

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

RAZRED 12 (4)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

IZDAN 1. NOVEMBRA 1929.

## PATENTNI SPIS ŠT. 6462.

### Compagnie Internationale pour la Fabrication des Essences & Pétroles (C. S. F. E. P.) Paris.

Postopek in priprava za čiščenje plina v kontinuirnem obratu pri izdelovanju goriv. Prijava z dne 4. avgusta 1928. Velja od 1. maja 1929.

Zahtevana prvenstvena pravica z dne 8. avgusta 1927. (Francija).

Da se plini, ki izvirajo od zgorevanja, destilacije ali splinjenja ogljik vsebujočih mas, čistijo v vročini v svrhu, da se iz njih odstranijo žveplove spojine, je bilo predlagano uporabljati kovine ali okside v različnih oblikah, ki se združijo z žveplom ob tvorbi žveplo vsebujočih spojin.

V plinih vsebovane žveplene spojine se lahko delijo v dve skupini, po eni strani v žveplove spojine anorganske narave, katerih glavni zastopnik je žveplovodik ( $H_2S$ ), in po drugi strani v organske žveplove spojine, ki so v glavnem naslednje: žveploogljik ( $CS_2$ ), merkaptani ( $C_2H_5SH$ ) in pod. in thiopheni ( $C_4H_4S$  itd.).

Žveplovodik se lahko odstrani s pomočjo kovin ali njih oxydov n. pr. niklja ali nikljevega oxyda ob tvorbi nikljevega sulfida in razvijanju vodika ali vode. Tvorjeni nikljevi sulfidi se dajo s svoje strani lahko razkrojiti ob povratni tvorbi nikljevih oxydov.

Kar se tiče organskih žveplovih spojin, se lahko dajo razkrojiti z izvestnimi kovinami ali oxydi; en del osvobojenega žvepla se veže po kovinah, medtem ko uhaja ostanek kot žveplovodik, ki se lahko s svoje strani zadrži na zgoraj opisani način.

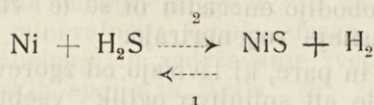
V patentu br. 5488 sta opisana postopek in priprava, s pomočjo katerih se žveplo odstranjuje v krogotoku postopka pretvarjanja plinov, ki izvirajo iz goriva ali težkega ogljikovodika, v lahke ogljikovodike. Postopek obstoja v obdelovanju plinov v treh zaporedoma tačenih čistilnih

aparatih, katerih prvi služi v to, da zadrži skoro ves žveplovodik, drugi oprostí in zadrži en del v organskih spojinah vsebovanega žvepla, tretji pa veže žveplovodik, ki se je eventualno tvoril v drugem aparatu.

Regeneriranje čistilnih aparatov se v industrijskih napravah izvrši perijodično v gotovih časovnih dobah, katerih veličina leži med eno in več urami; to odvisi od obdelovane tvarine.

Pokazalo pa se je, da pri uporabi čistilnih mas, ki se dajo lahko in hitro regenerirati potom strujajočega zraka ali kisika z ali brez naknadnega provajanja reducirajočih plinov, preostanejo v plinih pri delovni temperaturi sledovi žveplovodika.

To dejstvo je objasnjeno po reakcijski enačbi:



ki pri uporabi Ni v smeri puščice 1 prične potekati od približno  $225^\circ$  dalje. V splošnem je reakcijska hitrost izredno mala, tako mala, da je praktično težko odkriti žveplovodik, katerega prostornina ima veličino 0.0001 prostornine plinov, ki zapuščajo čistilne aparate.

Predležeci izum omogoča v industrijskih napravah pri proizvodnji goriv popolno odstranitev žvepla vključno sledove, ki uhajajo v obliki žveplovodika iz čistil-



nih baterij, ki so šaržirane s kovinsko maso, ki se da lahko regenerirati.

V smislu izuma se paralelno tačeni čistilni aparati, ki so izmenoma približno 1 do 6 ur dolg ov obratu, oz. v regeneraciji, kombinirajo s parom dodatnih pomožnih aparatov, ki so znatno manjši in priključeni na izhod čistilnika kot takega. Vsak izmed teh pomožnih aparatov vsebuje kovinsko čistilno maso, n. pr. baker, v zelo fino porazdeljenem stanju na nosilni masi, kakor n. pr. porcelanu ali pod. (biskvitu, glini, porozni polukamenini), pri čemer mora biti sulfid kovine pri reakcijski temperaturi (približno 250°) stabilen. Vsak izmed aparatov je izmenoma v perijodah od enega do treh tednov sklopljen z ostalo napravo, medtem ko je odgovarjajoči drugi aparat stavljen izven obrata, da se izprazni in zopet šaržira ali na drug način regenerira.

