

10 lutego 1930 r.

C 10q 25/04²

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 11259.

Kl. 23 b 1.

The Silica Gel Corporation
(Baltimore, Maryland, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób i urządzenie do rafinowania węglowodorów płynnych.

Zgłoszono 22 marca 1927 r.

Udzielono 14 listopada 1929 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu i urządzenia do rafinowania (oczyszczania) węglowodorów płynnych, jako to gazoliny, nafty, benzenu i t. d.

Węglowodory płynne oczyszcza się w tym celu, aby odpowiadały pewnym wymaganiom rynkowym, a mianowicie, co do zawartości w nich siarki, barwy, zapachu, kwasowości, własności, polegającej na tak zwanym „zapachu słodkim”, na braku własności erozyjnych i wreszcie zawartości w nich gum (domieszek tworzących gumę lub ulegających zesmalaniu).

W pewnych węglowodorach można osiągnąć własności pożądane zapomocą nieznacznej stosunkowo ilości porowatego środka odchłaniającego, w rodzaju żelu kwasu krzemowego. Inne gatunki wymaga-

ją natomiast większych ilości porowatego środka odchłaniającego, np. jednej części tegoż na jedną część węglowodoru. Inne znów węglowodory wogóle nie dają się zapomocą obróbki środkiem odchłaniającym w rodzaju żeli kwasu krzemowego oczyścić o tyle, aby odpowiadały wszystkim pożądanym wymaganiom.

Wynalazek niniejszy ma na celu prowadzenie oczyszczania węglowodorów płynnych w ten sposób, aby produkt w zupełności odpowiadał wymaganiom normalnym i aby skutek ten można było osiągnąć zapomocą jak najmniejszej ilości porowatego środka odchłaniającego.

Niektóre węglowodory wykazują w stopniu większym lub mniejszym tę lub ową własność już przed ich oczyszczeniem.

Obróbka, stanowiąca przedmiot wynalazku niniejszego, daje się w sposób elastyczny dostosować do własności przerabianego tworzywa i do wymagań rynku. Zależnie od zamierzonego skutku obróbkę można podzielić na cztery grupy, które mają na celu,

1) tylko wydzielenie siarki jako pierwiastka;

2) zapewnienie pomyślniejszego wyniku próby zwanej „doctortestem” lub udzielenie produktowi „zapachu słodkiego” (próba ta polega na tem, że badany węglowodór zadaje się roztwórem tlenku ołowiu i wodorotlenku sodowego, przyczem nie powinno występować zabarwienie);

3) wywarcie wpływu na wszystkie własności z wyjątkiem wyniku tak zwanej próby gumowej (Gummitest), polegającej na tem, że 100 cm³ badanego materiału odparowuje się do sucha na polerowanej czaszy miedzianej. Wynik uważa się za ujemny, gdy czasza się nie zabarwi i nie pozostanie pozostałości;

4) wreszcie wydzielenie z produktu o znacznej zawartości węglowodorów nienasyconych składników tworzących gumę, względnie ulegających zsmoleniu, tudzież uczynienie zadość wszelkim innym wymaganiom.

Obróbka według punktu 1, w celu wydzielenia siarki jako pierwiastka, polega na ogrzewaniu do temperatury wyższej węglowodorów płynnych z porowatym stałym środkiem odchłaniającym. Można stosować, zależnie od ilości i natury siarki zawartej w węglowodorze, 25 do 100 części węglowodoru na jedną część środka odchłaniającego.

Co się tyczy obróbki według 2 i 3 (cel oczyszczania: wynik ujemny próby „doctortestu” względnie oddziaływanie na wszystkie inne własności z wyjątkiem na wynik próby „gummitestu”), to postępowanie polega na tem, że węglowodory obrabia

się w temperaturze podniesionej stałym porowatym środkiem odchłaniającym w rodzaju żelu kwasu krzemowego, łącznie z innymi środkami, napawając środek pochłaniający tlenkiem lub tlenkami metali. Stosunek ilościowy węglowodoru do środka odchłaniającego może być w przybliżeniu taki sam, jak i przy obróbce według punktu 1.

