

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 10 (5)

Izdan 1 jula 1933.

PATENTNI SPIS BR. 10110

Physical Chemistry Research Company, Wilmington, U. S. A.

Usavršenja pri destilaciji čvrstih i tečnih goriva.

Prijava od 10 decembra 1931.

Važi od 1 jula 1932.

Pronalazak se odnosi na destilaciju čvrstih i tečnih goriva kao kamenih ugljeva, lignita, treseta itd. prirodnih ugljovodoni-ka kao šista, bituminskih škriljaca, petroleuma itd. kao i njihovih derivata, naftola, krezola, fenola itd.

Pronalazak ima za cilj, naročito, da se pomenute materije iskoriste bolje nego do sada, da se iz njih uklone elementi, koji ponekad smetaju, kao krezoli, naftoli, sumporni derivati itd. i da se, uopšte po-
boljša i po kakvoći i po količini njihov pri-
nos destilacije.

Pronalazak se u glavnom sastoji u tome, što se pomenute supstance podvrgnu destilaciji u prisustvu supstanci kao što su masne kiseline, naročito u obliku alkalnih i zemno-alkalnih soli a tako isto u prisustvu smeša, koje mogu da dadu pomenute kiseline i soli. Osobina ovih supstancija je da pod podešenim uslovima temperature pritiska i trajanja, direktno daju, uzajamnom reakcijom i u prisustvu katalizatora ili bez njih, molekulske ostatke, koji sadrže ugljovodonične grupe (CHn). Ove grupe mogu da supstituišu fenolne grupe pomenutih materija dajući tako lakše ugljovodnike i dopuštajući na taj način kondenzaciju više aromatičnih molekula sa eventualnim i istovremenim iščezavanjem fenolnih funkcija.

Pored ovoga on se sastoji i u tome, naročito u slučaju kad se pomenute materije destiluju u prisustvu katalizatora, što su ovi katalizatori metalni oksidi, na pr. ok-

sid gvožđa pomešani, ako je potrebno s česticama odgovarajućih metala.

I, treće u tome, naročito u slučaju kad tretirane materije sadrže relativno visoke količine sumpora, što se destilacija vrši u baznoj sredini, dodajući materijama, koje učestvuju u reakciji baze, bazne soli ili soli s baznom reakcijom, a naročito alkalne soli, na primer natriumkarbonat, ili zemno-alkalne soli.

Pronalazak će se tako razumeti pomoću opisa koji sleduje, navedenog naročito primera radi.

Prema pronalasku — a naročito prema načinu njegove primene kao i načinu njegove realizacije, kojemu čini se treba dati preimućstvo, a prema kome se čvrsta ili tečna goriva destiluju, da bi se pretvorila u supstance veće vrednosti s obzirom na njihov sastav i mogućnosti njihove primene, — postupak se kao što sleduje ili na sličan način.

Uopšte goriva se destiluju u prisustvu supstanci, koje, direktno ili međusobnom reakcijom, u prisustvu katalizatora ili bez njih, mogu da dadu ugljovodonične grupe (CHn) koje mogu da zastupe fenolne grupe tretiranih materija. Po sebi es razume da se postupak tako isto može primeniti, ako ugljovodonične grupe čine deo molekulskih ostataka, koji sadrže druge hemiske funkcije.

Među ovim supstancama navodimo masne kiseline zasićene ili nezasićene, kao sirćetnu, maslenu, oleinsku, stearinsku i druge i još kiseline naftenskog reda. Po-

red toga, alkalne soli (naročito natriumove) zemno-alkalne soli (naročito kalciumove) kao i smeše, koje dvogubom izmenom modu dati pomenute kiseline ili pomenute soli.

Destilacija se može korisno vršiti u prisustvu katalizatora ili aktivatora i konstatovano je da su reakcije naročito uspešne upotrebljavajući, shodno ovom pronalasku, metalne okside, na primer oksid gvožđa ili nekog metala iz grupe gvožđa, s kojim oksidima se mogu, ako je potrebno, pomešati čestice odgovarajućeg metala. Tako isto mogu se upotrebiti same metalne čestice, na primer gvozdeni opiljci. Upotreba metalnog oksida ili samog metala iziskuje uopšte višak te supstance; usvojena količina utiče jedino, kod destilovanih proizvoda, na procenat različnih proizvoda, koji se dobijaju. Podesan kontakt materija za destilaciju i katalizatore dobija se mrvljenjem ili pretvaranjem u prah proizvoda, koje treba pomešati.

