

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 10 (2)

IZDAN 1 JUNA 1940

PATENTNI SPIS BR. 15716

Gutehoffnungshütte Oberhausen A. G., Oberhausen (Rheinl), Nemačka.

Postupak i naprava za uklanjanje obrazivača smole, smola i eventualno agresivnog sumpora iz aromatičnih ili alifatičnih ugljovodonika, naročito iz ugljovodonika, koji treba da se upotrebe kao pogonske materije za motore.

Prijava od 21 juna 1938.

Važi od 1 avgusta 1939.

Pri poznatim postupcima prečišćavanja sirovih ugljovodonika, naročito takvih, koji se upotrebljavaju kao pogonske materije za motore, npr. sirovog benzola ili sirovog benzina, radi uklanjanja obrazivača smole i agresivnog sumpora podvrgavaju se ugljovodonici, posle uobičajenog uklanjanja piridina i naknadne neutralizacije, ponovnom ispiranju sumpornom kiselinom, posle koje sledi naknadno ispiranje natronskom lužinom pa zatim destilacija ispranog proizvoda. Dejstvo tretiranja sumpornom kiselinom je polimerizacija i kondenzacija materija, koje imaju naklonost za obrazovanje smole u više molekularna jedinjenja pri čemu ovi polimerizati i kondenzati za vreme naredne destilacije treba da ostanu u ostatku destilacionog suda. Pri tom tretiranju sumpornom kiselinom ne može se izbeći da kiselina ispiranja ne izdvoji samo škodljive smole i obrazivače smole, koji se nalaze u ugljovodonicima npr. pogonskim materijama, nego i sastojke, npr. olefine, sa korisnim svojstvima za motore ili da ih polimerizira pa da pri destilaciji ostanu u ostatku. Gubitak, koji je time nastajao bio je utoliko veći ukoliko je bila jača primenjena kiselina. Zbog toga se npr. pri prečišćavanju motorskog benzola prešlo na to, da se umesto ranije upotrebljavane sumporne kiseline sa 66° Beaumé upotrebi takva kiselina niže koncentracije npr. otprilike sa 50° Beaumé. Time se mogao gubitak od ispiranja benzola koji je pri primeni jake sumporne kiseline sa 66°

Bé iznosio 10—12% pri upotrebi slabije kiseline smanjiti na 4 do 6%. Ali još je taj gubitak od ispiranja pri upotrebi slabije kiseline veći nego li što odgovara količini obrazivača smole ili smole koja se nalaze u sirovom benzolu ili benzinu. Osim toga tretiranjem benzola sumpornom kiselinom pa i takvom slabije koncentracije obrazuju se sulfoniranjem sumporna jedinjenja, koja se pri narednoj destilaciji razlažu pa daju povoda prisustvu agresivnog sumpora u prečišćenom benzolu.

Ovi se nedostaci i gubici izbegavaju prema ovom pronalasku pa se iz sirovog proizvoda uklanjaju jedino smole i materije, koje obrazuju smolu pa i agresivni sumpor odn. u toku postupka izbegava se obrazovanje sumpornih jedinjenja a da se ne napadaju i ne uklanjaju sastojci, koji su korisni za motore na taj način, što se ugljovodonici, kao benzoli ili benzinski ugljovodonici (aromatični i alifatični ugljovodonici), koji su eventualno prethodno tretirani razređenom H_2SO_4 i $NaOH$ kontinualno uvode u neku kolonu, a posredno zagrevanje, koje radi u donjem delu sa malim padom temperature dovodi se na srednju destilacionu temperaturu proizvoda. Ova naročito pažljiva destilacija sirovog proizvoda izvodi se kontinualno na taj način, što se sirovi proizvod kontinualno posredstvom neke crpke sa višim pritiskom nego što ga uslovljava otpor cevnog voda potiskuje u kolonu npr. kroz neki predgrejač. Na ulaznom mestu u ko-

lonu zbog oslobađanja pritiska (ekspanzija) nastaje više ili manje potpuno isparivanje proizvoda prema stepenu predgrejavanja. Pri tome temperatura isparivanja odgovara srednjoj tački ključanja celokupnog isparenog proizvoda, pošto prema fizikalnom zakonu parcijalnog pritiska sastojci sa niskom tačkom ključanja služe kao nosači za sastojke sa visokim tačkama ključanja, koje još nisu postignute. Praktično se prethodno zagrevanje proizvoda vrši prenošenjem toplote iz para, koje izlaze iz destilacione kolone. Pri tome se praktički postiže temperatura, koja je samo malo niža od potrebne temperature isparivanja.