Kakor je razvidno se lahko na ta način vzdrži kontinuiran obrat, pri katerem se morajo različne, paralelno tačene baterije čistilnikov kot takih v perijodah od par ur staviti v obrat in v svrhu regeneracije izven obrata, medtem ko se oba manjša pomožna aparata, ki vsebujeta kovinsko maso s stabilnim sulfidom pri obratovalni temperaturi, stavljata v in izven obrata v znatno daljših perijodah v izmeri enega ali večih tednov. Ti pomožni čistilniki so lahko razporejeni skupno za vso paralelno tačeno baterijo čistilnikov kot takih.

Priključena risba kaže shematično kot primer napravo za čiščenje plinov in par, ki izvirajo od destilacije snovi kakor lignit, šota ali ter.

Postopek in aparat v smislu izuma se lahko uporabljata v kombinaciji z vsemi postopki in aparati prijavitke, pri katerih gre za to, da se plini pred svojo katalitično presnovo v tekoča goriva s pomočjo kovinskih ali kovinsko-oxydičnih čistilnih mas osvobodijo onečistin in se te čistilne mase kasneje regenerirajo.

Plini in pare, ki izvirajo od zgorevanja, destilacije ali splinitve ogljik vsebujočih materialij, se ev. po odsebitvi izvestnih pod 400° C vrečih produktov vodijo n. pr. skozi odcepljene provale A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> in A<sup>4</sup> do voda A, kateri odcepi so opremljeni s pipami a<sup>1</sup>, a<sup>2</sup>, a<sup>3</sup>, a<sup>4</sup> in se nahajajo v paralelno tačenih čistilnih aparatih B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup>, B<sup>3</sup> in B<sup>4</sup> kot takih ter se lahko izmenoma stavlja v obrat in v svrhu regeneracije izven obrata, pri čemer znaša obratovalna perijoda 1—6 ur z ozirom na naravo izhodnega materialja.

Čistilnika B<sup>1</sup> in B<sup>2</sup> naj bosta na primer v obratu, medtem ko naj se istočasno v baterijah B<sup>3</sup> in B<sup>4</sup> vrši regeneracija čistil-

nih mas potom odstranjevanja in pridobivanja žvepla.

V smislu izuma se očiščeni plini in pare pred vpuščanjem v aparate, kjer se izvrši njihovo nabogatenje v prisotnosti katalizatorjev, osvobodijo od sledov žveplovodika, katere še lahko vsebujejo in sicer s tem, da se jih pošlje skozi pomožni čistilni aparat E<sup>1</sup> oz. E<sup>2</sup> manjše velikosti, v katerem se nahaja masa kakor n. pr. baker, v kovinski ali oxydni obliki v fini porazdelitvi na nosilni masi iz porcelana in pod. (biskvita, gline, porozne polukamenine), ki tvori z žveplom sulfid, ki je stabilen pri reakcijski temperaturi.

Vsled malih množin žveplovodika, ki dospe skozi provode C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>, C<sup>3</sup>, C<sup>4</sup> in zbiralni provod C v pomožni aparat E<sup>1</sup>, zadostuje tak aparat običajno za vse baterije C<sup>1</sup>—C<sup>4</sup> in sicer lahko trajajo perijode, med katerimi sta E<sup>1</sup> in E<sup>2</sup> izmenoma v obratu, 1—6 tednov z ozirom na naravo izhodnih snovi.

Naprava, kakršna je razložena v izvedbenem primeru, deluje v kombinaciji z drugimi, od prijavitke uporabljanimi sredstvi kakor sledi:

Čistilnika B<sup>1</sup>, B<sup>1</sup> n. pr. sta šaržirana z nikljevim oxydom ali kakšnim drugim kovinskim oxydom in se ravnokar nahajata v obratu, medtem ko sta čistilna aparata B<sup>3</sup> in B<sup>4</sup> v regeneracijski perijodi. Pipe a<sup>1</sup>, a<sup>2</sup>, c<sup>1</sup>—c<sup>2</sup> so odprte in pipe a<sup>3</sup>, a<sup>4</sup>, c<sup>3</sup>, c<sup>4</sup> zaprte. Pomožni čistilni aparat E<sup>1</sup> naj bo v obratu, potem sta pipi d<sup>1</sup>, e<sup>1</sup> odprti, pipi d<sup>2</sup>, e<sup>2</sup>, pa zaprti. Pomožni čistilni aparat E<sup>2</sup> se lahko med tem časom izprazni in zopet šaržira.