Kad su u pitanju materije, koje sadrže normanle razmere sumpora i kada se, za dobijanje ugljovodoničnih grupa, upotrebi alkalna ili zemno-alkalna so neke masne kiseline, na primer vodenj rastvor kalcium-acetata, onda se dobijaju, usled razlaganja ovog proizvoda pod uticajem toplote, potrebne ugljovodonične grupe, a ostaje kalcium-karbonat.

Nemoguće je formulama utvrditi reakcije, koje se dešavaju u toku destilacije, jer se tela obrazuju i odmah raspadaju. Ipak se može uzeti, da su glavne reakcije, koje se vrše, sledeće:

Organski ostaci acetata i, eventualno, ketona i cetona, daju ugljovodonične grupe, koje se vezuju s parama što nastaju, povećavajući iznos u takim proizvodima.

Pokušalo se, da se da računa o onome, što se tiče izmene ugljovodoničnih grupa varirajući količine reaktiva. Konstatovano je, prirastajem tečnosti, koja se kondenzuje oko 140°C , povećavanje količine ksilola u kondenzatu a u isto vreme vrlo znatno smanjivanje delova, koji prelaze u blizini tačke ključanja krezola. Šta više gradeći neku vrstu sintetičnog lignita sa koksom od lignita natopljenim hemiski čistim para-krezolom, s kalcium-acetatom i gvoždem, dobijaju se pri destilaciji a pomešani s natrag dobivenim čistim para-krezolom, laki benzołovi ugljovodoni, koji počinju da destiluju na 139°C , u blizini temperature ključanja para-ksilola, koji je metilacioni proizvod krezola, i teški ostatak proizvoda koji destiluju iznad 300°C . Čini se da ovo ukazuje, s jedne strane, na metilaciju krezola, a s druge strane na molekulsku kondenzaciju u još kondenzovanije proiz-

vode usled učešća ugljovodoničnih grupa kalcium-acetata. Metoda se može generalisati na druge soli a ne samo na acetat, na primer na butirate, a reakcije su istoga tipa i mogu se uporediti s predhodnim.

Kalcium-karbonat, dobiven razlaganjem kalcium-acetata vezuje sumpor i može se uzeti da tako proizvedeni kalcium-sulfid koji se destiluje s uljima, čini delimično proizvode raspadanja među kojima H_2S , koji odlazi s gasovima tako, da se može lako eliminovati poznatim sredstvima. Što se tiče sumpora, koji ostaje sjedinjen u uljima što destiluju, on se tu nalazi najvećma u obliku, u kome se osobito lako može udaljiti kiselim ili alkalnim ispiranjima.

Izvesna goriva, a naročito neki sirovi petroleumj sadrže tolike količine sumpora, da se njihovo čišćenje prostom destilacijom nije moglo do sada realizovati. Prema ovom pronalasku, destilujući smešu ovih goriva s nekom alkalnom ili zemno-alkalnom soli (kalcium-acetatom) uspelo se je, kao što je gore objašnjeno, da se poboljšaju ne samo dobiveni sporedni proizvodi, već da se oni tako isto oslobode od sumpora, koji je potpuno ili delimično zadržan u mineralnom obliku. Po sebi je jasno, da količine kalcium acetata ili slične soli variraju u funkciji količine prisutnog sumpora. Takođe s ekonomskih ili drugih razloga, mogu se upotrebiti, shodno ovom pronalasku, pored navedenih soli, druga sredstva, da bi se u ostatku, koji nije preddestiovan zadržao bar jedan deo sumpora. Ovo se može postići radeći u alkalnoj sredini, koja se dobija dodajući smeši materija podrnutih destilaciji 2 do 5% negašenog kreča, alkalnih soli (natrium-karbonat), zemno-alkalnih soli, baznih soli ili soli s baznom reakcijom ili čak baza. Kako se destilacija goriva često vrši uvođenjem vodene pare, može se uzeti, kad je na primer upotrebljen natrium karbonat, da se natrium-sulfid teže razlaže vodenom parom od kalcium-sulfida, te se na taj način zadržavaju znatne količine sumpora.

