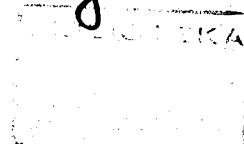


Warszawa, 28 grudnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



C 108 7100



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25636.

Kl. 23 b, 4/01.

Carbo-Norit-Union Verwaltungs-Gesellschaft m. b. H.*)
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób rafinacji surowych paliw do silników.

Zgłoszono 28 listopada 1935 r.

Udzielono 18 października 1937 r.

Pierwszeństwo: 1 grudnia 1934 r. dla zastrz. 1 i 2; 12 stycznia 1935 r. dla zastrz. 3—5 (Niemcy).

Obecnie otrzymuje się paliwa do motorów głównie przez rozszczepianie wyżej wrzących frakcji olejów węglowodorowych. Także i benzol otrzymuje się przy koksovaniu (wytlewaniu) węgla kamiennych lub brunatnych. Wskutek używania niejednorodnych surowców i stosowania różnych warunków przeróbki powstają zazwyczaj przy przemysłowej syntezie benzyn mieszaniny o składzie niejednorodnym.

Benzyny i benzole otrzymane tymi sposobami wykazują w stanie surowym swe

właściwości ujemne. Z powodu obecności łatwo polimeryzujących się węglowodorów nienasyconych paliwa te wykazują skłonność do tworzenia żywic, a poza tym posiadają przykry zapach, co częściowo przypisać należy obecności merkaptanów i innych organicznych związków siarkowych. Wreszcie są one zabarwione zazwyczaj na kolor żółtozielony lub brunatny.

Ujemne te właściwości surowego paliwa do silników powodują najczęściej potrzebę rafinacji paliwa. Prosta destylacja

*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcą jest Dr Ernest Weingärtner we Frankfurcie n. M.-Höchst, Niemcy.

nie wystarcza zazwyczaj do tego celu, tak że trzeba stosować częstą chemiczną rafinację za pomocą silnych kwasów lub środków adsorpcyjnych i innych chemikaliów. Przy tym najczęściej jedna chemiczna obróbka nie wystarcza do otrzymywania produktu o zadowalających właściwościach, lecz trzeba stosować kolejno szereg sposobów rafinacyjnych.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu rafinacji surowych paliw do silników przez destylację i polega na tym, że przed destylacją lub podczas niej poddaje się te paliwa działaniu małej ilości bezwodnego chlorku żelazowego w roztworze alkoholowym. Traktowanie to można skutecznie przeprowadzić w temperaturze zwykłej; przez ogrzewanie można jednak znacznie przyspieszyć i doprowadzić obróbkę do końca.

Zwłaszcza celowe jest dodawanie alkoholowego roztworu chlorku żelazowego do benzolu lub benzyny surowej bezpośrednio w kotle destylacyjnym, po czym można przeprowadzić destylację w sposób zwykły, np. w celu rozdzielenia destylatu na frakcje. Destylat wykazuje wtedy daleko lepsze właściwości, aniżeli otrzymany bez działania alkoholowego roztworu chlorku żelazowego. Zawartość ciał tworzących żywice, określana liczbą bromową (Frank, *Chemische Industrie*, Tom 24, str. 262 — 266, rok 1901) i próbą na żywicę przez utlenianie (Hoffert & Claxton, *Sprawozdanie Benzole Researches Committee National Benzole Association*, 1926, str. 99 — 108), jest znacznie mniejsza, niż bez użycia tego dodatku, tak że destylat otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje większą trwałość przy przechowywaniu. W przeciwieństwie do destylatu nierafinowanego jest on, praktycznie biorąc, zupełnie odbarwiony. Zapach destylatu otrzymanego według wynalazku jest polepszony, tak że zarówno składniki, dające woń słodkawą, jak i składniki, dające woń ostrą, są prawie zupełnie usunięte.

Produkty kondensacji, wytwarzające się pod działaniem chlorku żelazowego, są przeważnie bardzo trudno lotne lub wcale nielotne, tak że zatrzymują się one w pozostałości w kotle destylacyjnym. Ilość tych pozostałości jest oczywiście zależna od ilości zanieczyszczeń w paliwie surowym; przy rafinacji zwykłych benzyn surowych lub krakowych wynosi ona tylko parę procentów wagowych, tak że straty przy rafinacji sposobem według wynalazku są stosunkowo znacznie mniejsze, niż przy rafinacji innymi sposobami chemicznymi. Usunięcie pozostałości z kotła destylacyjnego jest bardzo proste, ponieważ wytwarzające się produkty polimeryzacji względnie kondensacji są rozpuszczalne w pozostałych wysoko wrzących składnikach benzyny lub benzolu, tak że można je wypuścić z kotła destylacyjnego razem z tymi olejami ciężkimi.

