

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 JUNA 1940

PATENTNI SPIS BR. 15719

Dr. Rostin H., Berlin, Nemačka.

Postupak za oplemenjivanje ugljovodonika.

Prijava od 13 avgusta 1938.

Važi od 1 avgusta 1939.

Predmet ovog pronalaska jeste postupak za oplemenjivanje ugljovodonika, kako se oni dobijaju kao destilati, produkti krakovanja i t. sl. Ovome je oplemenjivanju cilj naročito kod ulja, koja se upotrebljuju za eksplozione motore, da se poboljša ispitivanje u pogledu na smolu odnosno u pogledu na obrazovače smole, da se unište tela koja obrazuju boju kao i tela, koja uljima daju rdav miris, kao i da se organski vezani sumpor kod ulja svede na najmanju moguću meru.

Već je predlagano, da se takvi ugljovodonici oplemene na taj način, što se ovi sa sumporovodonikom vode preko kakvog sredstva koje vezuje sumpor, kao preko minerala, koji sadrže bakar ili gvožđe, pri čemu je vodonik sumporvodonika trebalo da u stanju stvaranja utiče na ugljovodonike. Takođe je predlagano da se radi sa materijama, koje sadrže gvožđe bez dodatka sumporovodonika ali u prisustvu kakvog gasa, koji sadrži vodonik, pri čemu je ruda koja sadrži gvožđe trebalo da dejstvuje kao katalizator. Ovi se postupci nisu mogli uvesti u praksu, jer je bakar ili upotrebljena ruda veoma brzo bila potpuno sumporisana i gubila svoju aktivnost.

Naprotiv je nađeno da se, ako se preko oolitne rude poznate pod imenom mineta, vodi u prisustvu vodene pare kakva mešavina redukujućih gasova, kao vodonika ili ugljenoksida, zajedno sa ugljovodonici, koji treba da se prečiste, postupak može praktično izvoditi u trajnom pogonu, pri čemu celishodno radi uvođenja reakcije mineta treba da je prethodno tretira-

na redukujućim gasovima i pri povećanoj temperaturi.

Jednovremeno prisustvo vodene pare i redukujućih gasova omogućuje to, da se kataliti održe trajno aktivnim i da se postupak izvede u kontinualnom postupku. Može se ne ulaziti u to, da li se u mineti koja treba da se redukuje nalazi gvožđe u naročitom fizičkom obliku sa sklonošću za lakšu reakciju, ili, što je takode moguće, da skoro redovna sadržina vanadijuma i tantala na proizvoljan način doprinosi ovom dejstvu. U svakom je slučaju iscrpnim ogledima utvrđeno, da pod imenom mineta poznata oolitna ruda predstavlja naročito dejstvjući katalizatorski kompleks. Mineta je po sebi već predlagana kao katalizator za čišćenje ugljovodonika, pri prisustvu redukujućih gasova. Pri tome je u pitanju čisto hidrogenisanje, kod kojeg se sumpor, koji se sadrži u ugljovodoniku, vezuje sa minetom u sulfid gvožđa i time reakciju dovodi do zastoja, jer je mineta postala neaktivna usled svoga sulfidisanja.

Odlučujuća odlika ovog postupka sastoji se u tome, što se tretiranje ugljovodonika ne vrši samo u prisustvu redukujućeg gasa, nego i tretiranjem kakvim podnesnim redukujućim gasom pomoću vodene pare. Pri ispravnom izboru odnosa između redukujućeg gasa, vodonika i vodene pare sprečava se, da se sumpor nataloži na minetu i da ostane u ovoj vezi, i postiže se, da on kao sumporovodonik izlazi iz reakcije a s druge strane mineta ostaje trajno sveža za dejstvo.

Odnos između redukujućeg gasa i vo-

dene pare i ulja u mešavini, koja se vodi preko minete, mora biti tako podešen, da se u odnosu na oksidaciju i redukovanje uspostavi izvesno ravnotežno stanje, da cela mineta ne ostane stalno samo oksidna ili samo redukovana. Količina vodene pare se najbolje određuje time, što se zajedno vodeni gas zasićuje pri 65—95°. Količina tako zasićenog gasa iznosi 80—200 litara na svaki kilogram ulja, ali se uostalom upravlja prema sadržini sumpora kod ulja.

Uopšte je celishodno, da se radi pri malo višoj temperaturi, no što se to vrši kod poznatih postupaka, naročito je ovo potrebno, ako su u pitanju početni produkti koji sadrže sumpora. Celishodno se radne temperature nalaze pri 300—450°. Pri nižim temperaturama vodena para ne deluje dovoljno energično za otklanjanje sumpora.

