

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (1)

IZDAN 1 DECEMBRA 1937.

PATENTNI SPIS BR. 13697

Universal Oil Products Company, Chicago, U. S. A.

Postupak za preradu ugljovodoničnih ulja.

Prijava od 11 juna 1934.

Važi od 1 jula 1937

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za preradu ugljovodoničnih ulja, naročito ostataka posle »krakiranja« ili razlaganja ugljovodoničnih ulja, a naročito se može primeniti na postupak za hidrogenaciju ulja na visokoj temperaturi.

Cilj je ovom pronalasku da na ekonomski način poveća količinu proizvoda sa niskom tačkom ključanja pri dobijanju od ulja sa višom tačkom ključanja putem toplotnog razlaganja ili krakiranja.

Prema ovom pronalasku, vrlo jako usitnjeni metali i neki bazisni ili alkalični materijal, sposobni da međusobno reaguju bilo sami, bilo u prisustvu vodonikovog oksida, uvode se u one delove sistema za krakiranje, gde se takvo ulje nalazi kao neispareni proizvod takvog postupka, ali je još u vrlo usijanom stanju.

Da bi se ovaj pronalazak lakše razumeo, treba se obratiti na priloženi nacrt sa odgovarajućim oznakama, a koji prikazuje na šematički način jedan sistem, gde zona 1 predstavlja zonu krakiranja, odnosno, zonu za odvajanje para, kao što to može biti kakva reakciona komora ili tome slično.

U jednom specifičnom načinu izvođenja ovog pronalaska u delo, ugljovodonični se preraduju u tečnom stanju, uz naročitu primenu hidrogenacije na neisprarene ostatke posle reakcije i/ili iz komore gde je vršeno krakiranje. Na primer, hidrogenacija se može izvoditi u vezi sa dobro poznatim postupkom, gde se ulje zagreva u neprekidnim zavojnicama i ubacuje se u reakcionu komoru 1, iz koje se izvlače ispareni proizvodi prilikom destilacije i krakiranja, i to kroz cevovod 2, dok se neispa-

reni zaostaci izvlače kroz cevovod 3. Ostatci iz takve reakcione komore mogu se preradivati po postupku prema ovom pronalasku, propuštajući ih kroz neku izolovanu cev ili sud 3, upuštajući jako usitnjene metale kroz cevovod 4 a jako usitnjene alkalije kroz cevovod 5, i vdšeći hidrogenaciju u zoni 6 za hidrogenaciju. U nekim slučajevima poželjno je da se naknadne količine toplote dodaju, da se ostatak iz postupka krakiranja ponova zagreje do potrebne temperature.

U jednom načinu izvođenja, neispareni ostatci izbacuju se iz reakcione komore pod pritiskom, i isparavaju se, pod uticajem toplote koju sami sadrže, u nekom sudu ili komori, koji ke održavaju na niskom pritisku. Pri tome, količina isparenog ulja zavisi od temperature, srednje tačke ključanja ostatka, i pritiska u komori nižeg pritiska. Ovako tretirani ostatak, dok je još u zagrejanom stanju, može se isto tako tretirati, ako se želi, naknadnim količinama toplote u prisustvu jako usitnjenih metala i nekog bazisnog ili alkalnog materijala vrste i prirode opisane u daljem tekstu, pa ako se želi, ovo se tretiranje tada može izvoditi i u prisustvu vodonikovog oksida. Izraz »vodonikov oksid« uzima se da znači vodu u tečnom i padnom stanju.

Neisparena ugljovodonična ulja i bazisni ili alkalni materijal ili supstance, koje daju alkalnu reakciju, izmešaju se sa jako usitnjenim metalima, koji sa njima reaguju na visokim temperaturama, bilo sami ili u prisustvu vodonikovog oksida, a u cilju da se proizvede vodonik. Najradije se alkalični materijal unosi u ulje u obliku vodenog rastvora i/ili suspenzije.

Kao primer za alkalijske, naznačujemo hidrokside, okside i karbonate alkalnih metala kao što su natrijum i kalijum, ubrajaјуći tu i amonijum, i hidrokside i okside zemno-alkalnih metala, kao što su kalcijum, barijum i stroncijum, koji su svi pogodni za upotrebu u ovom postupku. Alkalijske reagiraju sa jako usitnjenim metalom bilo sami između sebe, bilo u prisustvu vodonikovog oksida, i proizvode vodonik na licu mesta. Ovako proizvedeni vodonik mnogo je efektivniji nego obični molekularni vodonik, i često se označava da se nalazi u »nascentom stanju«. Takav vodonik reagira sa hemiski nezasićenim delovima ulja a takode i sa sumporovim jedinjenjima, zasićujući delimično katranaste i nezasićene ili olefinske ugljovodonike, a redukuјуći neke od viših sumpornih jedinjenja na sumpor-vodonik, koji se može vrlo lako ukloniti iz završnog proizvoda.