Postępowanie według punktu 4, t. j. oczyszczanie nienasyconych w wysokim stopniu węglowodorów, zawierających składniki, wytwarzające gumę lub zesmalające się, polega na tem, że węglowodory obrabia się w temperaturze wyższej stałym porowatym środkiem odchłaniającym, w rodzaju żelu kwasu krzemowego, nasyconym kwasem, poczem ciecz odpędza się. Zamiast nasycić środek odchłaniający kwasem, można kwas dodać ewentualnie do samej cieczy oczyszczanej. W tym przypadku po dodaniu do cieczy nieoczyszczonej kwasu, można mieszaninę obrobić w temperaturze podwyższonej zwykłym, t. j. nienasyconym środkiem odchłaniającym, poczem następuje destylacja. W przypadku stosowania kwasu do nasycania kwasu środka odchłaniającego najkorzystniej w celu osiągnięcia wyników najpomyślniejszych nasycić ponadto środek ten tlenkiem lub tlenkami metali. Stosunek ilościowy węglowodoru do środka odchłaniającego może być w przybliżeniu taki sam, jak i przy obróbkach poprzednich.

Sposób niniejszy wyjaśnia się poniżej na podstawie rysunku, na którym, tytułem przykładu, uwidoczniono odnośne urządzenie.

Fig. 1 przedstawia urządzenie schematycznie, fig. 2 — pionowy przekrój stosowanego w urządzeniu perkolatora.

Jako środek odchłaniający najkorzystniej stosować żel kwasu krzemowego, jaki wyrabia np. Silica Gel Corporation w Baltimore, St. Zjedn. Am. Półn. Żel ten stosuje się, w zależności od składu obrabia-

negó węglowodoru, bądźto w stanie nasyconym, bądź nienasyconym. Nasycanie tlenkiem lub tlenkami metali będzie opisane poniżej. Środek odchłaniający umieszcza się w leju nasypczym 10, skąd przesyła się go np. zapomocą przenośnika ślimakowego do mieszarki 12. Skoro środek odchłaniający należy nasycić nietylko wzmiankowanemi tlenkami metali, lecz ponadto jeszcze i kwasem, natenczas kwas ten wprowadza się przez otwór 13 w postaci rozdrobionej lub rozpylonej. Stosuje się kwas odpowiedni, np. siarkowy; ilość kwasu tego, gdy posiada on stężenie około 62° Bé, nie powinna przekraczać 5% na wagę suchego środka odchłaniającego.

Kwas ten zostaje w procesie zużyty, wobec czego ilość jego należy ustawicznie uzupełniać. Do mieszarki 12 oprócz środka odchłaniającego doprowadza się również wystarczającą ilość węglowodoru płynnego, a mianowicie przewodem 14, biegnącym od pompy 15. Mieszanina sływa przez zatwór 16 lub 17 do perkolatora 18 lub 19. Każdy perkolator zaopatrzony jest w dno dziurkowane 20, sito górne 21 i płaszcz parowy 22, wyposażony w króćce 23, 24 do wlotu i wylotu pary, dzięki czemu zawartość perkolatora można utrzymać w temperaturze wysokiej. Mieszaninę środka odchłaniającego i cieczy, wypełniającą przestrzeń między obu sitami 20 i 21, utrzymuje w ruchu mieszadło 25, o wale 25a napędzanym w sposób dowolny.