U koloni se ugljovodonici prema ovom pronalasku kontinualno destilišu pri malom padu temperature i pri velikoj površini zagrevnog uređaja. To se vrši pomoću posrednog zagrevanja uređaja u donjem delu kolone. Tamo je predviđen neki rezervoar sa uljem ili sličnim sredstvom, koje raspodeljuje toplotu a koje se iznutra zagreva parom, vrelom vodom, električki ili kojim drugim sredstvom. Pri tome se para i vrela voda dovode u uljano kupatilo kroz zagrevne cevi npr. serpentine. Pri tome su sama zagrevna sredstva ukopana u ulje, pesak ili slično sredstvo, koje raspodeljuje toplotu. Ova sredstva imaju istovremeno tu svrhu da služe kao sakupljači toplote za izjednačenje promena temperature. Ugljovodonici koji sa temperaturom prethodnog grejanja ulaze u kolonu pri oslobađavanju pritiska (ekspanziji) delom se pretvaraju u pare ili padaju u donji deo kolone gde se sakuplja tečni deo proizvoda pa se, bez lokalnog pregrevavanja, delimično isparuje, dok polimerizirani i kondenzovani sastojci sa višim tačkama vrenja ostaju na dnu kolone. Ovaj ostatak može se odvojiti kroz neku sifonsku cev ili odvoditi kontinualno bez nakupljanja. Pomoću sifonske cevi može se talog kolone održavati na tolikoj visini da je zagrevno telo ispunjeno uljem neprestano kvašeno tečnošću pa njegova zagrevna površina ne dolazi u dodir sa parama. Ali ovo nije neophodno potrebno.

Nezasićene materije, koje se mogu polimerizirati i kondenzovati mogu u raznim polaznim proizvodima po količini i prema njihovoj vrsti da budu različite, naročito smo ustanovili kod ugljovodonika, koji imaju veliku količinu obrazivača smole da se polimerizacija ili kondenzacija, naročito kod alifatičnih ugljovodonika znatno usavršava i ubrzava sprovođenjem sirovih ili prethodno tretiranih ugljovodonika u obliku pare kroz krezolom ili njegovim homologima natopljenu (natopljeni) zemlju

za beljenje, infuzornu zemlju, plovuac, drveni ugalj, koks, silika-gel, brašno silicium dioksida, aktivni ugalj i ekvivalentne materije i to pre ili za vreme opisanog posrednog zagrevanja ugljovodonika u koloni. Pomenuta tela: zemlja za beljenje, infusorna zemlja i t. d. mogu se upotrebiti i nenatopljena pri čemu se krezol ili njegovi homologi u malim količinama dodaju ugljovodonicima pre tretiranja. Temperatura u filtru i u narednoj destilacionoj koloni održava se u takvom području da se obrazovani polimerizacioni ili kondenzacioni proizvodi dovajaju ili neposredno iza filtra ili sa ostatkom pomenute destilacione kolone. Razni nezasićeni sastojci, koji se nalaze u prirodnom ili sintetičkom benzinu kao krak-benzinu, benzolu ili sličnim ugljovodonicima, a koji sastojci naginju pretvaranju u smolu, sadrže čitav niz sastojaka, koji treba pre tretiranja da se pretvore u smole. Ovi se sastojci izdvajaju pomoću zemlje za beljenje natopljene krezolom ili njegovim homologima pri narednom ili istovremenom zagrevanju destilacione kolone prema ovom pronalasku. Pri tome zemlja za beljenje ili slično nema poznati zadatak da absorbuje smole ili smolaste materije, koje se obrazuju nego ona, ili njena ekvivalentna tela, pošto je natopljena krezolom ili njegovim homologima upućuje izvođenje procesa polimerizacije ili kondenzacije.