Ponieważ surowe benzyny i benzole zawierają węglowodory rozkładające się w temperaturach wyższych, przeto zaleca się prowadzenie destylacji z użyciem pary wodnej, ale już po ukończeniu rafinacyjnego działania alkoholowego roztworu chlorku żelazowego, co ma miejsce już po krótkim, np. jednogodzinnym, ogrzewaniu do temperatury wynoszącej najwyżej 100°C.

Pozostałość w kotle destylacyjnym po ukończeniu destylacji zawiera również produkty przemiany chlorku żelazowego w postaci tlenków, chlorków zasadowych i tym podobnych produktów, które znajdują się w postaci drobno rozdzielonej w zawieszynie w oleju pozostałym lub przy zastosowaniu destylacji z parą wodną mogą znajdować się w wodzie częściowo w roztworze, a częściowo w zawieszynie. Te produkty przemiany można łatwo wydzielić z pozostałych olejów przez wyszlamowanie.

Ilość chlorku żelazowego, którą dodać należy do alkoholowego roztworu, jest zależna od ilości zanieczyszczeń zawartych

w surowym paliwie do silników. Przy użyciu surowego benzolu okazało się, że w przeważnej liczbie przypadków wystarczy dodać 0,2 — 0,6%, podczas gdy np. przy użyciu surowych benzyn należy dodawać zazwyczaj więcej.

Przykład I. 10 000 l benzolu, otrzymywanego przy fabrykacji benzolu z gazu, wytwarzającego się przy suchej destylacji węgla kamiennych, miesza się z roztworem 20 kg bezwodnego chlorku żelazowego w 20 kg alkoholu i ogrzewa się w ciągu godziny do temperatury około 70°C. Potem odpędza się alkohol i część benzolu przez pośrednie ogrzewanie (bez pary wodnej), przy czym temperatura destylacji wzrasta

do około 85°C. Następnie prowadzi się destylację dalej z użyciem pary wodnej, aż do podniesienia się temperatury do 94°C. W oleistej pozostałości (około 350 l oleju) pozostają wtedy naftalen i podobne węglowodory wysoko wrzące oraz produkty, wytwarzające się pod działaniem chlorku żelazowego, przy czym związki żelaza znajdują się w wodzie częściowo w roztworze, a częściowo w zawiesinie.

Właściwości destylatu, decydujące o skuteczności rafinacji, różnią się od właściwości surowca oraz od właściwości destylatu otrzymywanego bez użycia alkoholowego roztworu chlorku żelazowego, jak to widać z poniższej tabeli:

	użyty surowy benzol	destylat otrzy- mywany w spo- sób zwykły	destylat otrzy- mywany w obecności $FeCl_3$
Ciężar właściwy	0,847	0,849	0,847
Granice wrzenia	74—198°C	79—152°C	80—150°C
Do 100°C przedestylowało %:	62	70	67
Liczba charakterystyczna przebiegu wrzenia według Lunge'go:	104	98	99
Liczba bromowa g/100 cm ³ :	23,2	20,0	13,7
Zawartość naftalenu w % wagowych	1,46	0	0
Zawartość ogólna siarki w %	0,55	0,48	0,38
Próba na żywice przez utlenianie mg/100 cm ³	641	468	82
Barwa (w % barwy surowego benzolu)	100	50	praktycznie biorąc 0
Zapach:	bardzo nieprzy- jemny i ostry	mało polepszony	bardzo dobry
Wydajność w %	100	96,5	95

Doskonałe wyniki rafinacyjne otrzymuje się według niniejszego wynalazku również przy stosowaniu temperatur reakcji, leżących powyżej 100°, względnie przy stosowaniu temperatur, leżących powyżej początkowej temperatury wrzenia rafinowanego paliwa do silników. W ogóle okazało się, że przy stosowaniu wyższych tem-

peratur uzyskuje się zwłaszcza znaczne obniżenie się liczby bromowej oraz liczby przy próbie na żywice przez utlenianie. Przy stosowaniu temperatur wyższych, leżących powyżej początkowej temperatury wrzenia rafinowanego paliwa, należy liczyć się ze znacznymi stratami z powodu ulatniania się.

W takim razie jest rzeczą korzystną traktowanie chlorkiem żelazowym przeprowadzać pod ciśnieniem.

