

25 września 1930 r.

URZĄD PATENTOWY



C10g 31/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 12348.

Kl. 23 b 1.

Aktiebolaget Separator - Nobel
(Stockholm, Szwecja).

Sposób ciągły oczyszczania węglowodorów.

Zgłoszono 13 lipca 1928 r.

Udzielono 23 lipca 1930 r.

Pierwszeństwo: 25 lipca 1927 r. dla zastrz. 1, 3—8; 8 października 1927 r. dla zastrz. 2 (Szwecja).

Przy stosowanych obecnie w przemyśle sposobach oczyszczania olejów mineralnych i wytworzonych z nich produktów usuwa się składniki niepożądane przez dodanie kwasu siarkowego o różnym stopniu stężenia. Oczyszczanie przeprowadza się obecnie okresowo, a mianowicie miesza się produkt, podlegający rafinacji w dużych cysternach z odpowiednią ilością środka oczyszczającego. Przy oczyszczaniu konieczne jest ściśle zetknięcie się środka oczyszczającego z olejem mineralnym, i z tego właśnie powodu należy zaopatrzyć cysterny w urządzenia do mieszania płynów. Przy stosowaniu kwasu siarkowego z powodu nagryzających własności tego środka mieszanie zaczęto uskuteczniać zapomocą wdmuchiwania powietrza, jednakże używa się w tym celu również mieszarek mecha-

nicznych. Po przetrzymaniu płynów we wzajemnem zetknięciu tak długo, aby pożądana reakcja mogła się odbyć w rozmiarach dostatecznych, rozpoczyna się odwirowywanie w zbiorniku rafinacyjnym lub innym osadu smoły siarkowanej wraz z nadmiarem kwasu siarkowego. Nawet po odwirowaniu w ciągu ośmiu do dwunastu godzin, a po takim czasie zwykle przerywa się oddzielanie, olej zawiera jeszcze znaczne ilości kwasu siarkowego oraz cząstki smoły w stanie zawieszenia. Celem usunięcia kwasu siarkowego oraz reszty smoły, stosuje się zwykle przemywanie oleju wodą, którą następnie usuwa się przez odwirowanie. Następnie zubożętnia się olej zapomocą alkaliów, które oddziela się w opisany poprzednio sposób. Alkalja, pozostające po tem ostatniem odwirowaniu, a także

mydła, rozpuszczone w oleju, usuwa się przez wymywanie. Opisany powyżej sposób pozostawia wiele do życzenia. Trudność tak ścisłego wymieszania kwasu siarkowego w cysternach z dużą ilością oleju, ażeby każda drobina oleju zetknęła się z drobiną kwasu siarkowego, czyni koniecznem stosowanie kwasu siarkowego w nadmiarze, którego nie można tak łatwo odwirować z warstwy na dnie. Doświadczenie wykazało dalej, że olej traci na wyglądzie, jeżeli przez dłuższy czas pozostawi się smołę siarkowaną w zetknięciu z olejem. W razie niezupełnego oddzielenia smoły od oleju powstają często znaczne trudności przy zobojętnianiu alkalkami z powodu emulsyjnych własności smoły. Wobec powolnego odwirowywania, fabryki o małej produkcji wymagają bardzo wielkich cystern i dobrze wyszkolonego personelu, szczególnie ze względu na niebezpieczeństwo tworzenia się emulsji przy zobojętnianiu.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu ciągłej rafinacji olejów mineralnych lub podobnych produktów, wytworzonych z nich destylatów, pozostałości destylacyjnych lub mieszanin takich produktów. W dalszym ciągu opisu stosować się będzie słowo olej wspólnie do wspomnianych wyżej produktów. Sposób znamieny jest tem, że nieprzerwane strumienie oleju, podlegającego oczyszczaniu, i środka oczyszczającego oraz płynu wymywającego łączy się razem, miesza się ściśle i utrzymuje w tym stanie ścisłego wymieszania i ciągłego przepływu aż do końca dokonywanej reakcji, poczem zapomocą odwirowywania uwalnia się olej od środka oczyszczającego, względnie od płynu wymywającego, jak również od strąconych z nich lub rozpuszczonych w nich substancyj, objętych również ogólnem określeniem smoły. Poniższy opis wymienia szereg różnych odmian sposobu, wychodząc z założenia, że oczyszczanie wykonuje się zwykłymi środkami rafinacyjnymi, to jest kwasem siarkowym i alkalkami.

