

# KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

RAZRED 23 (1)

IZDAN 1. SEPTEMBRA 1926.

## PATENTNI SPIS ŠT. 3796.

The Silica Gel Corporation, Baltimore, U. S. A.

Postopek in priprava za rafiniranje olj in vosku podobnih snovi.

Prijava z dne 14. marca 1923.

Velja od 1. junija 1925.

Prvenstvena pravica z dne 16. marca 1922. (U. S. A.)

Pričujoči izum se tiče postopka kakor tudi priprave za rafiniranje olj in voskov. V SHS patentu št. 2417 je obrazloženo, da porozna telesa z ultramikroskopičnimi porami pod gotovimi pogoji adsorbirajo iz raztopine čisto gotove raztopljene sestavine. Našlo pa se je, da je mogoče rafinirati olja potom adsorpcije raztopljenih onečistin s pomočjo poroznih teles, pri čemur je samo predpostavljeno, da ima adsorbjuči porozni material (adsorbcijski material) napram tvarini, ki se ima adsorbirati, manjšo površinsko napetost kakor napram olju.

Pričujoči izum sestoji torej v bistvu v tem, da se v olju se nahajajoče onečistine vežejo v porah adsorbcijskega materiala z ultramikroskopičnimi votlinami potom adsorpcije, na kar se porozni adsorbcijski material oprusti adsorbcijskih snovi ter se iznova uporablja v enako svrhu.

V svrhu pojasnjenja izuma bodi le-ta opisan na podlagi enega posameznega primera, namreč rafiniranja petrolejskih produktov kakor n. pr. gazolina ali svetilnega petroleja, pri čemur pa se poudarja, da se izum razteza na rafiniranje olj in vosku podobnih snovi na splošno, in sicer vegetabilnih, animalnih in mineralno-oljnih produktov v najširšem zmislu besede, kakor tudi produktov mineralnega in sintetičnega izvora, vstevši benzin, toluol, ogljikov tetraklorid in anilin.

Bistvo izuma se da najbolje prikazati z istočasnim opisom priredbe, ki je prikazana na risbi. Na njej je

Sl. 1 vid splošne priredbe za rafiniranje tekočin kakor n. pr. petrolejskih produktov, in sicer v shematskem prikazanju;

Sl. 2 je primerično izabrana izvedbena oblika za to napravo potrebnih agitatorjev (mešalnikov, burkalnikov) v prerezu;

Sl. 3 je primerično izabrana izvedbena oblika separatorjev, tvorečih sestavine te naprave, v prerezu;

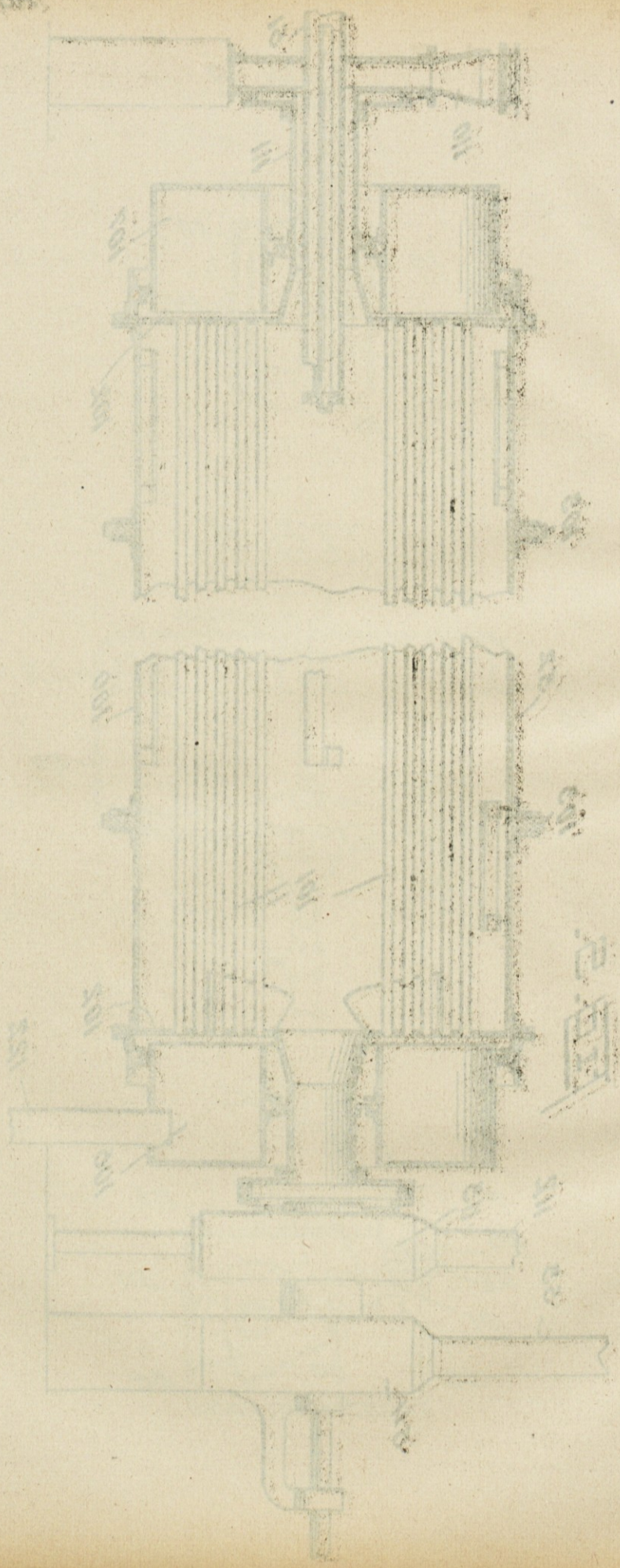
Sl. 4 je pojilna (dovajalna) priprava v tlorisu oziroma vodoravni prerez po črti 4-4 slike 1;

