će se obrazovati guma u njemu. Ako se želi, gasna uvodna cev 18 sa ventilom može se vezati sa vodom 2 radi uvođenja regulisanih količina tako zvanog „vezanog gasa“ koji se dobija iz krakovanja ulja u polimerizacionoj zoni zajedno sa destilatima dobivenim iz suda 1. Nađeno je, kad se vezani gasovi, proizvedeni pirogenozom iz ulja sa visokom tačkom ključanja izlože temperaturi, pritisku i vremenu u serpentinu 6, da se ti gasovi polimeriziraju obrazujući dopunska jedinjenja sa većom molekularnom težinom, a koja se naknadno mogu preraditi kao destilati motornog goriva. Ovaj vezani ili stalni gas može uvesti ili ne uvesti u sistem i on ne utiče na opšti gore opisani rad.

Pronađeno je, da se skoro ceo željeni efekat uklanjanja gume postiže pomoću visokih pritisaka i temperatura uz podeseo vreme obrade, a dok se u serpentinu 6 ne postigne nikakvo materijalno uklanjanje boje, dotle zemljana postelja 10 proizvodi to dejstvo uklanjanje boje.

Kod oblika izvođenja izloženog u sl. 2, polimerizirane pare idu iz polimerizacione zone 6 destilatora 5 direktno u kulu 13A za frakcionisanje, pri čem se pritisak smanjuje pomoću ventila 12A. U kuli 13A lako isparena ulja željene tačke ključanja idu gore kroz vod 15, kondenzator 16 u sud 17. Ova ulja, ulvrđeno je koja idu kroz vod

15 imaju željenu boju i ne iziskuju nikakvu obradu radi uklanjanja boje. Polimerizovana ulja visoke tačke ključanja uklanjaju se kroz vod 14. U kuli 13A pak kondenzat se uklanja pri dnu iste, i taj kondenzat, pošto ima tačku ključanja nešto veću od kondenzata iz voda 15, a sada nalazi u granicama destilata motornog goriva. Ovaj kondenzat, koji se uklanja iz kule 13A kroz izvodnu cev 18 ima jedinjenja, koja proizvode boju, a koja iziskuju naknadnu obradu da bi postala kao voda bela i imala željenu komercijalnu boju. Kod aparata po sl. 1, bojenje ovog kondenzata obezbeđeno je pomoću postelje 10 od zemlje, ali kod oblika pronalaska po sl. 2, ulja se frakcionalno kondenzuju, da bi se izdvojile frakcije, koje sadrže jedinjenja, koja proizvode boju i ta se samo frakcija posle dekolariše. Ako se želi, ova frakcija može se isto tako provesti kroz postelju od zemlje, ali nađeno je, da je bolje upotrebiti male količine sumporne kiseline. Ova se kiselina izvlači iz suda 19 i meša sa kondenzatom, koji teče kroz vod 18. Potpuno mešanje kiseline sa uljima vrši se u sudu 20. Kiselina se najzad neutrališe sodom i dekolorisana ulja se šalju u sud 21.

Napominjemo, da su pri radu kule 9 ulja pod obradom u tečnoj fazi i ta ulja vrše rastvarajuće dejstvo na gume ili polimere, koji se hvataju za čestice zemlje u postelji 10. Na ovaj se način spiraju polimeri sa zemlje i obezbeđuje neprekidna upotreba zemlje bez popune ili zamene.

Pri radu aparata izloženog u sl. 2, mogu se upotrebiti pritisci od 24 do 40 kg/cm² na ulja koja idu kroz destilator 5. Ovi su pritisci nedovoljni da drže ulje u tečnoj fazi kad se ono zagreva do temperatura između 260° C i 340° C. Ali željeni stepen polimerizacije se obezbeđuje pod tim okolnostima na taj način, što se uljne pare drže u kuli 13A za duže vreme, i dok se u toj kuli za frakcionisanje drže ulja pod pritiskom pomoću ventila 15A koji se nalazi u izlaznom vodu 15 te kule. Kad se upotrebi ovaj sistem rada ventil 12A se drži potpuno otvoren.

Sistem ima tu dobru stranu, što je mnogo ekonomičniji nego drugi polimerizacioni sistemi do sad upotrebljavani za tu svrhu. Ovo se postiže time, što se troši manja količina ilovače i polimera. Polimeriziranje guma vrši se u serpentinu 6 bez pomoći katalizatora na pr. zemlje i jedino ta zemlja se nalazi u postelji 10 a ona se sporo kvvari, jer se glavne reakcije vrše u destilatoru bez pomoći ilovače. Osim toga stupanj frakcionisanja u kuli 13 otklanja obrađene gasolinske reakcije iz polimerizova-

nih jedinjenja, čime je omogućeno, da se ova jedinjenja izvuku sa dna kule potpuno slobodna od gasolinskih frakcija, te je time otklonjeno ponovno kruženje polimerske frakcije. Zatim sistem ima tu dobru stranu, što radi bez mehaničkih teškoća, koje nastaju kad se zemlja tera zajedno sa uljima za obradu za destilator. Kod takvog rada zemlja teži da vrši najedanje (eroziju) metalnih delova sa kojima se dodiruje, usled čega se moraju poabani delovi zamenjivati, što slučaj nije kod gore opisanog aparata.