V smislu izuma, ki tvori predmet enega izmed patentov istih izumiteljev, poseduje vsak izmed čistilnikov B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup>, B<sup>3</sup>, B<sup>4</sup>, na vstopni strani poleg cevne nastavka A<sup>1</sup>... za vstop plinov in par, ki naj se čistijo, s pipo a<sup>1</sup>, še dva izpustna nastavka I<sup>1</sup>, J<sup>1</sup> s pipami (i<sup>1</sup>, j<sup>1</sup>...). ki se končujejo v skupnih zbiralnih ceveh I, J, ki sta zvezani s posodo K za odlaganje žvepla. Ti nastavki služijo za odstranjevanje produktov regeneracije. Slednja se izvrši, kakor je navedeno v naslednjem, ob dostopu zraka ali oxydacijskega sredstva, ki vstopa iz cevi G skozi nastavek G<sup>1</sup>, ki je razporejen na izhodu čistilnega aparata kot takega, pri čemer se vrši pred to obdelavo in ji sledi dovod reducirajoče učinkujočih plinov (n. pr. vodika ali vodnega plina); slednji plin prihaja skozi cev H in vstopa skozi nastavek s pipo f<sup>1</sup>, potem ko je poprej šel eventualno skozi razdelilni filter F<sup>1</sup>.

Ako so čistilni aparati v obratu, tedaj so pipe i<sup>1</sup>, i<sup>2</sup>, j<sup>1</sup>, j<sup>2</sup>, f<sup>1</sup>, f<sup>2</sup>, g<sup>1</sup>, g<sup>2</sup> nastavkov



zaprte z izjemo vpustnih nastavkov A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> in izpusnih nastavkov C<sup>1</sup>, C<sup>2</sup>.

Med obrtvalno perijodo (ki traja eno ali več ur) čistilnih aparatov B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup> se izvrši regeneracija mase kovinsko-oxydne mase v čistilnih aparatih B<sup>3</sup>, B<sup>4</sup>. Ta regeneracija se izvrši v treh perijodah.

1. perijoda: Pipe a<sup>3</sup>, a<sup>4</sup> c<sup>3</sup>, c<sup>4</sup> so zaprte, najprej se odpro pipe i<sup>3</sup>, f<sup>3</sup>, h<sup>3</sup> in i<sup>4</sup>, f<sup>4</sup>, h<sup>4</sup>. Tako se pusti skozi cev H in pipi h<sup>3</sup> in h<sup>4</sup> vstopati reducirajoči plin pri temperaturi 300 do 400° C, in sicer skozi izstopni konec aparatov B<sup>3</sup>, B<sup>4</sup>, t. j. skozi cono, v kateri je vsebina žvepla najmanjša.

Na izstopnem koncu nastavkov f<sup>3</sup>, f<sup>4</sup>, je lahko predviden razdelilni filter (F<sup>3</sup>, F<sup>4</sup>) t. j. kurjena posoda, ki vsebuje n. pr. kovino, na primer nikelj, v fini porazdelitvi na nosilcu iz porcelana ali pod., in ki prisili, da vodik reducirajočega plina pasira v molekularnem stanju oz v nascentnem stanju in s tem povzroča uvod reakcije.

Reducirajoče učinkujoči, v danem slučaju ogreti plin, reducira pri vstopu v cono, kjer čistilna masa, ki je slabo obložena z žveplom, vsebuje še znatno množino oxyda, sulfide in oxyde v kovino, ob razvijanju žveplovodika in vodne pare, ki odhajajo skozi odprta nastavka I<sup>3</sup>, I<sup>4</sup> in dosepejo skozi zbiralnik I v posodo K, ki je šaržirana z vodo. To vodenje plina nima samo namena osvoboditi kovino z ozirom na drugo regeneracijsko perijodo, temveč ima tudi namen tvoriti žveplovodik, ki reducirajoče učinkuje na med drugo perijodo tvorjeni SO<sub>2</sub> in osvobojuje žveplo.