Moguće je takođe da se krezol ili njegovi homolozi neposredno dodaju sirovom proizvodu pre njegovog predavanja procesu u količinama od 0,05 do 0,8 prvenstveno do 0,5 težinskih procenata pa da se sirovi proizvod pomešan sa krezolom posle prethodnog zagrevanja dovodi u kolonu ili pre toga u neki filtarski sud, koji je ispunjen čistom zemljom za beljenje ili ekvivalentnim materijama. Smolasta tela koja se obrazuju, imaju uopšte višu tačku ključanja nego li polazni proizvod.

Na crtežima su pretstavljeni primeri za izvođenje postupka prema ovom pronalasku. Tu pretstavljaju:

Sl. 1 postupak za benzol prema ovom pronalasku zajedno sa inače poznatim ispiranjem piridina i neutralizacijom;

Sl. 2 postupak samo pomoću posrednog zagrevanja u destilacionoj koloni.

Sl. 3 postupak pri prethodno postavljenom filtru sa telima natopljenim krezolom ili njegovim homologima.

Ovaj postupak radi npr. na sledeći način:

Crpka pi potiskuje sirovi proizvod, koji sadrži baze kroz poznate ispirače q piridina i kroz neutralizator r u razdvajajući sud s. Odatle se eventualno još jednom

crpkom p₂ prema ovom pronalasku sirovi proizvod sprovodi kroz predgrejač a, koji je prvenstveno obrazovan kao izmenjač toplote pa dobija toplotu od prečišćenog proizvoda, koji napušta kolonu b, a potom se sirovi proizvod uvodi u kolonu b. Ekspanzijom proizvoda na ulaznom mestu u kolonu b delom se proizvod ispari i to prema visini temperature prethodnog zagrevanja. Pare se u koloni penju na više a tečni delovi padaju na niže gde ih zagrevne cevi c u uljanom rezervoaru posredno sa malim padom temperature dovede na temperaturu isparavanja. Destilisane pare napuštaju kolonu gore kroz otvor e, pošto su eventualno prošle kroz deflagmator f koji nije neophodno potreban pa pošto prođu kroz izmenjač toplote a odlaze u hladnik ili kondenzator g gde se potpuno kondenzuju i odatle u rezervoar h odakle se mogu oduzimati kao prečišćen proizvod gotov za prodaju. Ostatak, koji sadrži smole i agresivni sumpor odlazi kroz otočnu cev i pričvršćenu uz donji deo kolone a koja je konstruisana na način sifona ili neposredno u rezervoar k za ostatak. Pre uvođenja u kolonu b može se sirovom proizvodu dodavati u malim količinama krezol ili njegovi homologe iz suda l eventualno pomoću crpke, koja nije nacrtana.

Prema sl. 3 odlaze ugljovodonici u

predgrejač a pa kroz odušku (ekspanzioni ventil) m koja leži u cevnom vodu idu u filter n koji je ispunjen zemljom za beljenje, ili sličnim natopljenom krezolom ili njegovim homologima a koji je filter zagrevan. Iz filtra odlaze ugljovodonici u cevni vod o gde se oni, odvojeni u pare (kroz cevni granak o₁) i tečne ugljovodonike, koji su eventualno tek u filteru pretvoreni u tečnost (kroz cevni ogranak o₂) uvode u kolonu b. U koloni b vrši se već objašnjeno posredno zagrevanje pomoću uređaja c, d pri čemu se destilacijom odvajaju sastojci od ostatka pa kroz otvor e izlaze iz kolone.