Po napełnieniu perkolatora środkiem odchłaniającym przepuszcza się orzezeń przerabianą ciecz, ssaną ze zbiornika 27 pompą 26 i przetłaczaną rurą 28 do wymiennicy ciepła (podgrzewacza) 29, dalej przez urządzenia ogrzewnicze 30, i wreszcie rurą 31 do części dolnej perkolatora. Zasilanie perkolatora cieczą miarkuje się zapomocą narządów dławikowych 32 i 33. Jak to wynika z rysunku, przy zamknięciu jednego z tych narządów i otwar-

ciu drugiego działa zawsze tylko jeden z perkolatorów. Ciecz przepływa np. przez aparat 18 zdołu do góry i w zetknięciu ze środkiem odchłaniającym oczyszcza się. Oczyszczona ciecz odpływa w sposób ciągły przez podgrzewacz 29, w którym część ciepła cieczy oczyszczonej zostaje oddana cieczy nieoczyszczonej, do chłodnicy 35 i dalej rurą 36 — do jednego ze zbiorników 37.

Perkolator zasila się olejem dopóty, dopóki około 25 do 100 części tegoż w stosunku do jednej części środka odchłaniającego nie przepłynie przez masę, przy czem ilość oleju, którą można oczyścić zapomocą jednego naboju, waha się w tych granicach i zależy od ilości i natury zanieczyszczeń. Skoro przez perkolator 18 przepłynie odpowiednia ilość cieczy, zamyka się zawór 32 i otwiera zawór 33, wskutek czego ciecz obecnie oczyszcza się w drugim aparacie 19. Podczas obróbki cieczy w drugim aparacie środek odchłaniający usuwa się z aparatu pierwszego rurą 38 do mieszarki 39, skąd rurą 40 doprowadza się go do filtru 41 (cedzidło, najwłaściwiej próżniowe). Pompę próżniową oznaczono liczbą 42, zaś jej przewód wylotowy — liczbą 43. Wylot tegoż najkorzystniej jest umieścić w kadłubie cedzidła, aby ewentualne pary lotne mogły powrócić do cedzidła. Stronę ssącą pompy próżniowej łączy się rurą 44 z oddzielnym wilgoci 45, połączonym rurą 46 z odbiornikiem próżniowym 47, do którego rurą 48 sływa z cedzidła 41 przesącz, odpływający następnie rurą 49 do wzmiankowanej już pompy filtrowej 15.

Po oddzieleniu go w filtrze od cieczy środek odchłaniający odprowadza się w jakikolwiek sposób, np. zapomocą przenośnika ślimakowego 50, do pierwszego aparatu ożywiającego 51, gdzie poddaje się go oddziaływaniu gazów gorących, dopływających z pieca 52. Spaliny ciągną z piec-

ca przez kanał 53, zaopatrzony w narząd przepustniczy 54, który pozwala miarkować ilość gazu dopływającego do aparatu ożywiającego. Przepływające przez drugi aparat regeneracyjny 55 gazy ciągną przez kanał dymowy 53 do aparatu pierwszego. Ilość ich można miarkować zapomocą znajdującej się w kanale przepustnicy 54a. Środek odchłaniający z aparatu pierwszego przechodzi do aparatu drugiego przez rurę 51a i przenośniki ślimakowe 51b i 51c. Drugi aparat ożywiający utrzymuje się w temperaturze wyższej niż pierwszy. Najwłaściwszym typem aparatów regeneracyjnych jest urządzenie składające się z kilku umieszczonych jeden nad drugim rusztów, z których każdy przegarniany jest zapomocą promieniowych ramion, doprowadzających i utrzymujących w ruchu ożywiany środek pochłaniający. Gazy ogrzewnicze w kanałach utrzymuje w ruchu dmuchawa 56.

Środek odchłaniający przenosi się z drugiego aparatu regeneracyjnego 55 w jakikolwiek sposób właściwy, np. zapomocą przenośnika ślimakowego 57, do rury 58, skąd przedostaje się on do rozdzielacza — cyklonu 59, w którym zostaje uwolniony od powietrza, następnie zaś do leju nasypowego 10. Powietrze oddzielone w cyklonie odpływa rurą 60 do odpylacza 61, który chwyta w celu ponownego zużytkowania uniesione z powietrzem cząsteczki środka odchłaniającego. Mieszaninę powietrza i środka odchłaniającego przetłacza przez rurę 58 rozdzielacz cyklonowy 59, rurę 60 i odpylacz 61 dmuchawa 62, połączona z wylotem odpylacza.