2. perijoda: Pipe h<sup>3</sup>, f<sup>3</sup>, i<sup>3</sup>, h<sup>4</sup>, f<sup>4</sup>, i<sup>4</sup> se zapro, in odpro se pipe g<sup>3</sup>, g<sup>4</sup>, j<sup>3</sup>, j<sup>4</sup>. Skozi provoda G<sup>3</sup> in G<sup>4</sup> pustimo dotekati topli zrak ali kisik. V izstopni coni tvorjena kovina se oxydira in se dovede do žarne vročine. Tako se dosežejo lokalno v B<sup>3</sup> in B<sup>4</sup> potom toplote, razvite med reakcijo med kovino in kisikom, cone višje temperature. Nastale kalorije postanejo razpoložljive, da započnejo reakcijo kisika na prisotne sulfide v ostalem delu aparatov B<sup>3</sup> in B<sup>4</sup>.

Žveplovodik in vodna para, ki se tvori, dospeta skozi cevna nastavka J<sup>3</sup>, J<sup>4</sup> in zbiralnik J v posodo K. Čim je ta operacija končana, zapremo pipe g<sup>3</sup>, g<sup>4</sup>, j<sup>3</sup>, j<sup>4</sup>.

Izumitelji so našli, da učinkovanje zraka ali kisika povzroča istočasno z regeneracijo kovinskih oxydov, ki služijo kot čistilna masa, tvorbo bazičnih sulfatov, n. pr. (NiO, NiSO<sub>4</sub>). Ako bi se uporabljal čistilnik, ki vsebuje bazične sulfate, tedaj bi se ti reducirali po plinu, ki naj se čisti, ob razvijanju SO<sub>2</sub>. Žveplasta kislina bi se vodila čez katalizatorje, kjer bi se ob

prisotnosti niklja s svoje strani reducirala ob tvorbi H<sub>2</sub>S, ki bi otroval katalizator. Treba je torej te sulfate popolnoma razrušiti, predno se stavi čistilnik v obrat. To pa je namen 3. perijode.

3. perijoda: Reducirajoče učinkujoči plini se vodijo skozi pipi f<sup>3</sup> in f<sup>4</sup>, ki sta eventualno lahko opremljeni z razdelilnima filtroma F<sup>3</sup> in F<sup>4</sup>. Žveplasta kislina, ki se tvori, se spušča skozi odprti pipi j<sup>3</sup> in j<sup>4</sup> v cev J, medtem ko sta pipi g<sup>3</sup> in g<sup>4</sup> zaprti.

Medtem ko se vrši regeneracija v B<sup>3</sup> in B<sup>4</sup>, se je čistilna masa v aparatih B<sup>1</sup> in B<sup>2</sup> ob izvrševanju svojega učinka sulfurirala. Sledovi od H<sub>2</sub>S, ki se zadržujejo v plinih in parah, se odstranjujejo po kovini pomožnega čistilnika E<sup>1</sup>. Nato se lahko s prestavitvijo pip vklopita v čistilni proces aparata B<sup>3</sup> in B<sup>4</sup>, medtem ko v aparatih B<sup>1</sup> in B<sup>2</sup> pristopimo k regeneraciji.

Ta menjava v perijodah se izvrši tekom nekoliko ur — točen čas je vsakokrat odvisen od snovi, ki naj se obdelujejo, — dočim naj se menjajoče se vklopljanje dodatnih čistilnih aparatov E<sup>1</sup> in E<sup>2</sup> izvrši v perijodah, ki trajajo eden ali več tednov.

Bakrov sulfid ali drugi sulfid, ki se je tvoril v dodatnih aparatih manjše veličine, se lahko regenerira na znani način v kovino.