Nie należy jednak oceniać z tego powodu znaczenia niniejszego wynalazku, jakoby ograniczał się on do stosowania jedynie wymienionych środków, lecz przeciwnie, sposób według wynalazku można przeprowadzić również zapomocą innych środków oczyszczających.

Fig. 1 przedstawia instalację, przeznaczoną do wykonywania sposobu według wynalazku. Nieoczyszczony olej i kwas siarkowy prowadzi się każdy osobno z jednego ze zbiorników 1 i 2 do odrębnych odbiorników w aparacie regulującym 3, skąd odprowadza się odpowiednio dobraną ilość oleju i kwasu siarkowego do mieszarki 4, przedstawionej w większej skali na fig. 2. Odbiorniki 5 i 6 zaopatrzone są rurami odpływowymi 7 i 8 dla utrzymania stałego poziomu płynu oraz wentylami, osadzonemi w przewodach rurowych, łączących je z mieszarką. Wentyle te dają się przestawiać z zewnątrz, skutkiem czego można dowolnie i z całą dokładnością regulować powierzchnię przekroju przepływowego. Stały poziom płynu w odbiornikach ma ten skutek, że ilości poszczególnych płynów, przeprowadzane z odbiorników do mieszarki, zależą wyłącznie od powierzchni przekrojów przepływowych i że wobec przestawiania wentyli od zewnątrz można bez przerywania ruchu zmieniać wzajemny stosunek ilościowy płynów. Można również sprzęgnąć ze sobą wentyle, żeby można było zmieniać ogólną ilość płynów bez naruszenia stosunku ilościowego między olejem a kwasem siarkowym. Przez przewody 10, połączone z wentylami, prowadzi się płyny do mieszarki 4, która powinna być od góry zamknięta. Oczywiście, można użyć różnych odmian aparatów regulujących i mieszarek. Co się tyczy aparatu regulującego, to zamiast rur odpływowych i przestawialnych wentyli można zastosować pływak. Można również przy utrzymaniu stałej powierzchni przekroju przepływowego zmienić ilość przepływu przez odpowiednią

zmianę wysokości słupa cieczy w odbiornikach. W pewnych wypadkach, szczególnie zaś wtedy, gdy zbiorniki 1 i 2 umieszczone są wysoko ponad mieszarką, a zatem, gdy ciśnienie płynu nad wentylami tylko w małym stopniu zależy od poziomu cieczy w zbiornikach 1 i 2, odbiorniki 3 i 4 stają się zbędne i można obydwie płyny wprowadzać do mieszarki przez odpowiednio nastawione wentyle.

Płyny, przeznaczone do zmieszania, wprowadza się do górnej części mieszarki, zaopatrzonej w mieszadło 11 ze skrzydłami 12 odpowiedniego kształtu. Należy stosować mieszadło mechaniczne, a nie wdmuchiwanie powietrza, z powodu wspomnianych wyżej niedogodności, związanych z domieszką powietrza do oleju, ściśle wymieszanego ze stężonym kwasem siarkowym. Długość czasu, w ciągu którego płyny w mieszarce pozostają ze sobą w zetknięciu, można regulować, a mianowicie zapomocą spuszczenia mieszaniny przez jeden z kurków 13, rozmieszczonych na różnej wysokości, do rurociągu 14, który można połączyć z jedną lub kilku wirówkami 15; z tych ostatnich prowadzi się olej do cysterny 16, a smołę do cysterny 17. W wielu wypadkach dobrze jest wprowadzać płyny na dno mieszarki, a mieszaninę odprowadzać do wirówek z górnej części aparatu. Wirówki należy wykonać z materiału dostatecznie odpornego na nadmiar kwasu, jaki się ewentualnie jeszcze znajduje w odwirowywanej mieszaninie. Prócz tego powinny znaleźć zastosowanie wirówki, nadające się do ciągłego odprowadzania dwóch płynów o różnych ciężarach właściwych. Poza tem dobrze byłoby, aby przynajmniej jeden z tych upustów dawał się regulować, a skutkiem tego można było w ten sposób nastawić wirówkę, ażeby nadawała się ona do odwirowywania olejów o różnych ciężarach gatunkowych.