Te ilości węglowodorów, które ulatują w stanie gazowym z aparatu ożywiającego, uchodzą rurą 63 do chłodnicy 64, gdzie się skraplają i spływają rurą 65 do zbiornika 66 oleju odzyskanego.

Ciecz przed doprowadzeniem jej do perkolatora korzystnie jest, jak to już

wzmiankowano, ogrzać. W każdym razie ciecz podczas obróbki środkiem odchłaniającym należy utrzymać w temperaturze podwyższonej w granicach 120 — 150°C; zaleca się pozostawianie w pobliżu granicy górnej. Osiąga się to, jak już wzmiankowano powyżej, zapomocą ogrzewanego parą płaszczą. Ponieważ perkolatory 18 i 19 połączone są w obieg kołowy, a mianowicie między zbiornikami 27 i 37, rzecz przeto prosta, że w układzie powstaje ciśnienie, wystarczające do utrzymywania wszystkiego oleju w temperaturach przepisanych w perkolatorach — w stanie płynnym.

Do obróbki węglowodorów nienasyconych w stopniu wysokim, zawierających składniki wytwarzające gumę lub zesmalające się, jak np. gazoliny i benzyny, otrzymanych zapomocą rozszczepiania, środek odchłaniający nasycy się kwasem, lub w celu otrzymania wyników najkorzystniejszych, jednym lub więcej tlenkami, a ponadto kwasem; można również dodać kwasów do samych węglowodorów nieoczyszczonych, środek odchłaniający zaś stosować w stanie nienasyconym. Po obróbce cieczy w temperaturze podwyższonej, w sposób opisany powyżej, olej destyluje się.

Do napawania środka odchłaniającego stosuje się tlenki metali, posiadające własność łatwego łączenia się z siarką i wytwarzania związków rozkładających się na gorąco. Tlenki podobne stanowią tlenki miedzi, żelaza, ołowiu, cynku, antymonu i srebra. Najodpowiedniejszym do przeprowadzenia sposobu w myśl wynalazku niniejszego środkiem odchłaniającym jest żel kwasu krzemowego, wyrabiany przez Silica Gel Corporation w Baltimore i napojony tlenkiem miedzi lub mieszaniną tlenków żelaza i miedzi. Najwyższa ilość każdego z użytych tlenków wynosi około 1% w stosunku do ciężaru środka odchłaniającego, t. j. w razie zastosowania jednego

tylko tlenku można go użyć w ilości co najwyżej 1%, w razie użycia dwóch tlenków należy każdego z nich wziąć najwyżej 1%.

W celu objaśnienia sposobu napawania środka odchłaniającego tlenkiem opisuje się poniżej przykład nasycania żelu kwasu krzemowego tlenkiem miedzi; rzecz jednak prosta, że metodę tę można stosować i do tlenków innych metali, jak również i do innych środków odchłaniających. Można wyjść z roztworu wodnego dowolnej mniej więcej łatwo rozkładającej się rozpuszczalnej soli miedziowej. Najwłaściwiej sporządzić roztwór azotanu miedzi o odpowiednim stężeniu, zmieszać go dokładnie z żelem bądź bezpośrednio, bądź zapomocą rozpylania, bądź wreszcie w jakikolwiek inny odpowiedni sposób. Azotan miedzi rozkłada się z łatwością w temperaturze 100 — 150°C, tworząc zielony nierozpuszczalny azotan zasadowy. Azotan ten rozkłada się ze swej strony na nierozpuszczalny tlenek miedzi, wydzielając parę wodną i tlenki azotu. Tworzenie się tlenku miedzi kończy się całkowicie w temperaturze około 545°C, t. j. w przybliżeniu w temperaturze najwyższej, jaką stosuje się przy aktywowaniu środka odchłaniającego.

Przy nasycaniu żelu tlenkiem jednego lub kilku metali postępuje się w sposób podobny, dobierając zawsze sól, jaka rozkłada się w temperaturze najniższej.

