



PATENTNI SPIS ŠT. 6472.

Compagnie Internationale pour la Fabrication des Essences & Pétroles (C. I. F. E. P.) Paris.

Postopek in uredba za izdelevanje karburantov s pomočjo hidriranja plinastih mas v prisotnosti katalizatorjev.

Prijava z dne 17. decembra 1928.

Velja od 1. maja 1929.

Zahtevana prvenstvena pravica z dne 20. decembra 1927. (Francija).

Obdelavanje plinastih mas, potekajočih zlasti iz destilacije ali pirogenacije goriv manjše vrednosti (lignitov, škrljev, šote itd) ali katranov, dopušča v načelu pri izhodu iz plinskega generatorja katalitično čiščenje, ki ima namen, izločiti, kolikor je sploh mogoče, mineralno in organsko žveplo. Tako očiščeni plini se nanelejo v aparate, kjer se v prisotnosti aktivnih katalizatoričnih sredstev, n. pr. kovin, kovinskih zmesi ali spojin ali njihovih oksidov, olajšajo in najobičajnejše obogatijo z vodikom, s tem da dodamo v te aparate čistega vodika ali vodikovih plinov, napravljenih v ta namen, ali najobičajnejše vodnih plinov usedlinskih plinov, ki jih dobavljajo osnovne snovi same.

Hidriranje v prisotnosti katalizatorjev z normalnim tlakom, se je dolgo smatralo v praksi za nepremostljivo težkočo radi tega, ker se predhodno čiščenje ne more vršiti v idealnih okoliščinah ter se katalizatorji naglo napolnijo s strupenimi snovmi, kar dovede do pogostih regeneracij in dolgotrajnih operacij, ki onemogočajo nepretrgan industrijski obrat.

Da bi se torej povečale afinitete prisotnih teles, se je posebno priporočalo hidriranje pod zelo močnim tlakom s odsotnosti katalizatorjev. Toda postopki, ki temelje na tem sredstvu, zahtevajo komplicirano in občutljivo aparaturo in tudi niso brez nevarnosti.

Prijavilec je že poprej označil, kakor se mu je posrečilo pri operaciji z normalnim pritiskom izvršiti pri nepretrganem obratu vsaj zelo močno očiščenje, pri čemur mu je uspelo zadržati v mejah možnosti tako mineralno kakor tudi organsko žveplo.

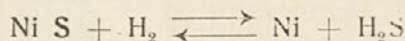
V patentu števil. 6462 je bilo zlasti označeno, kako se morejo meje očiščenja še potisniti nazaj, ako seriji večjega števila čistilcev, ki so izmenoma v perijodi aktivnega obrata in v perijodi regeneracije, dodamo zaščitni epurator mnogo manjše kapacitete in mnogo daljše aktivitetne perijode.

Iz del, ki sta jih nedavno izvršila Eugene Houdry in prijavilec pa se je pokazalo, da moremo, vršeč operacije pri prikladnih temperaturah, do neke mere brez nevarnosti pustiti v olajševalne in hidrogenatične aparate v prisotnosti katalizatoričnih sredstev plinske mase, ki niso bile podvržene popolnemu idealnemu razžvepljenju, ako se potrudimo, izvesti nepretrgoma regeneracijo teh katalizatorinih sredstev.

Ako na primer uporabljamo kot katalizorno sredstvo čist nikelj, bo ta kovina povzročila tvorbo žveplovih spojin z vsem žveplom, ki ga ni zadržalo čiščenje. Zadoščalo bo, ako trajno reduciramo te žveplove spojine, kakor se sproti tvorijo, da osiguramo v vsakem trenutku regeneracijo čiste kovine.

Ta rezultat je bil deloma že dosežen, ako smo različne elemente aparata, kjer se stopnjema vrši kataliza plinov in predhodno očiščenih hlapov, trajno hranili z redukcijskimi plini v obliki vodika, vodnih plinov ali usedlinskih plinov iz kakega prejšnjega postopka.