Następujące dane liczbowe wyjaśniają bliżej skutki takiego postępowania.

Na przykład przy obróbce benzolu (o początkowej temperaturze wrzenia 40°C) działaniem 0,2% wagowych bezwodnego chlorku żelazowego w postaci 50%-owego roztworu w alkoholu etylowym przy ogrzewaniu pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskuje się zmniejszenie pierwotnej liczby bromowej z 28 tylko do 16-tu, przy pracy zaś w 100° i przy ciśnieniu około 2 atmosfer otrzymuje się produkt o liczbie bromowej = 9. Z benzyny surowej, o początkowej temperaturze 80°C i o liczbie żywiczienia 56, działaniem 0,6% wagowych chlorku żelazowego w postaci 50%-owego roztworu alkoholowego przy pracy pod ciśnieniem atmosferycznym otrzymuje się produkt o liczbie żywiczienia = 23, podczas gdy przy pracy w temperaturze 150°C i przy 5 atmosferach ciśnienia otrzymuje się produkt o liczbie żywiczienia = 8.

Jest rzeczą znaną, że już przez samo ogrzewanie paliwa do silników pod ciśnieniem można uzyskać polepszenie jego trwałości przy magazynowaniu, jednak w powyżej wymienionych przypadkach ogrzewanie to było przeprowadzane w temperaturach powyżej 200°C pod ciśnieniem 30 atmosfer i większym.

Równie dobre skutki rafinacji można osiągnąć działając bezwodnym nierozpuszczonym chlorkiem żelazowym na surowe paliwo do silników, które już zawiera alkohol względnie do którego dodaje się dopiero następnie alkoholu. Wystarczy, gdy alkohol jest zawarty w paliwie do silników w ilości małej, np. w ilości 5% lub jeszcze mniejszej. Alkohol może być dodany do paliwa przed dodaniem chlorku żelazowego lub po nim.

Przykład II. 10 000 l benzolu, otrzymywanego z gazów, wytwarzających się

przy destylacji węgla kamiennego, miesza się z 20 kg mielonego bezwodnego chlorku żelazowego i dodaje następnie 20 kg alkoholu etylowego (denaturowanego benzolem). Działanie rozpoczyna się natychmiast (tworzy się roztwór czerwono-brunatny) i zostaje doprowadzone do końca przez ogrzewanie do temperatury 80°C . Następnie paliwo destyluje się, przy czym pracuje się zrazu przy pomocy ogrzewania pośredniego, aż do chwili, gdy temperatura destylacji podniesie się do 85°C . Pozostałe wtedy jeszcze w kotle destylacyjnym węglowodory destyluje się następnie z parą wodną aż do temperatury 94°C . Pozostałość składa się z dwóch warstw. Warstwa oleista (około 300 l) zawiera między innymi składnikami również ciężkie benzole, naftalen i żywice, podczas gdy związki żelaza są częściowo rozpuszczone w warstwie wodnej, częściowo zaś zawieszone. Destylat wykazuje spadek liczby bromowej (Frank, Chemische Industrie, tom 24, str. 262.65, rok 1901) z 18-tu na 4. Próba produktu rafinowanego na tworzenie się żywicy (Hoffert & Claxton, sprawozdanie Benzole Researches Committee, National Benzole Association, 1926, str. 99 — 108) wykazuje liczbę = 6, benzolu zaś surowego — 24. Podczas gdy barwa benzolu przerabianego była lekko żółta, destylat jest bezbarwny; również i jego zapach jest znacznie lepszy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rafinacji surowych paliw do silników przez destylację, znamienny tym, że przed destylacją lub podczas niej traktuje się paliwo alkoholowym roztworem bezwodnego chlorku żelazowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że po traktowaniu paliwa surowego alkoholowym roztworem bezwodnego chlorku żelazowego poddaje się je następnie destylacji z parą wodną.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że obróbce stałym bezwodnym chlorkiem żelazowym poddaje się paliwo, zawierające alkohol, już podczas jego wytwarzania, albo paliwo, do którego dodano alkoholu przed dodaniem lub po dodaniu stałego chlorku żelazowego.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik chlorku żelazowego stosuje się alkohol etylowy.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, zna-

mienny tym, że traktowanie paliwa alkoholowym roztworem chlorku żelazowego przeprowadza się pod ciśnieniem w temperaturach leżących powyżej początkowej temperatury wrzenia paliwa.

Carbo - Norit - Union
Verwaltungs - Gesellschaft
m. b. H.

Zastępca: Inż. W. Suchowiak,
rzecznik patentowy.