Patentni zahtevi :

1. Postupak za uklanjanje tela, koja obrazuju gumu, iz krakovanih petroleumskih ulja, naznačen time, što se krakovani ugljovodonici provode kroz polimerizacionu zonu na temperaturi, koja bi inače bila dovoljna, da izazove isparavanje, dok se pak ti ugljovodonici, za vreme prolaza kroz polimerizacionu zonu izlažu pritisku, koji ih drži u tečnom stanju, što se ti ugljovodonici, pošto prođu kroz tu zonu, oslobađaju pritiska da bi isparili i što se pare frakcionišu, da bi se odvojila polimerizaciona jedinjenja, sa visokom tačkom ključanja.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se ugljovodonici u polimerizacionoj zoni drže u tečnom stanju toliko dugo koliko je potrebno da se izvrši polimeriziranje jedinjenja, koja obrazuju smole i gume a što zavisi od vremena obrade u toj zoni.

3. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se petroleumska ulja za obradu vode u neprekidnom toku kroz polimerizacionu zonu i reguliše tok prema prirodi obrađivanih ugljovodonika.

4. Postupak po zahtevu 3, naznačen time, što se reguliše brzina krakovanih petroleumskih ulja, koja teku kroz polimerizacionu zonu kao i dužina obrade prema srazmeri nezasićenih jedinjenja, koja se nalaze u petroleumskim uljima.

5. Postupak po zahtevu 3, naznačen time, što se ulja teraju kroz polimerizacionu zonu u uzdužnoj struji suženog poprečnog preseka.

6. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se ugljovodonici za obradu vode kroz zagreju zonu u kojoj se isti održavaju na temperaturi između 260° i 320°, dok pritisak varira između 48 i 80 kg/cm².

7. Postupak po zahtevu 1, za uklanjanje gumastih tela iz krakovanih petroleumskih destilata, naznačen time, što se isto tako uklanjaju tela za bojenje iz petroleumskih destilata na pritisku i temperaturi, koji iza-

zivaju polimerizaciju jedinjenja, koja obrazuju gumu.

8. Postupak po zahtevu 7, naznačen time, što se uklanjanje bojadišućih materija izvodi na taj način, što se obrađeni ugljovodonici vode kroz filter, dok se još nalaze u tečnom stanju i potom vrši frakcionisanje filtriranih ugljovodonika.

9. Postupak po zahtevu 7, naznačen time, što je filter za prolaz obrađenih ugljovodonika načinjen od valjarske zemlje koja je smeštena u jednom sudu gde vlada dovoljno visoki pritisak, da je u njemu nemoгуće isparavanje ugljovodonika.

10. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se ugljovodonici frakcionišu neposredno po njihovom prolazu kroz polimerizacionu zonu, dok se nešto isparljive gumaste, bojadišuće materije ne preobrate u isparljiva tela polimerizacijom, što neisparljiva tela ostaju odvojena iz para, koje se odvoде iz frakcionacione zone i kondenzuju, da bi se dobio destilat beo kao voda i slobodan od jedinjenja koja obrazuju gumu.

11. Postupak po zahtevu 9, naznačen time, što se u kuli za frakcionisanje održava isti pritisak kao u polimerizacionoj zoni, što se pare izvlače iz zone za frakcionisanje pri tom višem pritisku, koji se smanjuje pri kondenzaciji para.

12. Postupak po zahtevu 10, naznačen time, što se izvlače tečna tela, koja obrazuju gumu i daju boju, iz zone za frakcionisanje i to na meslu udaljenom od mesta gde se odvoде pare iz zone za frakcionisanje.

13. Postupak po zahtevu 10 i 11, naznačen time, što se iz zone za frakcionisanje pored para i ostataka, koji obrazuju gumu izvlači tečnost slobodna od gumastih materija, ali koja sadrži tela koja boje, i što se ta tečnost obrađuje, da bi se bojadišuće materije uklonile kao i gumaste materije ako ih eventualo ima.

14. Postupak po zahtevu 13, naznačen time, što se tečnost izvučena iz zone za frakcionisanje pored para i gumastih ostataka obrađuje pomoću kakve kiseline i ta tečnost potom neutrališe kakvim alkali-jem, da bi se dobilo motorno gorivo, koje je slobodno od gumastih i bojećih materija.

15. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se kao početni proizvod za obradu biraju oni ugljovodonici, koji obrazuju krajni proizvod pri krakovanju težih ugljovodonika u parnoj fazi.

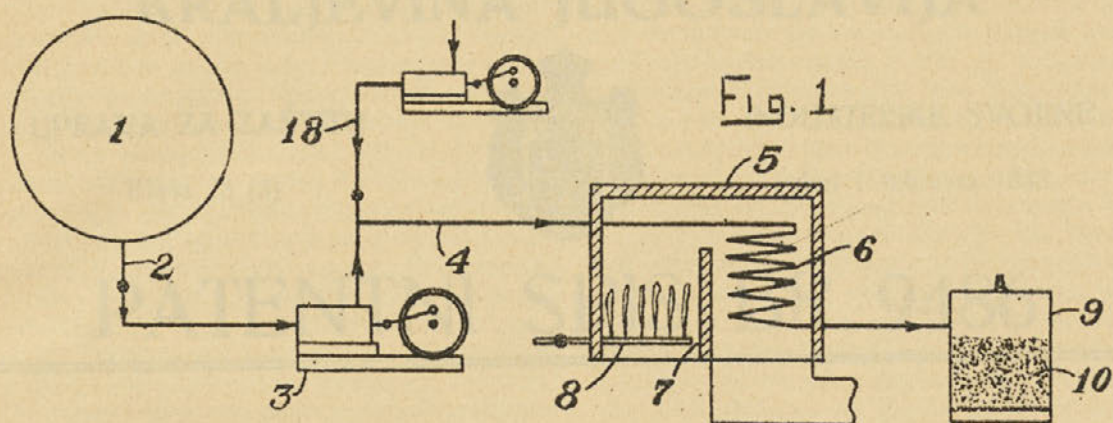


Fig. 2.