Prijavilec in — g. Houdry sta ugotovila baš to, da dodatni plini igrajo dvojno vlogo, namreč vlogo bogatitljivih plinov in vlogo plinov, ki služijo za trajno vzdrževanje katalizornega sredstva v aktivnem stanju. Skratka, obratljiva reakcija se vrši trajno, n. pr. z nikljevimi katalizatorjem.



Toda, ako se to res vrši pri vstopu in v večjem delu katalizornega aparata, je vendar praktično nemogoče regulirati dovoljno točno dovod plina za hidriranje, da bi se hkratu s sintezo, ki omogoča dobičkanje zaželenih lahkih ogljikovodikovih spojin, ohranila tudi katalizorna kovina v čistem kovinskem stanju, ne da bi se usedel pri izstopu žveplovodik. Z drugimi besedami, ako se olajšajo z vodikom nasičeni plini, morejo ob izstopu iz katalizornega aparata vzeti seboj nekoliko žveplovodika.

V smislu pričujočega izuma, ki obstoji v praktični uporabi znanstvene ugotovitve g. Houdry-ja, namestimo ob izstopu iz aparata, kjer se vrši pri normalnem tlaku obogatenje z vodikom v prisotnosti katalizornih sredstev, čistilec, ki omogoča, da se masa, vsebujoča že stvorjene sintetične ogljikove spojine, osvobodi žvepla, ki se je povleklo v preostali žveplovodik, ki se je tekom katalize nanovo stvoril. V tem čistilcu se razkroji H_2S na primer na osnovi bakra in osvobojeni vodik se lahko privede deloma zopet v katalizorni aparat.

Skratka, novi postopek dopušča hidriranje v prisotnosti katalizatorjev, vrinjenih med dvoje čiščenj: predhodno čiščenje ima nalogo, da zadržuje mineralno žveplo in v najvišji možni meri tudi organsko žveplo in v najvišji možni meri tudi organsko žveplo. Tekom hidriranja v prisotnosti katalizatorjev tvori preostalo žveplo, prihajajoče zlasti iz zelo stabilnih tiofenov, s svežimi bogatljivimi plini, H_2S , ki se v prisotnosti katalizorne kovine razkroji in tvori žveplovodo spojino, ki se takoj zopet razkroji pod vplivom nanovo dovedenih redukcijskih plinov. Ostanek od H_2S uhaja s sintetičnimi ogljikovimi spojinami in žveplo, ki ga vsebuje, se zadrži v izstopnem čistilcu; pri tem se more osvobojeni vodik deloma zopet privedi v katalizorne aparate.

Slike na priloženi risbi kažejo sheme dveh instalacijskih primerov za uporabo opisanega postopka.

V primeru slike 1 odhajajo plinske mase, proizvedene v aparatu A, na znan način v baterije čistilcev B za obratljivi obrat. Pri izhodu vsake čistilne baterije, kjer se v največji možni meri zadržujeta mineralno in organsko žveplo, odhajajo plini in hlapi skozi zaščitni čistilec C, ki zadržuje sledove žvepla, kateri niso bili zadržani v B. B in C bosta v celoti dobila najboljše obliko, ki je opisana in v podrobnem ponazorjena v prejšnjem zgoraj omenjenem patentu. Pri izstopu iz zaščitnih čistilcev se napoti zlinjska masa v katalizorske aparate D_1, D_2, D_3 , ki so nameščeni zato, da sprejmejo skozi cevi d_1, d_2, d_3 , prirastek svežih plinov za hridiranje, kateri se morejo v celoti ali deloma stvoriti s pomočjo usedlinskih plinov iz poprejšnje operacije.