Po destilisanju kondenzatora dobija se prema opisanom postupku proizvod, koji ima malu sadržinu smole i malu sadržinu sumpora, miriše čisto, i providan je kao voda u niansama do prelaza u žućkastu boju.

Ovaj postupak nije bio izvođen samo u laboratorijumu, nego i u velikotehničkim razmerama, i pri tome se pokazalo, da se na opisani način može raditi dugo vreme, a da ne nastupi popuštanje aktivne mase. Ugljovodonici, koji dospevaju do tretiranja kao i u njima sadržani organski vezani sumpor ni na koji način ne utiču štetno na način dejstva oolitičke rude. Naprotiv se u uljima koja se tretiraju, višestruko sadrže i veoma teški sastojci, čak i katran i to su naročito ova tela, koja zagađuju dejstvujuću masu i koja je mogu učiniti neaktivnom. Može takođe kod mnogih materija nastupiti izvesno malo raspadanje, što može dovesti do taloženja ugljenika. Stoga je pojmljivo da se dejstvujuća ruda mora sa vremena na vreme oslobađati od nečistoće.

U izvesnom određenom slučaju izgleda preporučljivo, da se ruda po osmomesječnom pogonu regeneriše. S obzirom na karakter nečistoća, regenerisanje je moguće samo pomoću kakvog oksidisanja odnosno sagorevanja. Ali ako se oksidisanje preduzima pomoću uduvavanja vazduha, tada ne mogu nastati tako visoke temperature, da ruda može sinterovati. U ovom se slučaju mogu u masi obrazovati delom zapušavanja, delom kanali, tako, da se rad ne može više uspešno nastavljati. Dalja nezgoda jednog takvog oksidisanja je ta, da postaje potreban duži prekid pogona, jer naime moraju prvo ulja, koja se nalaze u rudi, biti izgonjena kakvim inertnim gasom, pre no što vazduh sme biti zatvoren u reakci-

oni stub. Kod tretiranja vazduhom mora se lagano postupati, jer bi inače visoke temperature, koja sigurno nastaju proizvele spečeno slepljivanje mase, i dalje se mora po tome temperatura opet pomoću kakvog inertnog gasa ponovo dovesti na normalno stanje.

Ogledi su pokazali, da jedno takvo prekidanje pogona može trajati do 14 dana, što naravno predstavlja veliku nezgodu. Ova se nezgoda potpuno izbegava, ako se vodi računa o tome, da se dejstvujuća masa u proizvoljnim vremenskim razmacima može uvek prema potrebi zamenjivati bez prekida pogona. Mora se takođe imati mogućnost, da se uklanjaju odnosno zamenjuju veće ili manje količine rude. Ovaj se cilj postiže time, što se kako na donjem tako i na gornjem kraju reakcionog suda ili stuba postavljaju ustave, t. j. da n. pr. dole usled otvaranja kakvog zatvarača ispada izvesna određena količina mase, posle čega se pomenuti zatvarač ponovo povlači prema napred. Na gornjem kraju stuba se postavlja sud za zalihu sa zatvaračima gore i dole, tako, da se ovaj može prazniti u reakcioni stub.

Ali pošto masa u gornjem sudu sadrži vazduha i ovaj naravno ne sme dospeti u reakcioni stub, to se mora starati o tome, da se iz gore već nalazeće se pripremane mase, dok je god ova još hladna, vazduh izgoni parom ili kojim od reakcionih gasova. Iz reakcionog suda uklonjena masa može biti sagorena u slobodi i biti usuta u gornji sud radi ponovne upotrebe.

Napred opisana mera obrazuje jednu jedinstvenu celinu sa postupkom, jer zadržuje apsolutnu kontinualnost ovoga i svako obustavljanje pogona čini izlišnim.

Ako se n. pr. po ovom postupku tretira lako ulje iz kamenog uglja sa sadržinom sumpora od 0,7% i sadržinom obrazovača smole od 50 mg/100 cm³, tada produktat po tretiranju ima sadržinu sumpora od približno 0,2% i sadržinom obrazovača smole od 2—3 mg. Po dužem trajanju rada može se desiti, da se javlja povećanje sadržine obrazovača smole, što je jedan znak, da oolitička ruda počinje da biva zagađena. Tek mogućnošću za punjenje stuba u obrocima uspeva se, da se dobije trajno ravnomerno sastavljeni gotov produktat, jer je moguće, da se bez prekida pogona, kontrolom produkta u svako doba održava ravnomeran sastav aktivne mase.