Kao primer za metale mogu se naznačiti natrijum, kalijum, kalcijum, magnezijum, cink, aluminijum, gvožđe, kalaj i drugi, ubrajaјуći tu i legure i amalgame, najradije one metale, koji stoje iznad vodonika u tablici elektromotorne serije, odnosno, koji su elektropozitivniji od vodonika, i koji oslobađavaju vodonik iz vodonikovog oksida, kao što je para. Oksidi ili metali, koji se ovom reakcijom sa parom stvaraju, imaju nešto malo katalitičnog dejstva i pospešuju hidrogenaciju i desulfurizaciju, a takode potpomažu i krakiranje. Upotreba jako usitnjenih metala ima i to preimущество, da što je sitniji i finiji metal, u koliko se povećava izložena dodirna površina, usled čega se povećava i brzina ili stupanj reakcije.

Pored gore izloženog, može se upotrebiti i molekularni vodonik, koji se dodaje materijalu podložnom reakciji, da bi se ova reakcija potpomogla, ili se za to mogu upotrebiti i gasovi, koji sadrže vodonika, kao što su to gasovi iz sistema za krakiranje, iz peći za koksiranje, vodeni gas, prirodni gas itd.

Za izvođenje ovog postupka može se iskoristiti ma koji bilo zgodan uređaj, koji je inače podesan za krakiranje, ali se najradije upotrebljava sistem za krakiranje, koji se sastoji od zagrevajućih cevi ili jako dugačkih cevi ili cevastih zavojnica u vezi sa nekom reakcionom komorom, deflegmator ili sredstva za frakcioniranje, uz pomoćne uređaje za hlađenje, kondenzaciju, i skupljanje. Pri izvođenju postupka refluks ili kondenzovani destilat iz uređaja za deflagmaciju ili frakcioniranje, najradije se vraćaju natrag u uređaj za zagrevanje radi ponovne konverzije. Pomoćni uređaji za zagrevanje mogu se upotrebljavati radi

zagrevanja mešavine neisparenog ostatka, metala i alkalijske.

Najradije se ulje, koje se ima hidrogenisati, zagreje do temperature krakiranja, mada se ovaj pronalazak takode odnosi i može se primeniti, i obuhvata obavljanje postupka i na nižim temperaturama. Najradije se postupak izvodi pod pritiskom većim od atmosferskog, ali se u nekim slučajevima može izvoditi i na atmosferskom, smanjenom ili ma kome pritisku nižem od atmosferskog. Najradije se iskorišćuju pritisci veći od atmosferskog u opsegu od 5 do 200 atmosfera, više ili manje tačno u tim granicama, i na temperaturama od približno 215°C do 760°C.

Kao primer izvođenja ovog postupka neka posluži sledeće: Srednje-kontinentalno sirovo ulje, iz kojeg je predestilisano šta je trebalo, i čija je specifična težina 0.910 do 0.898, podvrgnuto je bilo temperaturi krakiranja od približno 499°C., a pod pritiskom od približno 68 atmosfera, i dalo je količinu benzina (gazolina) u iznosu od 50% prvobitne količine, uz približno 45% tečnog gorivog ulja vrlo dobrog viskoziteta sa vrlo malim sadržajem mulja ili koks. Pored toga, približno 5% koks i gasa bili su proizvedeni. Sadržaj sumpora u gazolinu dobijenom na taj način, koji bi obično iznosio približno 0,25%, bio je smanjen na približno 0,1%.

Smanjuјуći količinu, koja se kroz sistem proturuje u jedinici vremena, odnosno, kapacitet punjenja, i upotrebljavajući iste uslove kao u prethodnom primeru, dobija se veća količina gazolina kao posledica dužeg vremenskog faktora, i uslovi se mogu tako podesiti da se postignu količine od približno 70% gazolina i 23% uljanog geriva, ostatak obuhvata koks, gas i gutitak.

Gore izloženi primeri dati su samo kao prikaz, i niukoliko se ne mogu smatrati kao na kakvo ograničenje ovog pronalaska.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za tretiranje ostataka, dobijenih pri krakiranju ugljovodoničnih ulja pod pritiskom, naznačen time, što se takvi ostaci izvlače iz sistema za krakiranje i mešaju se, dok se još u vrlo usijanom stanju, sa nekim alkalnim materijalom i nekim metalom, koji su sposobni da međusobno reagiraju bilo sami, bilo u prisustvu vodonikovog oksida, radi stvaranja dovoljne količine nascentnog vodonika da bi delimično zasitio nezasićene ugljovodonike, i što se dobijena mešavina podvrgava hidrogenaciji pod uslovima temperature i pri-

tiska povoljnim za stvaranje ugljovodonika sa niskom tačkom ključanja, i što se toplota, dobijena pri krakiranju i koja se već nalazi u izvučenom ostatku, iskorišćuje za postizanje hidrogenacione temperature ili za pospešavanje stvaranja nascentnog vodonika.

2. Postupak prema zahtevu 1, nazna-

čen time, što se toplota u ostatku, koji dolazi iz sistema za krakiranje, čuva od gubljenja pomoću odgovarajuće izolacije.

3. Postupak prema ma kojem od prethodnih zahteva, naznačen time, što se pored toplote, koja se već sadrži u ostacima, izvučenim iz sistema za krakiranje, dodaju i nove količine toplote tim ostacima.