Opisany wyżej sposób przedstawia następujące korzyści.

Wobec ciągłości pracy w urządzeniu ilość produktów, podlegających równocześnie oczyszczaniu, staje się bardzo niewielka, a w małej mieszarce, jakiej wymaga omawiany sposób, ściśle wymieszanie kwasu siarkowego z olejem jest łatwiejsze, niż w dużej, wobec czego można skrócić czas trwania reakcji i użyć mniejszego nadmiaru kwasu siarkowego. Skrócony czas trwania reakcji, mniejsza ilość kwasu siarkowego, jak również znaczne skrócenie czasu potrzebnego do oddzielenia smoły, które zawdzięcza się odwirowywaniu, sprawiają, że szkodliwe działanie kwasu siarkowego na wartościowe składniki oleju znacznie się zmniejsza, ponieważ dziesięciogodzinny lub dwunastogodzinny okres czasu, potrzebny zwykle do wykonania całej pracy, redukuje się do kilku minut. Odwirowywanie na sprawnej wirówce oddziela w zupełności kwas siarkowy i wytrącone przezeń zanieczyszczenia, skutkiem czego mycie, konieczne przy stosowanych obecnie sposobach, jest w przeważnej ilości wypadków zupełnie zbyteczne. Poza tem, skutkiem lepszego usunięcia kwasu siarkowego, zmniejsza się zużycie alkaliów i niebezpieczeństwo tworzenia się emulsji, ponieważ smoły tworzące emulsję przez odwirowanie usuwa się prawie w zupełności. Następna zaleta opisanego sposobu polega na możliwości kontrolowania w każdej chwili rezultatów po odwirowaniu i natychmiastowego przedsięwzięcia potrzebnych kroków zaradczych. Przy oczyszczaniu w dużych cysternach, w których cała zawartość równocześnie podlega mieszaniu, trudniej jest oczywiście kontrolować wynik przed oczyszczeniem całego materiału.

Po usunięciu przez odwirowanie smoły można przeprowadzić wspomniane wyżej okresowe wymywanie i okresowe zobojętnianie alkalijskimi. Jednakże dobrze jest także do tych prac, jak również do bielenia oleju, które w wielu wypadkach następuje

po zobojętnieniu, zastosować sposób ciągły, który można przeprowadzić w aparatach zasadniczo tak samo zbudowanych, jakie zastosowano do wykonywania opisanego sposobu. Przy użyciu takiego kompletnego urządzenia daje się przeprowadzić sposobem całkowicie ciągłym oczyszczanie, które nie zabiera więcej niż kilka minut czasu.

Bardzo ważną jest konstrukcja mieszarki, ponieważ dokładne wymieszanie płynów bezpośrednio po wejściu do mieszarki skraca oczywiście czas trwania reakcji. Z tego powodu dobrze jest wstawić pomiędzy aparat regulujący a przedstawioną na rysunku mieszarkę o stałym przepływie cieczy odpowiedni aparat, któryby dodawał dokładną ilość kwasu siarkowego do oleju. Aparat taki może być najrozmaitszej konstrukcji. Można np. zastosować szybko wirujący krążek, o który uderzają obydwa płyny, przyczem następuje rozpylenie ich.

W razie dostatecznie wielkiej szybkości obrotu płyny opuszczają krążek w postaci bardzo drobnego deszczu. Celem uzyskania dobrej mieszaniny zaleca się przy tej konstrukcji połączyć płyny w jeden strumień jeszcze przed spotkaniem się z krążkiem. Można również zastosować aparat emulsyjny znanej konstrukcji, np. składający się z dwóch połączonych ze sobą krążków wirujących, z pomiędzy których płyny wpływają wąską szczeliną w postaci drobno-rozpylonej. Dostateczne rozdrobnienie i zmieszanie można uzyskać również, przepuszczając płyny przez dysze, urządzone podobnie, jak w palniku ropnym, w którym ciecz wypływa pod ciśnieniem z otworu odpowiedniego kształtu i nabiera przytem tak szybkiego obrotu, że jej strumień rozpyla się przy wyjściu z dyszy. W pewnych wypadkach można dokonać rozdrobnienia zapomocą jakiegokolwiek obojętnego gazu, np. spalinowego, który wprowadza się pod ciśnieniem przez odpowiednio ukształtowane dysze w zetknięcie z płynami.

