

URZĄD PATENTOWY



# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 15243.

Kl. 23 b 1.

The Pure Oil Company  
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki).

### Sposób wydzielenia związków żywcowatych i gumowatych z rozszczepionych węglowodorów.

Zgłoszono 11 sierpnia 1930 r.

Udzielono 7 grudnia 1931 r.

Destylaty otrzymane przez rozszczepienie węglowodorów w stanie par zawierają stosunkowo duży odsetek nienasyconych składników. Stopień nienasyconienia tych składników jest większy niż u zwyczajnych olefinów. Silnie rozszczepione destylaty zawierają związki szkodliwe, które przechodzą w gumy i żywice oraz nadają destylatom niepożądaną barwę. Powyższe związki są właśnie temi nienasyconemi związkami, łatwo ulegającymi nasyceniu oraz łatwo utleniającymi się przy zetknięciu z powietrzem; ostatnie zjawisko występuje również przy gromadzeniu i przechowywaniu destylatów w zbiornikach. Wskutek tego powstają substancje żywiczne i gumowe w takich ilościach, iż destylaty otrzymane

dzięki rozszczepieniu nie nadają się do silników ani do oświetlania, o ile się nie podda ich dalszej obróbce.

Dotychczas używano zazwyczaj owe szkodliwe składniki, tworzące barwne związki i substancje gumowate, z destylatów krakowanych otrzymywanych w postaci pary, przez zetknięcie par krakowanych z ziemią bielącą, jak np. ziemią okrzemkową. Mineral ten działa widocznie katalitycznie i powoduje polimeryzację szkodliwych związków. W tym samym celu traktowano destylaty kwasem siarkowym i następnie zobojętniano zasadą, wydzielając w ten sposób substancje barwiące i gumowe.

Niniejszy wynalazek ma na celu od-

**Słabienny sposób wydzielenia** tych szkodliwych związków, przyczem jest on skuteczniejszy i ekonomiczniejszy. Według niniejszego sposobu pomija się stosowanie drogiego stosunkowo środków traktujących, albo przynajmniej zmniejsza w wysokim stopniu ilość tych środków, natomiast dodaje się środki polimeryzujące tylko do cięższych frakcyj destylatów podlegających traktowaniu. Frakcje lżejsze uwalnia się od tych szkodliwych związków bez zastosowania jakiegokolwiek środka dodatkowego.

Rysunki przedstawiają dwa takie urządzenia nieco odmiennie.

W zbiorniku 1 przechowuje się świeżo krakowany destylat, który ma podlegać traktowaniu. Destylat powyższy składa się zwykle z węglowodorów powstałych przez rozszczepienie. Granica wrzenia tego destylatu leży mniej więcej w granicach wrzenia zwykłej benzyny do silników. Destylaty powyższe, a zwłaszcza uzyskane przez krakowanie w fazie parowej, zawierają związki w postaci dwuolefinów i innych podobnych nienasyconych węglowodorów, łatwo podlegających reakcjom, na które działa zwłaszcza światło i powietrze, tworząc węglowodory w rodzaju żywic, wskutek czego węglowodory posiadają wysoki punkt wrzenia. Powyższe żywiczne produkty rozkładu nazywa się zwykle żywicami gumowymi. Te związki gumowe mają skomplikowaną budowę cząsteczki, przyczem przyjmuje się, iż powstają one w rozszczepionych benzynach dzięki łączeniu się tlenu z pewnymi nienasyconymi węglowodorami. Powyższe związki odznaczają się wysoką granicą wrzenia. Punkt ich wrzenia leży znacznie wyżej, niż punkt przy którym powinien wrzeć destylat, co dowodzi, że polimeryzacja zachodzi w samym produkcie rozkładu, i, aby produkt mógł być użyty jako paliwo do silników, należy je usunąć. Ze zbiornika 1 prowadzi przewód 2 do pompy na wysokie ciśnienie 3,

która ssie ze zbiornika 1 i tłoczy przewodem 4 do pieca 5, w którym znajduje się węzownica 6. Piec jest wykonany w zwykły sposób i posiada mostek ogniowy 7 i szereg palników 8. Pompa tłoczy destylat przewodem 4 do węzownicy 6, gdzie go się poddaje działaniu stosunkowo wysokich temperatur. W węzownicy utrzymuje się destylat pod ciśnieniem zwiększonym, a mianowicie ciśnienie waha się między 45 kg do 80 kg na 1 cm<sup>2</sup>. W czasie przepływu przez węzownicę 6 reguluje się tak temperaturę pieca, aby destylat został ogrzany do 260 — 320°C. Szybkość przepływu przez węzownicę 6 zależy od właściwości destylatu i rodzaju działania, jakiego wymaga destylat. Tak np. utrzymuje się dłużej w węzownicy 6 destylat, otrzymany przez krakowanie w postaci par, zawierający większy odsetek związków nienasyconych, od destylatu otrzymanego przez krakowanie w stanie płynnym. Czas traktowania w węzownicy 6 waha się w szerokich granicach i, zależnie od zawartości owych nienasyconych związków, może przepływ trwać kilka sekund, albo olej może także przebywać w węzownicy 15 minut i jeszcze dłużej. Podczas tego działania destylat pozostaje w stanie ciekłym, ponieważ ciśnienia stosowane są dość wysokie, aby uniemożliwić parowanie oleju przy tych temperaturach. Działając na destylat w powyższych warunkach ciśnienia, temperatury i czasu, uzyskuje się całkowitą polimeryzację tych szkodliwych składników bez zastosowania kwasu siarkowego albo katalizatora. Traktowane oleje posiadają znacznie wyższe punkty wrzenia od olejów wprowadzanych pompą 3 do przestrzeni polimeryzacji.