Skoro kwas dodaje się do samego podlegającego oczyszczania oleju, wprowadza się go w punkcie 26a po stronie ssącej pompy 26, w ilości mianowicie 0,1% do 0,5% w stosunku do ciężaru obrabianego oleju, o ile posługujemy się kwasem siarkowym o 62° Bé. Można jednak stosować jakikolwiek inny kwas odpowiedni. Ilość jego zależy od stężenia i właściwości zawartych w oleju, a wytwarzających gumę (zesmalających się) składników. Gdy kwas dodaje się do oleju, to środek odchłania-

jący stosuje się w stanie nienasyconym. Skoro jednak kwas dodaje się do żelu, natenczas najkorzystniejsze wyniki osiąga się po nasyceniu żelu ponadto jednym lub więcej tlenkami metali. Kwas, bez względu na to, czy dodano go do żelu, czy też bezpośrednio do węglowodoru, przeprowadza nienasycone składniki oleju w masę w rodzaju gumy, która osadza się na żelu lub podobnym porowatym środku odchłaniającym. Guma, osadzona w ten sposób na środku odchłaniającym, działa katalitycznie w kierunku polimeryzacji podlegających zesmalaniu składników oleju nieoczyszczonego. Z utworzonych w ten sposób produktów polimeryzacji olej oczyszczony odziera się zapomocą destylacji. Zamiast w sposób ciągły, kwas można również doprowadzać okresowo, a mianowicie co najmniej raz przy każdorazowym załadowaniu perkolatora środkiem odchłaniającym. Gdy np. ilość oleju, jaką można oczyścić zapomocą jednego naboju, wynosi 100%, to można dodać do oleju 20% kwasu, wskutek czego utworzy się substancja gumowa, która częściowo osiądzie na środku odchłaniającym, oddziałując, jak to już wspomniano, katalitycznie i polimeryzując podlegające zesmalaniu składniki w pozostałych 80% oleju.

Jak to już zaznaczono powyżej, najkorzystniej stosować, jako środek odchłaniający, żel kwasu krzemowego. Można jednak stosować również bauksyt, ziemię okrzemkową, bentonit, węgiel, glinki odchłaniające i t. p. Materiałów tych nie można jednak, w przeciwieństwie do żelu kwasu krzemowego, regenerować bez uszkodzenia zapomocą ogrzewania do temperatury dowolnie wysokiej, wskutek czego ponowne ich spożytkowanie jest ograniczone.

Natomiast zamiast żelu kwasu krzemowego można z równym skutkiem stosować inne twarde porowate żele, jak np. żel tlenku wolframowego, glinowego lub cynowego.

Powyżej opisano jedną tylko postać wykonania urządzenia do oczyszczania oleju od wytwarzających gumę składników, aby produkt odpowiadał wszelkim wymaganiom rynku. Skoro przerabiany węglowodór nie zawiera wytwarzających gumę, zesmałających się składników, natenczas urządzeniem można posługiwać się w sposób podobny z tą jedynie różnicą, że do środka odchłaniającego, względnie do samej cieczy nie dodaje się kwasu; również odpada destylacja zakańczająca proces oczyszczania.

Skoro chodzi przede wszystkim o usunięcie siarki w postaci pierwiastka, natenczas można stosować środek odchłaniający nienasycony, to znaczy, iż żel kwasu krzemowego stosuje się bez napawania tlenkami, lub kwasem.