Primer 1. Sirovi benzol posle prethodnog čišćenja sumpornom kiselinom od 30° Bé radi odvajanja piridina i posle naknadne neutralizacije natronskom lužinom potiskivan je u kontinualnom radu u količini od 1500 litara na sat pomoću crpke p₂ kroz predgrejač a u kolonu b i tamo destilovan. Temperatura prethodnog zagrevanja na izlazu iz predgrejača iznosila je 73° C, temperatura u uljanom kupatilu 96° C a u parnom prostoru iznad posrednog grejačkog tela iznosila je temperatura 92° C. Karakteristike sirovog benzola, destilata i ostatka na dnu kotla bile su sledeće:

	Sirovi proizvod	destilat	ostatak
Spec. tež. pri 15°C	0,878	0,878	0,904
Početak ključanja °C	80	80	100
Analiza ključanja do 100° C	88 vol. %	88 vol. %	
„ 106° „		90 „	
„ 108° „	90 „		
„ 120° „			25 vol. %
„ 145° „		95 „	45 „
„ 148° „	95 „		
„ 160° „			76 „
„ 180° „			87 „
„ 200° „			92 „
Sadržina agres. sumpora. mg/100 cm ³	20	0	250
Talog obrazivača smole mg/100 cm ³	50	1,6	800

Iz ovih karakteristika vidi se potpuno odvajanje škodljivih sastojaka sa ostatkom koji se pri destilaciji prema ovom pronalasku sakuplja u rezervoaru k za ostatak.

Primer 2. Sintetičan krak-benzin potiskuje se, u kontinualnom toku rada u količini od 1200 litara na sat pomoću neke crpke a pod pritiskom iznad onog, koji uslovljava otpor cevnom vodu, u predgrejač a

u kom se zagreva npr. na prosečno 125° C. Zatim se benzin oslobođen pritiska dovodi u sud n koji je ispunjen zemljom za beljenje natopljenom krezolom, a koji je sud održavan na temperaturi oko 120° C.

Pare prolaze kroz filter sa zemljom za beljenje odozgo na niže pa se uvode u narendu destilacionu kolonu b čiji je donji deo prema ovom pronalasku snabdeven uređajem za zagrevanje tečnog ostatka sa

malim padom temperature. Kondenzat sa visokom tačkom ključanja, koji se je već obrazovao u filtru odlazi takode u destilacionu kolonu. Temperatura u parnom delu kolone iznad grejačkog tela iznosila je oko 130° C, dok je zagrevno uljano kupatilo održavano otprilike na 135 do 140° C. Karakteristike sirovog krak-benzina, destilata i ostatka odvedenog sa donjeg dela kolone bile su sledeće:

	Sirov krak-benzin	prečišćen destilat	ostatak u koloni
Gustina pri 15°C	0,708	0 707	0,770
Anallza ključanja po Engleru			
Početak °C	37° C	41°	104°
do 50°C	6 vol. %		
„ 100°C	52 „	51 vol. %	
„ 150°C	84 „	83 „	7,5 vol. %
„ 200°C			80 „
96 vol. % pri	174° C	173° C	314° C
Oznaka	106	106	
Talog oduvanja mg/100 c ³	22	1,2	14000

Dobit prečišćenog benzina iznosila je 98,5% od sirovog benzina.

Preimućstvo naspram uobičajenim postupcima sastoji se u ispadanju inače potrebnih sredstava za ispiranje kao koncentrisane i razredene sumporne kiseline, zatim u velikoj dobiti korisnih benzolnih i benzinskih ugljovodonika, u jednostavnosti tehničkog uređaja, u malim gubitcima od ispiranja i u lakom rukovanju postupka.

Patentni zahtevi.

1. Postupak za uklanjanje smole, obraivača smole i eventualno agresivnog sumpora iz aromatičnih ili alifatičnih ugljovodonika, koji se naročito upotrebljavaju kao pogonske materije za motore, naznačen time, što se ti ugljovodonici kontinualno pod malo višim pritiskom prethodno zagrevaju, pa se pri uvođenju u destilacionu kolonu oslobađaju pritiska (ekspanduju) pri čemu se destilaciona kolona dole dovodi na srednju destilacionu temperaturu proizvoda pomoću iznutra zagrevanog uljanog kupatila, peska ili drugog kupatila ili mase od nekog sredstva, koje raspodeljuje toplotu pa se ugljovodonici koji su pri tome još tečni, dovode do isparenja dok ne ostane ostatak sakupljenih smola i/ili agresivnog sumpora.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se visina pritiska ugljovodonika održava odgovarajući otporu cevnog voda.

3. Postupak prema zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se tim ugljovodonicima pre ili za vreme tretiranja u destilacionoj koloni dodaje u maloj količini otprilike manje od 1 težinskog procenta krezola ili njegovih homologa.