Od węzownicy 6 przechodzą oleje bezpośrednio jeszcze w stanie płynnym i pod ciśnieniem do kotła 9, który w dolnej swej części 10 może zawierać ziemię okrzemkową. Traktowane oleje przechodzą przez warstwą ziemi okrzemkowej, tracąc zabarwienie.

ne składniki. Przy powyższym sposobie niszczy się nie tylko substancje tworzące żywice w destylatach ale również te substancje, które mogą olej zabarwić. Przy przejściu przez warstwę ziemi okrzemkowej destylaty zachowują również stan ciekły, ponieważ ciśnienie zwiększone utrzymuje się w kotle 9.

Po przejściu przez ziemię okrzemkową przechodzą oleje z kotła 9 przewodem 11 do zaworu zmniejszającego ciśnienie 12, umieszczonego tuż przy wieży do frakcjonowania 13. Dzięki traktowaniu w węzownicy 6 tworzą się szkodliwe żywice albo płynne związki żywiczne o wyższej temperaturze wrzenia i gromadzą się na dnie wieży, skąd wypuszcza się je przewodem 14. Gatunki oleju z odpowiednim punktem wrzenia przechodzą z górnej części wieży 13 w postaci par do przewodu 15. Przy części 16 skrapla się je i zbiera jako oczyszczony środek napędny do silników w zbiorniku 17.

Dzięki temu, iż z tak traktowanych węglowodorów usunięto te związki, które z łatwością przechodzą w żywice i podobne substancje, można oczyszczone oleje znacznie dłużej przechowywać i wysyłać bez specjalnych środków ostrożności, albo w jakikolwiek inny sposób traktować bez obawy, iż wskutek przechowywania, przesyłki lub ciepła słonecznego powstaną owe szkodliwe związki.

Według fig. 1 pompa 3 połączona jest rurą tłoczną 4 z przewodem 18, zaopatrzonym zaworem, przez który można dowolną ilość gazu obojętnego wprowadzać do oleju traktowanego. Podobne gazy powstają często przy rozszczepianiu węglowodorów. W ten sposób poddaje się polimeryzacji destylat wzbogacony temi gazami. Okazało się, iż przy dodaniu stałych gazów, uzyskanych przez traktowanie olejów z wysokim punktem wrzenia i poddaniu działaniu takich temperatur i ciśnień, jakie panują w węzownicy 6, również gazy

polimeryzują się i tworzą dodatkowe połączenia o wysokim ciężarze cząsteczkowym, które się następnie uzyskuje w stosunkowo dużych ilościach jako destylaty służące do napędu silników. Dopływ tych stałych gazów nie jest w powyższym sposobie nieodzownym. Okazało się, iż zastosowanie wysokich ciśnień i wysokich temperatur przy odpowiednim doborze czasu procesu, działa w kierunku całkowitego wydzielenia związków żywicowatych. Traktowanie w węzownicy 6 nie odbarwia węglowodorów, jednakowoż następuje to odbarwienie w warstwie glinki w zbiorniku 9.

W urządzeniu przedstawionem schematycznie na fig. 2 płyną spolimeryzowane pary z przestrzeni 6 pieca 5 bezpośrednio do wieży frakcjonującej 13a. Zawór 12a zmniejszający ciśnienie włączono w przewód. Odparowane oleje uchodzą górną częścią wieży przewodem 15 do chłodnicy 16 i do zbiornika 17. Te węglowodory, które w wieży przeszły w stan pary, są przezroczyste i nie potrzebują działania następczego celem odbarwienia. Oleje spolimeryzowane odpływają w stanie ciekłym przewodem 14. Oprócz tego można odbierać kondensat z dolnej części wieży 13a. Ten kondensat posiada nieco wyższy punkt wrzenia niż ten, który powstaje przez skroplenie par uchodzących w górnej części wieży. Mimo podwyższonego punktu wrzenia można kondensat odbierany w dolnej części wieży użyć jako środka napędnego do silników. Przewodem 18 prowadzi się powyższy kondensat do miejsca, w którym następuje jego odbarwienie. Do tego celu może służyć glinka, jak zaznaczono na fig. 1 przez warstwę 10, albo też jak podano na fig. 2. Stosuje się ponowne frakcjonowanie celem wydzielenia frakcji zawierających barwiące składniki. Dzięki temu odbarwia się tylko te frakcje, które zawierają składniki barwiące. Odbarwienie następuje tu przy pomocy kwasu siarkowego. Kwas siarkowy dodaje się ze zbiornika

19 małemi porcjami do kondensatu płynącego przewodem 18. Dobrze wymieszanie kwasu z olejami następuje w zbiorniku 20. Wkońcu zobojętnia się kwas jakakolwiek zasadą i odbarwione oleje prowadzi do zbiornika 21.