V mislu izuma odhaja žveplovodik, ki se je nanovo stvoril v katalizornih aparatih, v izstopni čistilec kateri je v tem prvem primeru nameščen takoj za serijo katalizornih aparatov. Ta izstopni čistilec more dopuščati čistilne baterije E, katerim sledijo, kakor čistilnim baterijam B, zaščitni čistilec F. Pri izstopu iz teh zaščitnih čistilcev se plinasta masa, sestojeca tedaj večji del iz obogatenih zgostljivih ogljikovodikovih spojin in iz neke količine lahkih nezgostljivih ogljikovodikovih spojin, napelje na znani način v aparat G, odkoder odhajajo nezgostljivi plini v zadrževalni aparat H obložen s kakim absorbantom, n. pr. aktivnim ogljem ali pralnim oljem. Plini, ki preostanejo po prehodu skozi aparat I, kjer se iznebijo ogljikove kisline, s katero so nasičeni, krenejo v gazometer J. Del teh plinov more že v naprej prevzeti cev K in se more privedi nazaj v vstopni element D_1 katalizornega aparata, potem ko so šli skozi ogrevalce L, ki jih dvigne do temperature, ki je primerna za reakcijo v omenjenem elementu.

V varijanti slike 2 izstopni čistilni aparat E ni nameščen takoj za katalizornim aparatom $D_1-D_2-D_3-D_4$, ampak za skupino G—H—I. Žveplovodik, ki se nanovo tvori v katalizornem aparatu, se tu ujame šele pri izhodu iz te skupine. Kakor v prejšnjem primeru, se vodik, ki preostane pri izhodu iz čistilca E, privede večinoma v gazometer J, ostalo pa se zoper privede v krogotok po prehodu skozi ogrevalce L.

Razume se, da morejo biti vstopni čistilni aparati B—C, kakor tudi izstopni čistilni aparati E ali E—F poljubnega zna-

nega tipa, to se pravi, da ni potrebno, da brezpogojno odgovarjajo posebnim čistilcem, ki tvorijo predmet prejšnjih patentov prijavitelca.

Izstopno čiščenje E se more eventuelno izvršiti hladno, pri čemur se usedlinjski plini v tem slučaju morajo segreti, predno jih spustimo v katalizorni aparat, kakor kaže slika 2.

Patentni zahtevi:

1.) Postopek in uredbe za hidriranje plinskih mas, potekajočih iz destilacije ali zgorevanja ogljik vsebujočih snovi, pri normalnem tlaku in v prisotnosti katalizatorjev, označeni s tem, da je operacija olajšanja in hidriranja v prisotnosti katalizatorjev, katera dopušča stalni pritok svežih ogljikovih plinov, vrinjena med dvoje čiščenj: predhodno čiščenje pred vstopom v katalizorne aparate, ki zadržuje kolikor mogoče vse mineralno žveplo in večji del organskega žvepla; potem čiščenje onstran katalizornih aparatov, kjer se obogačeni plini oprostijo žvepla,

ki ga vsebuje žveplovodik, stvorjen v imenovanih katalizornih aparatih.

2.) Izvedbena oblika postopka po zahtevu 1.), označena s tem, da se en del vodika, osvobojenega v izstopnem čistilcu, prevede zopet v krog, najbolje pri stopu aparatov za katalitično hidriranje.

3.) Izvedbena oblika postopka in uredbe po zahtevih 1.) in 2.), označena s tem, da je izstopni čistilni aparat nameščen takoj za aparati za olajšanje in katalitično hidriranje.

4.) Izvedbena oblika postopka in uredb po zahtevih 1.) in 2.), označena s tem, da je izhodni čistilni aparat postavljen onstran naprave za kondenzacijo obogačenih ogljikovodikov, za katero stoji naprava za zadrževanje lahkih ogljikovodikovih hlapov, ki se ne dajo kondenzirati; pri tem se oni del vodikovih plinov, ki je bil že preje ujet pri uhajanju iz izstopnega čistilca, privede zopet v katalizatorje, po prehodu ogrevalca, ki jih dovede do reakcijske temperature v omenjenem aparatu, kadar se čiščenje vrši hladno.