We wszystkich przypadkach obróbkę węglowodorów prowadzi się w temperaturze podniesionej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rafinowania węglowodorów płynnych, znamienny tem, że obrabia się je stałym porowatym środkiem odchłaniającym w temperaturze podniesionej i pod ciśnieniem wystarczającym, aby wszelkie węglowodory pozostawały podczas obróbki w stanie płynnym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że węglowodory obrabia się odpowiednim środkiem oddziaływającym polimeryzująco na składniki wytwarzające gumy, przyczem materiał obrabia się porowatym środkiem odchłaniającym w temperaturze podniesionej i pod ciśnieniem, wystarczającym do utrzymywania węglowodorów w stanie płynnym, poczem usuwa się powstałe gumowate produkty polimeryzacji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że środek odchłaniający usuwa

się z cieczy przed usunięciem, najkorzystniej zapomocą destylacji obrobionej cieczy, gumowatych produktów polimeryzacji.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że w charakterze środka odchłaniającego stosuje się porowaty żel twardej, najkorzystniej żel kwasu krzemowego.

5. Sposób rafinowania węglowodorów płynnych w drodze obróbki stałym, porowatym żelem nieorganicznym, uzyskiwanym w drodze krzepnięcia roztworu koloidalnego w żel wodny (hydrożel) z pochłanianiem, t. j. bez wydzielania środowiska rozpraszającego, a zwłaszcza żelem kwasu krzemowego, znamienny tem, że obróbkę skutecznia się w temperaturze podniesionej.

6. Postać wykonania sposobu według zastrz. 5, znamienna tem, że proces prowadzi się pod ciśnieniem, wystarczającym do utrzymywania w stanie płynnym wszystkich węglowodorów.

7. Postać wykonania sposobu według zastrz. 1 — 6, znamienna tem, że stosuje się jedną część środka odchłaniającego na 25 i więcej części cieczy.

8. Postać wykonania sposobu według zastrz. 1 — 7, znamienna tem, że węglowodory płynne obrabia się stałym porowatym środkiem odchłaniającym, najkorzystniej żelem kwasu krzemowego w temperaturze 120 — 150°C.

9. Postać wykonania sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tem, że węglowodory płynne obrabia się w temperaturze podniesionej stałym porowatym środkiem odchłaniającym, najkorzystniej żelem kwasu krzemowego, nasyconym jednym lub więcej tlenkami metali.

10. Postać wykonania sposobu według zastrz. 9, znamienna tem, że ilość każdego z użytych tlenków wynosi co najwyżej 1% na wagę środka odchłaniającego.

11. Postać wykonania sposobu według zastrz. 9 i 10, znamienna tem, że jako

tlenek stosuje się tlenek miedzi lub mieszaninę tlenków miedzi i żelaza.

12. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamiennej tem, że w charakterze środka wywołującego polimeryzację stosuje się kwas.

13. Postać wykonania sposobu według zastrz. 12, znamiennej tem, że węglowodory płynne obrabia się w temperaturze podniesionej stałym porowatym środkiem odchłaniającym, nasyconym kwasem, najkorzystniej siarkowym, poczem poddaje destylacji.

14. Postać wykonania sposobu według zastrz. 13, znamiennej tem, że ilość kwasu użytego nie przenosi 5% na wagę suchego porowatego tworzywa.

15. Postać wykonania sposobu według zastrz. 12, znamiennej tem, że do samej oczyszczonej cieczy dodaje się nieznaczna ilość kwasu i ciecz zakwaszoną obrabia w temperaturze podniesionej stałym porowatym środkiem odchłaniającym, najkorzystniej żelem kwasu krzemowego, poczem destyluje.

16. Postać wykonania sposobu według zastrz. 15, znamiennej tem, że kwas stosuje się w ilości 0,1% do 0,5% w stosunku do oleju.

17. Postać wykonania sposobu według zastrz. 1 — 12, znamiennej tem, że węglowodory obrabia się w temperaturze podniesionej stałym porowatym środkiem odchłaniającym, najkorzystniej żelem kwasu krzemowego, nasyconym jednym lub kilku tlenkami metali, a oprócz tego kwasem, a następnie poddaje destylacji.

18. Postać wykonania sposobu według zastrz. 1 — 15, znamiennej tem, że wyczerpany środek odchłaniający poddaje się regeneracji, stosując kwas zastępujący kwas zużyty, poczem środek stosuje się ponownie do oczyszczania węglowodorów płynnych.

The Silica Gel Corporation.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