Przy rafinowaniu płynów, które reagują bardzo szybko, można wprowadzać je bezpośrednio do bębna rozdzielacza, w którym po wejściu, zapomocą odpowiednio umieszczonych skrzydeł, zostają rozpylone i dokładnie wymieszane, skąd po przejściu komory reakcyjnej, umieszczonej w środku bębna wirówki, prowadzi się je do komory rozdzielczej. Przy takim układzie można stosować bardzo krótki czas trwania reakcji, ponieważ łatwo jest uniknąć domieszki powietrza i skutkiem tego można bez szkody przekroczyć dopuszczalną temperaturę płynów.

Największą zaletą wynalezionej sposobu jest jednak ulepszenie jakości otrzymywanych wytworów. Wiadomo było od dawna, że smoła siarkowana wywiera niekorzystny wpływ na oleje, a w szczególności pogorsza znacznie ich barwę, jeżeli przez dłuższy czas pozostawi się ją w zetknięciu z olejami. Bezpośrednie próby porównawcze wykazały również, że zapomocą niniejszego sposobu uzyskuje się znacznie lepsze zabarwienie przy mniejszym zużyciu kwasu siarkowego.

Opisany sposób redukuje w stopniu bardzo znacznym zużycie pary. Przy dotychczasowym sposobie cały proces oczyszczania wraz z wymywaniem mydeł i odmętnieniem zabiera przy ciężkich olejach do 48 godzin czasu, a w ciągu tego całego okresu trzeba utrzymywać olej w temperaturze 70—80°C. Przy pracy ciągłej i użyciu wirówek można zredukować potrzebny czas do kilku minut i odpowiednio do tego zaoszczędzić na zużyciu pary do ogrzewania.

Pewna odmiana powyżej opisanego sposobu pozwala na otrzymanie produktów wyższej jakości, niż dotychczasowe przy mniejszym zużyciu środków oczyszczających. Polega ona na tem, że oczyszczanie przeprowadza się, zanim nastąpi znaczniejsza polimeryzacja lub utlenienie oleju. Oczyszczanie można przeprowadzić jeszcze przed ostygnięciem oleju bezpośrednio po

destylacji, ponieważ w takim razie jest zbyt kosztowne osobne ogrzewanie celem rafinacji.

Ta odmiana sposobu wykonania wynalazku pozwala na uzyskanie następujących korzyści. Zużycie środków oczyszczających, a przede wszystkim kwasu siarkowego, obniża się znacznie. Rafinowanie odbywa się szybciej, a przytem produkty wytrącone z oleju oddziela się w takiej postaci, że odwirowywanie staje się łatwiejsze. Ponadto uzyskane wyroby posiadają jaśniejsze zabarwienie i posiadają przeto większą wartość handlową.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania olejów mineralnych, destylatów z ropy lub pozostałości destylacji, produktów rozkładu lub mieszanin wymienionych powyżej związków, zapomocą którego przez dodanie jednego lub kilku środków oczyszczających lub środków oddzielających wytrąca się lub wydziela substancje niepożądane, znamieny tem, że łączy się dwa lub więcej nieprzerwanych strumieni oleju i środka oczyszczającego lub wydzielającego, ściśle je miesza i w stanie dokładnego wymieszania przepuszcza się ciągłym strumieniem przez czas potrzebny do przeprowadzenia zamierzonej reakcji, względnie wydzielenia niepożądanych substancyj w żądanych rozmiarach, poczem przez odwirowywanie uwalnia się olej od środka oczyszczającego, względnie od jego nadmiaru, jak również od rozpuszczonych przez niego lub wytrąconych zanieczyszczeń.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że środki oczyszczające i oddzielające dodaje się do oleju bezpośrednio po jego otrzymaniu zapomocą destylacji, zanim nastąpi znaczniejsza polimeryzacja lub utlenienie.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, przy którym proces oczyszczania obejmuje wydzielenie węglowodorów nienasyconych,

wymywanie, jak również zobojętnianie, połączone ewentualnie z wymywaniem ostatecznem, znamieny tem, że węglowodory nienasycone (substancje niepożądane) wydziela się systemem ciągłym, podczas gdy zobojętnianie i wymywanie ostateczne prowadzi się w cysternach systemem okresowym, poczem zapomocą odwirowywania uwalnia olej od środków oczyszczających i substancyj, powstałych przy zobojętnianiu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że wymywanie po oddzieleniu substancyj niepożądanych prowadzi się systemem ciągłym, podczas gdy zobojętnianie i następujące po nim wymywanie prowadzi się systemem okresowym.