Kada se postupak primeni na tečna goriva ili masne materije te vrste, korisno je, kada je temperatura destilacije ili raspadanja niska, na primer ispod 250°C , s njima opet obrazovati črstu ili pastastu ugljeničnu materiju, dodajući joj čvrstu i što porozniju ugljeničnu supstancu kao koks ma kakva porekla, ugljen, lignit, tresete ili čak inertne porozne čestice kao infuzorisku zemlju, glinu itd. Sa materijama, koje učestvuju u reakciji i, ako je potrebno, sa katalizatorima, pomeša se gore pomenuta čvrsta supstanca na primer u razmeri 1 do 3 puta većoj od težine rečenih materija.

Navodimo niže nekoliko primera o ka-

rakterističnim primenama ovog pronalaska, o načinu, na koji se ovaj upotrebljava u ovim naročitim slučajevima.

Primer 1.

100 kg lignita, koji sadrži sumpora 8%, stuče se. S tim se brižljivo pomeša oko 3 kg običnog kalcium-acetata rastvorenog u minimumu vode, koja je potrebna za osiguranje potpunog natapanja. U tako dobivenu smešu unese se pored ostalog oko 2 kg gvozdених opiljaka. Destilacija se vrši u retorti na pritisku, bliskom atmosferskom pritisku prvenstveno pod neznatno manjim pritiskom od atmosferskog, koji se s njim izjednačuje ili ga čak prevazilazi, kad laki proizvodi suviše brzo destiluju. Retorta se veže s aparatom za kondenzaciju oslobođenih para; taj aparat je sličan aparatima, koji se obično upotrebljavaju u industriji gasa za osvetljenje ili industriji destilacije kamenog uglja. Ovaj aparat se snabde sredstvima za čišćenje gasova ili para, koji kroza nj prolaze. Ta sredstva se sastoje na primer, od apsorpcione mase, koja sadrži proizvod nazvan »Laming-ova smesa« redovno upotrebljena u gasnoj industriji. Smeša za destilaciju unese se u retortu. Retorta se zagreva i kad, u toku destilacije, temperatura mase počne da se penje, na primer kad dostigne 100° C, uvodi se vodena para pod slabim pritiskom (iz reda od 30 gr na cm²) onako, kao što se obično radi kod destilacija s vodenom parom. Zatim se zagreva sve dok bude prolazilo isparljivih proizvoda, tj. do nastalog usijanja (oko 600—700° C); ostatak se sastoji od lignitnog koksa. Ako se za vreme zagrevanja, obuhvati proizvod koji potiče od kondenzacije oslobođenih para, konstatuje se, da se ovaj proizvod sastoji od jednog ulja, koje ne pokazuje sumporni miris i iz koga se može ekstrahovati znatan procenat lakih proizvoda (sličnih benzinu za automobile) ejdan destilat za gorenje i jedno parafinsko rezidualno ulje, koje tako isto nema sumporni miris. Proizvodi sadrže samo tragove krezola i naftola.

Primer 2. Jedan treset osuši se do 30% vode pošto se dodadu reaktivi u tolikoj količini da, jednom osušen do 30% vode, on sadrži 3% kalcium-acetata, 2% gvožđa i 2% natrium karbonata. On je tretiran na način sličan načinu, koji je dat za primer 1. Destilacijom se dobija prinos od 13,6% ulja u odnosu na težinu osušenog treseta, što je bar dvostruka količina od običnog prinosa. U jednom osobitom slučaju, dobiveni proizvod, znatno poboljšan, ne sadrži više od 5% krezola u frakciji, koja destiluje pre 300° C.

Primer 3. Petroleumu s Iraka, koji sadrži 1.08% sumpora, dodato je oko 1.5 puta

od njegove težine koksa od lignita i on je dao, pri destilaciji, 86,5% sirovog ulja kad je koksu primešano 2% kalcium-acetata, 2% gvožđa i 2% natrium-karbonata, računato u odnosu na težinu sirovog ulja. Celokupna masa destilovanog petroleuma, kao što je označeno za primer 1, ne sadrži više od 0,45% sumpora. Proizvodi, koji pređu pre 300° C sadrže samo tragove sumpora, a isto frakcija direktno dobivena iz sirovog petroleuma, bez reaktiva, sadrži ga 0,13%, 15% od proizvoda destiluje pre 300° C tj. za 7% više nego pri direktnoj destilaciji bez dodatka koksa i reaktiva, a njihov iznos u sumporu je ravan nuli. Destilacija se završava na 400° pod normalnim pritiskom. Količina ulja korisno je modifikovana tako, da tretiranje petroleuma povećava procenat lakih proizvoda.