Fig. 2

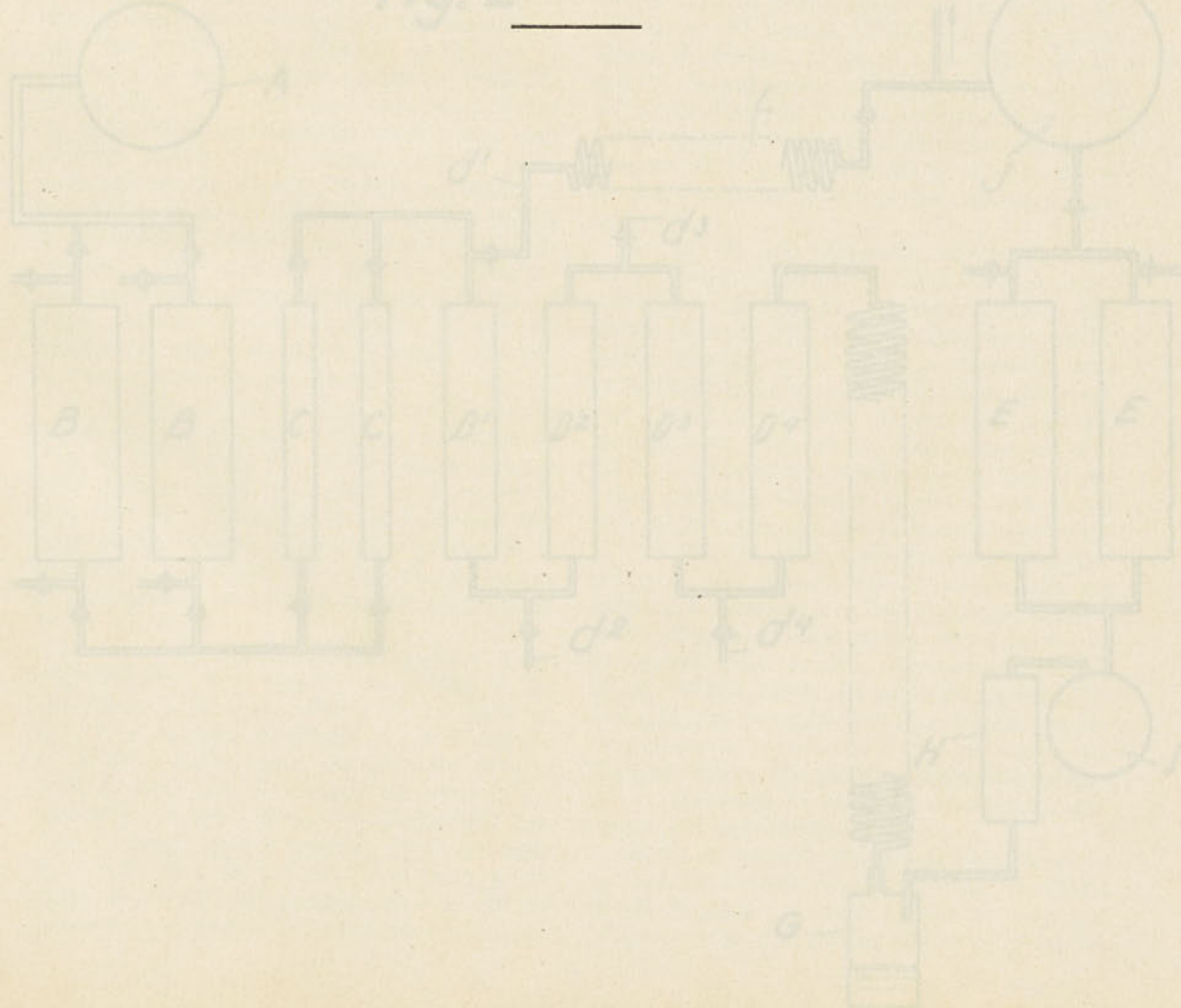


Fig. 1

Ad patent broj 6472.