5. Sposób według zastrz. 1 i 2, z zastosowaniem następnego wymywania i zobojętniania resztek kwasu, znamieny tem, że wymywanie i zobojętnianie, a ewentualnie także wymywanie po zobojętnieniu, przeprowadza się systemem ciągłym.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że prowadzi się olej i środki oczyszczające, względnie wymywające, ze zbiorników zapasowych przez aparat regulujący ilości przepływających płynów do mieszarki tak zbudowanej, aby można było regulować czas trwania w niej reakcji.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tem, że olej i środki oczyszczające, względnie wymywające, po wyjściu z aparatu regulującego przepuszcza się przez aparat rozpylający, w celu ułatwienia ich wymieszania się w mieszarce.

8. Sposób według zastrz. 2 i 4, znamieny tem, że jedną lub więcej czynności, należących do ciągłego procesu oczyszczania, względnie wymywania lub zobojętniania, wykonywa się w aparatach wypełnionych obojętnym gazem.

Aktiebolaget
Separator-Nobel.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 1.

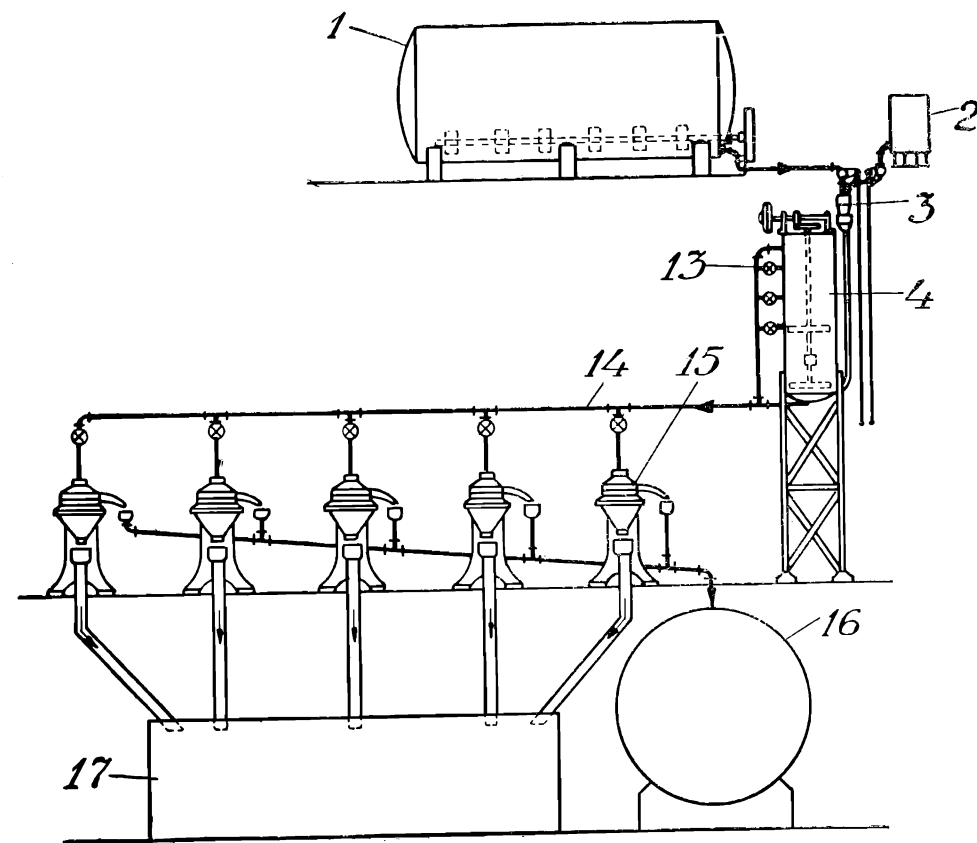


Fig. 2.