Primer 4. Kad se čini korisno sačuvati nedirnute ulja za podmazivanje ili asfaltne delove petroleuma ili drugih ugljovodonika onda se tretiraju samo napakši delovi. U ovom slučaju zagrevanje se vrši u prisustvu istih reaktiva pod pritiskom koji, prema tretiranom ulju može da dostigne vrednost blisku ili jednaku desetini kilograma; glavni cilj je povišiti tačku ključanja do temperature reakcije, koja se kreće od 250—400° C.

U stalom kad se radi pod pritiskom, nije potrebno uzimati u obzir upotrebu dodatog uglja tečnom gorivu.

Vidi se da postupci, koji su opisani, predstavljaju nad postupcima, koji već postoje velika preimućstva, jer dopuštaju, između ostalog, da se dobije, polazeći od čvrstog ili tečnog goriva, veća količina tečnih proizvoda destilacije i da se znatno smanje, često čak pretvarajući ih potpuno, krezoli ili naftoli poglavito u korist lakih proizvoda. U slučaju kada su postupci primenjeni na materije one vrste, koja sadrži mnogo sumpora, ovi postupci omogućavaju da se sumpor potpuno ili delimično eliminiše i u svakom slučaju, da se stavi u oblik u kome se mnogo lakše ekstrahuje, a često u oblik bez mirisa.

Kao što je jasno po sebi i kao što izlazi iz onog, što je već prethodilo, pronalazak se nikako ne ograničava na način njegove primene ni na načine njegove realizacije koji su specijalno označeni, naprotiv on obuhvata sve variante.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za destilaciju čvrstih i tečnih goriva, naznačen time, što se destilacija ovih materija za tretiranje, vrši u prisustvu supstanci, kao što su masne kiseline, naročito u obliku njihovih alkalnih i zemnoalkalnih soli ili smeša, koje mogu

dati ove kiseline, i ove soli, budući da ove supstance pod podesnim uslovima temperature, pritiska i trajanja, mogu direktno dati, uzajamnom reakcijom i u prisustvu katalizatora ili bez njih, molekulske ostatke, koji sadrže ugljovodonične grupe (CHn) podobne da supstituišu fenolne grupe pomenutih materija.

2. Postupak za destilaciju prema zahtevu 1, a odnosi se naročito na slučaj kad se destilacija vrši u prisustvu katalizatora, naznačen time, što se ovi katalizatori sastoje od metalnih oksida, na primer oksid gvožđa, pomešanih, ako je potrebno, sa česticama, odgovarajućih metala, a ovi se katalizatori upotrebljavaju na primer u težinskim razmacima od oko 2%.

3. Postupak za destilaciju prema zahtevu 1, naročito kad se odnosi na slučaj kada materije za tretiranje sadrže relativno visoke količine sumpora, naznačen time, što se destilacija vrši u baznoj sredini dodajući materijama, koje učestvuju u reakciji, baze, bazne soli ili soli s baznom reakcijom, a naročito alkalne soli, na primer natrium-karbonat, ili zemno-alkalne soli.

4. Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što se destilacija vrši upotrebljavaju-

ći kao materije za udaljšavanje sumpora natrium-karbonat na primer u težinskim srazmerama otprilike od 2%.

5. Postupak za destilaciju prema zahtevu 1, koji se naročito primenjuje na tečna goriva ili na masne materije iste vrste, naznačen time, što se ponova ohrađuje, pomoću ovih proizvoda, čvrsta ugljenična materija, dodajući joj neku čvrstu i što porozniju ugljeničnu supstancu kao koks, ugljen, lignit itd. ili inertnu poroznu supstancu kao infuzorisku zemlju, glinu itd.

6. Postupak za destilaciju prema zahtevu 1, naznačen time, što se ta destilacija viši na pritisku, koji je blizak atmosferskom, a poglavito pod neznatno nižim pritiskom od atmosferskog.

7. Postupak za destilaciju prema zahtevu 1, koji se naročito primenjuje u slučaju kada se žele sačuvati nedirnutim ulja za mazivo i asfaltni delovi petrolema, naznačen time, što se destilacija vrši na pritisku, koji može dostići, prema prirodi tretiranog ulja, vrednost blisku ili jednaku desetini kilograma, a glavni je cilj da se ponova poviši tačka ključanja do temperature reakcije, koja se temperatura prostire od 250° C do 400° C.