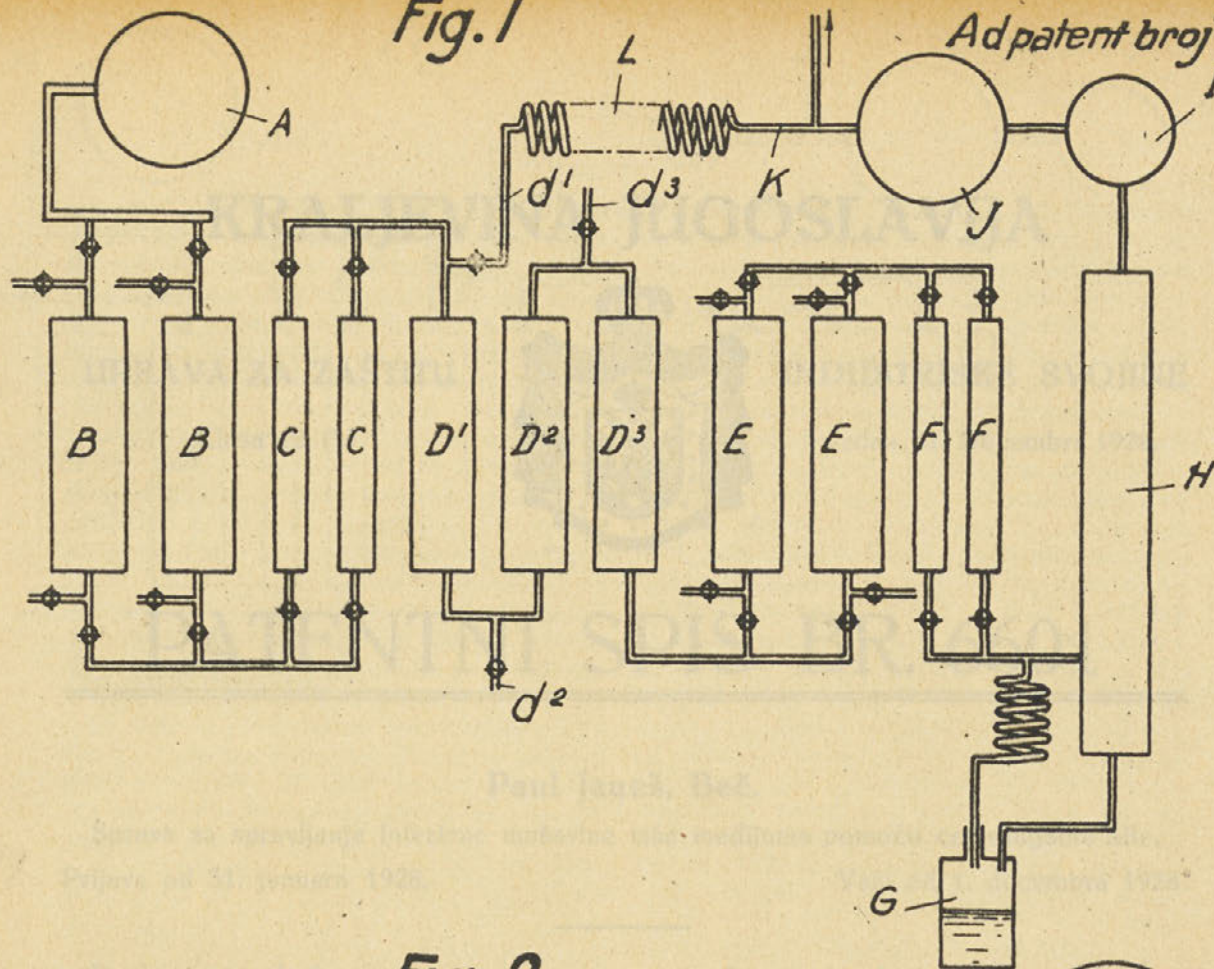


Fig. 2