Samoobsebi se razume, da se dodatni aparati malih dimenzij, katerih vklopljanje in odklopljanje se vrši v daljših perijodah od perijod čistilnih aparatov kot takih, lahko sklopijo tudi z drugimi, tukaj ne omenjenimi aparati istih izumiteljev. Čistilni aparati B<sup>1</sup>, B<sup>2</sup>, B<sup>3</sup>, B<sup>4</sup> kot taki, imajo torej lahko, namesto da obstojajo iz ene same posode kakor je to slučaj v izvedbenem primeru, tri medseboj zvezane posode tačene v vrsti, kakor je opisano v patentu br. 5488, pri čemer je vstopna posoda namenjena predvsem za zadržavanje mineralnega žvepla, druga posoda za osvobojenje in zadržavanje žvepla iz organskih spojin in tretja za zadržavanje žvepla od H<sub>2</sub>S, ki se je tekom vezanja organskega žvepla zopet tvoril. Pripomniti treba, da morajo biti v tem slučaju cevni nastavki (I<sup>1</sup>, J<sup>1</sup>, I<sup>2</sup>, J<sup>2</sup>, I<sup>3</sup>, J<sup>3</sup>...) razporejeni na posodi, stoječi pri vhodu aparata, in cevni nastavki (F<sup>1</sup>, G<sup>1</sup>, F<sup>2</sup>, G<sup>2</sup>...) na izhodni posodi.

Pomožni čistilni aparati so lahko razporejeni tako, da se dajo hitro demontirati in montirati ali tudi tako, da se lahko na mestu izpraznijo in zopet znova šaržirajo. Končno se lahko razporejeni tudi tako, da se lahko na mestu regenerira bakrov sulfid v kovino.



Namesto dveh ločenih zbiralnikov I in J se lahko pri opisani razporedbi namesti tudi en sam zbiralnik in v vsakem čistilnem aparatu kot takem ena sama cev za odhajanje  $H_2S$  in  $SO_2$ .

### Patentni zahtevi?

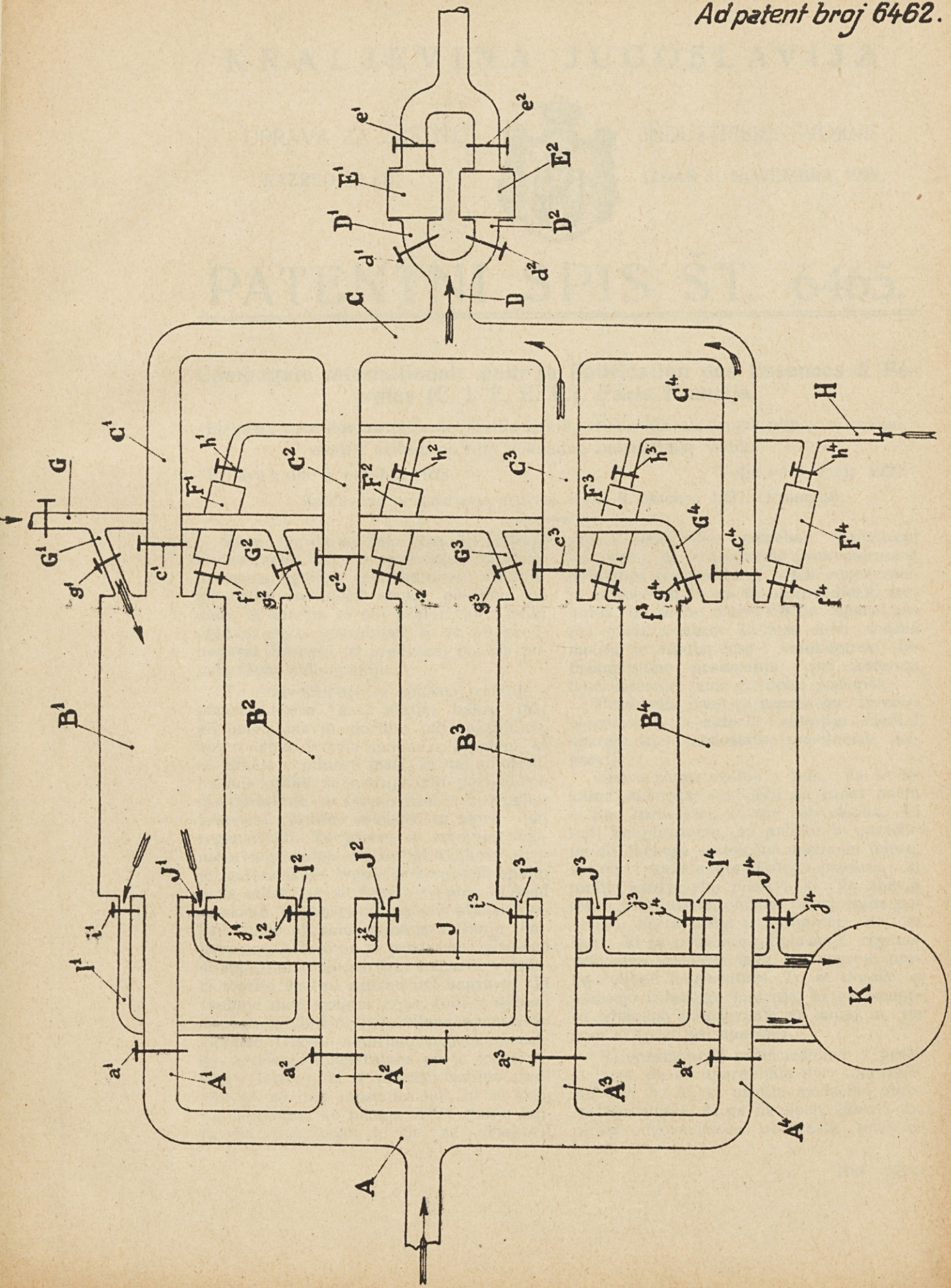
1) Postopek za čiščenje vročih plinov v kontinuirnem postopku pri izdelovanju goriv, pri čemer se na znani način izvrši čiščenje s pomočjo čistilnih mas nikljevega suboxyda, ki more tvoriti sulfid, in pri čemer je regeneracija omenjenih suboxydov hitro izvedljiva s pomočjo dveh serij aparatov, ki so izmenoma v obratu in izven obrata v perijodah ene do večih ur, označen s tem, da je s čiščenjem kombinirano dodatno čiščenje v svrhu, da se zadržujejo sledovi sopotegnjenega žvepla, s pomočjo čistilnih mas, n. pr. bakra, katerih sulfid so pri delovni temperaturi stabilni in so razporejeni v paralelno tačenih dodatnih aparatih, ki so priključeni na čistilnike kot take in posedujejo manjše dimenzije ter se izmenoma vklopijo v obrat in izklopijo iz obrata z bistveno daljših perijodah trajajočih eden do več tednov.