W kotle odbarwiającym 9 według fig. 1 znajdują się oleje w stanie ciekłym dzięki zastosowaniu wysokiego ciśnienia, przy czem oleje działają rozpuszczająco na żywice i spolimeryzowane związki, które łatwo osadzają się w warstwie glinki. Substancje te wypłókują się, skutkiem czego glinkę można używać prawie nieograniczonny czas, bez dodawania nowych ilości.

W sposobie przedstawionym na fig. 2 można stosować ciśnienia od 22 kg do 40 kg na 1 cm<sup>2</sup>. Powyższe ciśnienia panują w piecu 5. Ciśnienia te są w porównaniu do sposobu, wykonywanego w urządzeniu według fig. 1, niewystarczające aby otrzymać olej w stanie płynnym, gdy go się podda działaniu temperatur od 230 o 340°C. Pomimo to polimeryzacja następuje również w tych warunkach, ponieważ pary oleju przebywają dłuższy czas w wieży 13a. Pary oleju utrzymuje się również pod ciśnieniem. W tym celu umieszczono przy przewodzie wyjściowym 15 zawór 15a. Zawór 12a włączony przed wieżą może przeto stale być otwarty.

Nowy sposób jest w porównaniu do innych sposobów ekonomiczniejszy. Polimeryzacja żywic odbywa się bowiem już w węzownicy 6, przyczem nie potrzeba do tego celu stosować katalizatorów, jak glinki. Według fig. 1, używa się glinki tylko do odbarwienia w warstwie 10, a ponieważ główne reakcje odbywają się w węzownicy 6, przeto zużycie glinki w zbiorniku 9 jest także nieznaczne. W drugim przykładzie odbiera się osobno frakcje pozbawione żywic, a powstające szkodliwe związki usuwa się w dolnej części wieży, przyczem ostatnie nie zawierają składników wartościowych. Powtórne traktowanie frakcyj zawie-

rających związki polimeryzowane jest tem samem zbędne. Sposób według przykładu 2 odznacza się również tem, że pozbawiony jest tych trudności, które z konieczności wynikają przy zastosowaniu ziemi białej. Zwłaszcza przy tłoczeniu glinki z olejem przez przewody występuje szkodliwe zjawisko: ziemia nadżera części metalowe, prawdopodobnie wskutek działania mechanicznego na te ostatnie, co pociąga za sobą konieczność częstej wymiany rur, zaworów i podobnych części aparatury; dzięki wynalazkowi wymiana części metalowych jest niepotrzebna.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wydzielania związków żywcowatych i gumowatych z rozszczepionych węglowodorów, znamienny tem, że węglowodory poddaje się podczas przejścia przez strefę polimeryzacji temperatur, leżącym między 260 — 340°, przy zastosowaniu ciśnień wahających się między 45 i 80 kg na 1 cm<sup>2</sup>, utrzymując je wyłącznie w stanie płynnym, a następnie prowadzi się przez warstwę filtrującą również w stanie płynnym, celem usunięcia tych substancji, które nadają olejowi barwę, poczem po opuszczeniu strefy polimeryzacji znosi się ciśnienie i węglowodory odparowuje i bezpośrednio frakcjonuje w sposób zwykły.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że węglowodory utrzymuje się w rozgrzanej strefie w stanie ciekłym przez okres czasu wystarczający do całkowitego spolimeryzowania się związków żywicznych albo substancji w rodzaju gum.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że węglowodory prowadzi się sposobem ciągłym przez strefę polimeryzacji, przyczem szybkości przepływu obiera się większe lub mniejsze, zależnie od właściwości traktowanych węglowodorów i od wartości nienasyconych związków.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tem, że węglowodory, przepływające przez strefę polimeryzacji, a utrzymane mimo ogrzania w stanie płynnym, przechodzą stosunkowo długą drogę o małym przekroju.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako złoża filtrującego, przez które przechodzą węglowodory, używa się warstwę ziemi okrzemkowej w zbiorniku, w którym panuje ciśnienie, aby odparowanie

traktowanych węglowodorów nie mogło tu również nastąpić.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako produkt wyjściowy stosuje się lżejsze węglowodory, uzyskane przez krakowanie cięższych węglowodorów w stanie pary.

The Pure Oil Company.  
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,  
rzecznik patentowy.