Kao što iz gornjeg opisa izlazi, organski vezani sumpor u ugljovodonicima se najvećim delom pretvara u sumporovodnik, od kojeg se jedan deo rastvara i u ulju. U gotovom produktu pak ne sme ostati nikakav sumporovodnik i stoga se

mora starati za njegovo bez ostatka uklanjanje.

Ispiranje gotovog produkta lužinom u ovom cilju je prilično skupo; naprotiv sumporovodonik se može iz tečnog materijala lako ukloniti, ako se ovaj filtrira kakvim materijalom koji vezuje sumpor. Pri tome postoji pretpostavka, da ulje ne sadrži vode, jer se inače svaki filter veoma brzo zapušava i jer se voda ne sme sadržati u kakvoj dobroj materiji za pogon motora.

Nadeno je, da je oolitička ruda mineta u finoj usitnjenosti veoma podesna za pomenuti cilj. K tome dolazi još i to, da pri usitnjavanju minete za ciljeve punjenja reakcionog suda postaje tako sitnozrni otpadak, da se ne može upotrebiti u reakcionom sudu. Kroz ovaj materijal se sad vodi tretirano lako ulje i time se sumporovodonik bez ostatka uklanja. Da pak eventualna sadržina vode u ulju ne bi zagadila filter, kondenzat se iz reakcionog suda najpre suši u dodiru sa kalcium hloridom ili kuhinjskom soli i po tome se tek vodi kroz prah iz minete.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za kontinualno rafinovanje ugljovodonika pomoću minete kao katali-

zatora, koji sadrži gvožđa, naznačen time, što se ugljovodonik koji treba da se prečisti vodi preko katalizatora iz minete pri temperaturama od približno 300—450° uz dodavanje vodene pare i redukujućih gasova, pri čemu se odnos mešanja između vodene pare i redukujućeg gasa, n. pr. vodonika, tako bira, da postojeći sumpor odilazi kao sumporovodonik bez trajno ostajućeg postajanja sulfida gvožđa

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se redukujući gas, koji je zasićen vodenom parom upotrebljuje pri temperaturama od 65—95° C.

3. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se dejstvujuća supstanca, oolitična ruda mineta, uklanja iz reakcionog suda i dopunjuje u obrocima pomoću podesnih uredaja, pri čemu se iz dodavanog materijala prethodno uklanja u njemu sadržani vazduh.

4. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se tretirani kondenzat po oslobađanju od vlage filtrira pomoću kakvog materijala koji sadrži gvožđa, i koji prima sumpor, naročito pomoću oolitične rude minete.

Za spravljanje perihloretilena iz acetilena može se postupati n. pr. na taj način, što se sa jedne strane pomoću 300 zapreminskih delova hlora sa 800 zapreminskih delova azota i s druge strane 100 zapreminskih delova acetilena sa 800 zapreminskih delova azota, te se iz ovih mešavina pomoću sprovođenja kroz sloj od finoiznastog peska, na po sebi poznat način izrađuje reakciona mešavina, koja se zatim vodi pri temperaturi od približno 250 do 300° kroz sloj od aktivnog ugljena.

Pri hladjenju nastalih para hlorigljovodonika dobija se zatim kao drovi produkt neki kondenzat, koji se sastoji približno od 80% perihloretilena i koji se može frakcionisanjem odvojiti od nusprodukata, kao dihioretilena, trihioretilena i heptahloretilena.

Pod istim uslovima rada dobija se skoro potpuno čist, suv heksahloretan, bez primesa heksahlorbenzola ako se mešavine mešaju na odnos od n. pr. 650 zapreminskih delova hlora i 800 zapreminskih delova azota prema 150 zapreminskih delova acetilena i 800 zapreminskih delova azota, ili na odnos od 450 zapreminskih delova hlora i 1300 zapreminskih delova azota prema 150 zapreminskih delova acetilena i 300 zapreminskih delova azota. Po ispiranju hlorigljovodonika, nastalog usled reakcije, može se sloj, koji još sadrži hlor ponovo primeniti za razređivanje reakcionih gasova.

U smislu prethodnog načina rada vodi do cilja kod primene katalizatora sposobnih za adsorpciju sa velikim površinama, kao životinjskog ugljena ili aktivnog ugljena, ako se u cilju ubrzanja suviše jako eksotermnog reakcionog toka, pretvaranje acetilena svodi sa hlorom u količini, teoretski potrebnoj za potpuno hlorigenje, razređivanom pomoću inertnog gasa n. pr. azota, pri čemu odnosi i zapreminskog dela reakcionog gasa odgovara približno 2 do 4 zapreminskih dela inertnog gasa. Za hlorigenje acetilena poznato je već razređivanje reakcionog gasa sa sumporovodonikom, ali samo za slučaj spravljanja