2.) Naprava za izvedbo postopka po zahtevu 1.), obstoječa iz dveh dodatnih čistilnih aparatov ( $E^1$ ,  $E^2$ ) manjših dimenzij s pipami ( $d^1$ ,  $e^1$ ,  $d^2$ ,  $e^2$ ) paralelno tačenih

z zbiralnikom (C, D) za očiščene pline, iz serije čistilnih aparatov ( $B^1$ ,  $B^2$ ,  $B^3$ ,  $B^4$ ) kot takih, paralelno tečenih na dotočno cev (A) in na izstopnem koncu opremljenih s cevmi ( $C^1$ ,  $C^2$ ,  $C^3$ ,  $C^4$ ) za izstop očiščenih plinov, nadalje iz dveh s pipami opremljenih cevskih nastavkov, katerih eden služi za vstop reducirajoče učinkujočega plina, eventualno skozi razdelilni filter ( $F^1$ ,  $F^2$ ,  $F^3$ ,  $F^4$ ), drugi ( $G^1$ ,  $G^2$ ,  $G^3$ ,  $G^4$ ) pa za poznejše dovajanje zraka ali kisika, pri čemer je vsak izstopni konec čistilnih aparatov opremljen razen z vpustnim nastavkom ( $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ) za pline in pare, ki naj se čistijo, še s cevskimi nastavki za izstop žveplovodika in vodne pare, ki se tvorita pri redukciji slabo sulfurirane zaostajajoče čistilne mase v kovino, in za poznejši izstop žveplaste kisline, ki nastaja pri prevajanju zraka in kisika iz močno sulfurirane čistilne mase, pri čemer se žveplovodik in žveplosta kislina moreta polagoma odvajati in prestrezati v skupni posodi (K), v katero se dovaja voda.

3.) Postopek za čiščenje s pomočjo aparata, opisanega v zahtevu 2.), označen s tem, da se vrši regeneracija najprej s pomočjo vpihavanja reducirajoče učinkujočih plinov pred regeneracijo kot tako s tokom vročega zraka ali kisika, nakar se vrši drugo učinkovanje reducirajočega plinskega toka, ki služi za razkrajanje bazičnih sulfatov.









**Ispravka patentnog spisa br. 6462.**

Naziv firme treba pravilno da glasi: **Compagnie Internationale pour la Fabrication des  
Essences & Pétroles (C. I. F. E. P.).**

**Uprava za Zaštitu Ind. Svojine.**