4. Postupak prema zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se ugljovodonici posle dodavanja krezola ili njegovih homologa sprovode kroz zemlju za beljenje ili neko sredstvo sa ekvivalentnim dejstvom.

5. Postupak prema zahtevu 1 do 4, naznačen time, što se zemlja za beljenje, ili njoj ekvivaletna sredstva, postavlja u koloni iznad ulaznog mesta za ugljovodonike odn. mešavinu ugljovodonika i krezola ili njegovih homologa.

6. Postupak prema zahtevu 1 do 5, naznačen time, što se ovi ugljovodonici kontinualno ispred ili iza destilacione kolone sprovode u obliku pare kroz krezolom ili njegovim homologama natopljenju (natopljeni) zemlju za beljenje, infuzornu zemlju, plovuac, drveni ugalj, koks, silika-gel, brašno silicium dioksida, aktivni ugalj i ekvivalentne materije i to pre ili za vreme destilacije u destilacionoj koloni.

Fig. 1.

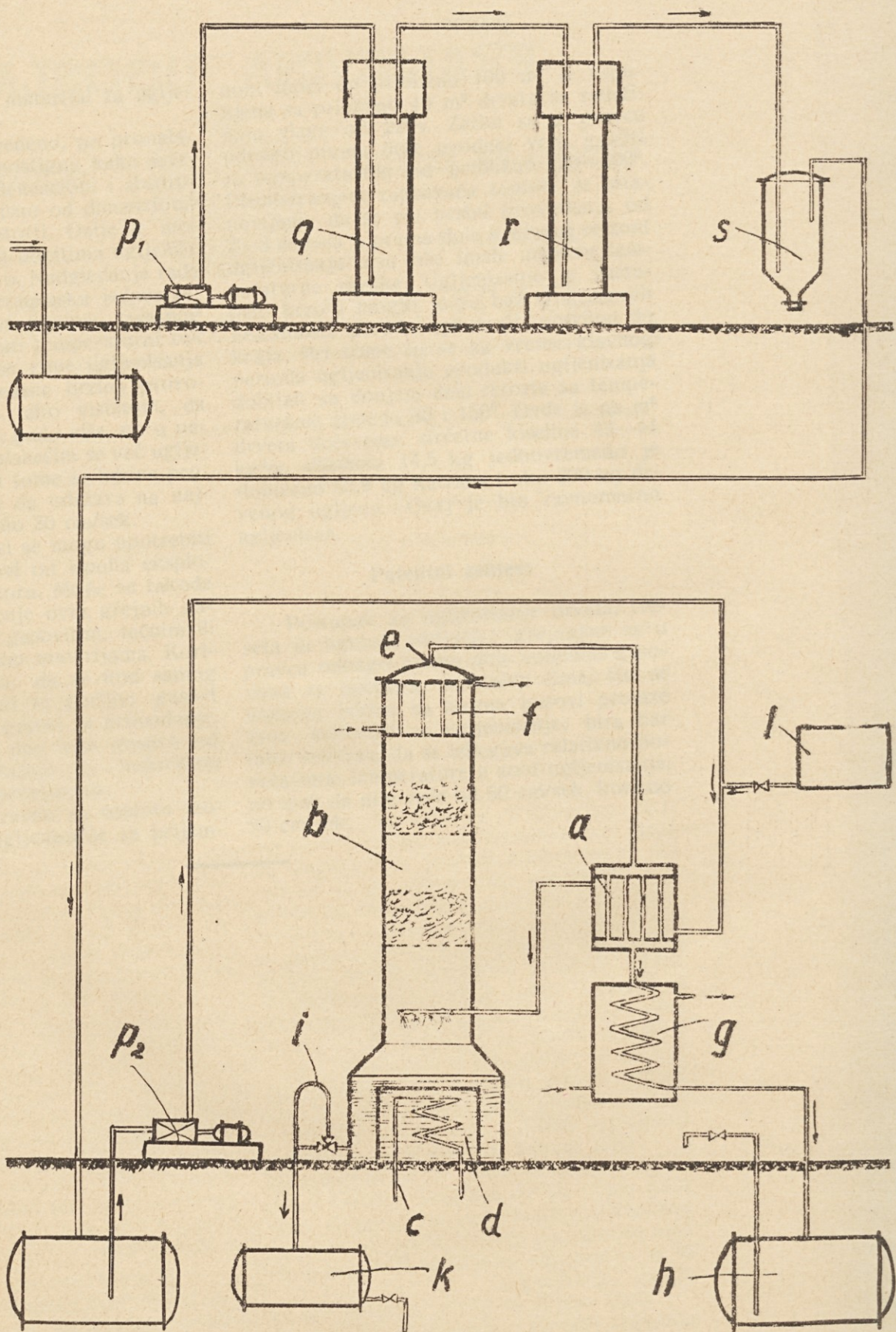


Fig. 2.

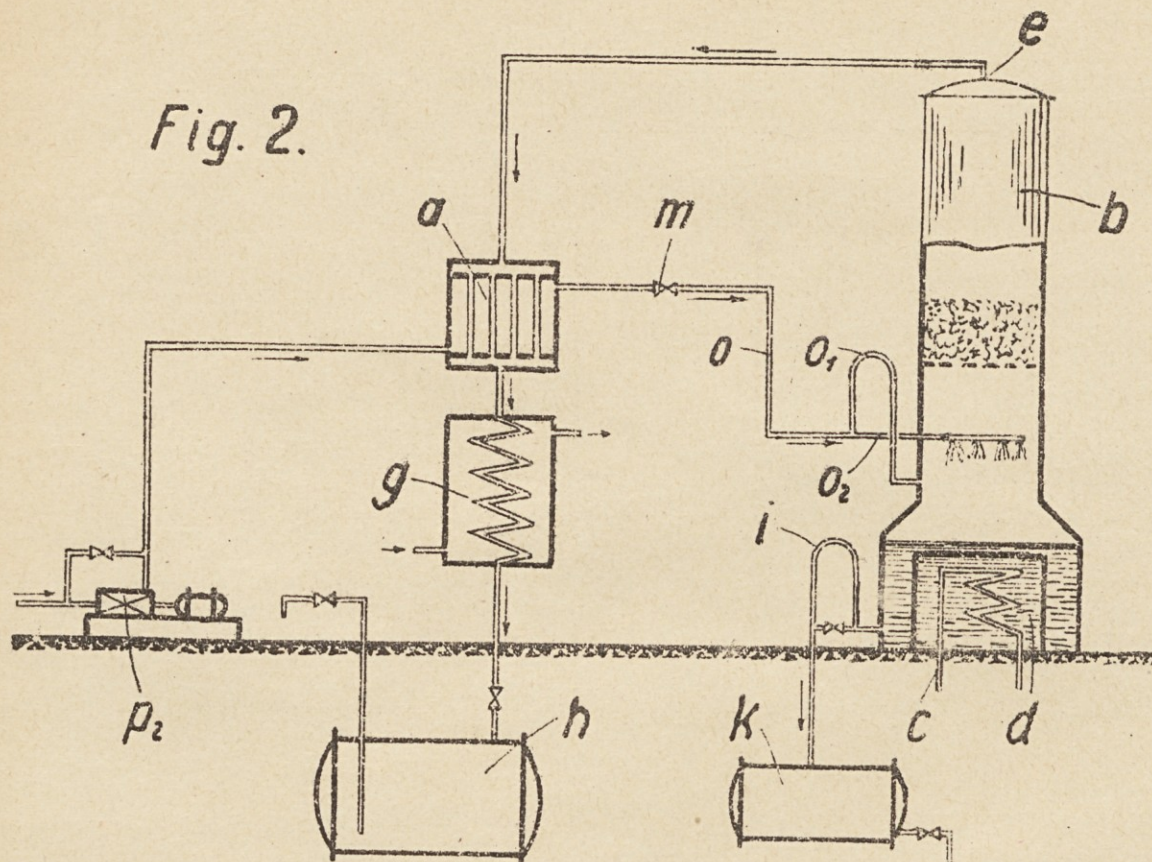


Fig. 3.