Sl. 5 je ena izvedbena oblika regeneracijske priprave v podolžnem prerezu.

V že omenjenem patentnem opisu je navedeno, da se raztopljena snov adsorbira iz raztopine pod gotovimi pogoji s pomočjo poroznih teles z ultramikroskopičnimi porami. Pore za postopek potrebnega adsorbcijskega materiala morajo biti tako majhne da je prav težko ugotoviti in omejiti njihovo veličino. Kot pripomoček za tako določitev more služiti metoda, da se ugotovi ono vodno množino, katero adsorbira en gram dotičnega materiala, ako se izpostavi istega učinkovanju vodne pare ob gotovi temperaturi in gotovem parcijalnem tlaku vodne pare, dokler se ne doseže stanje ravnomočja.

Ako se vrine kapilarno cev v tekočino, ki omaka ostenje te cevi, se tekočina v cevi postavi višje kakor zunaj nje, pri čemur je višina dviga, t. j. razlika nivoja v cevi in zunaj nje, odvisna od premera cevi. Tekočina utрпи v cevi znižanje par-

Handwritten text at the top left of the page, possibly a title or reference number.



nega tlaka, ki pa se more zaznati samo, ako je premer cevi izredno majhen, in katero narašča v trdnem razmerju z zmanjšanjem premera. Množine vode, ki jo adsorbira porozno telo ob dani temperaturi in gotovem parcijalnem tlaku, je odvisna tako od velikosti posameznih votlin kakor tudi od skupnega voluma istih. Z določitvijo količine dane tekočine n. pr. vode, ki jo adsorbira eno ali drugo porozno telo ob dani temperaturi in danem parcijalnem tlaku, se ima torej sredstvo v roki, da se primerja velikost in volum v dveh različnih adsorbirajočih materialih se nahajajočih por. Tako n. pr. ima 1 gram gela kremenove kisline celokupno votlino od preko 0.41 cm<sup>3</sup>. Z drugimi besedami, ako se pore gela kremenove kisline popolnoma napolnijo z vodo, znaša vzprejeta množina vode približno 41% prvotne teže gela. Od te celokupne votline gela kremenove kisline sestoji dovoljno velik odstotni del iz tako majhnih por, da adsorbira gel pri 30° C in pri parcijalnem tlaku od manj kot 22 mm živega srebra v ravnovesju z vodno paro približno 21% svoje lastne teže vode. Kremenova glača in kostno oglje ne adsorbirata pod navedenimi razmerami praktično nobene vode, dočim vzame visokoaktivno lesno oglje n. pr. lesno oglje kokosovega oreha, več vode vase kakor imenovani gel kremenove kisline. Iz tega sledi, da kremenova glača in kostno oglje nimata v omenjanja vrednem izmeru tako majhnih por, kakoršne tvorijo večji del v gelu kremenove kisline. Po drugi strani ima visokoaktivno lesno oglje več por te majhne velikosti, kakor jih ima gel kremenove kisline.

Ugotovilo se je, da substance, ki adsorbirajo pri 30° C in parcijalnem tlaku od kakih 22 mm živega srebra manj kot približno 10% svoje teže vode, niso dovoljno drobnoporozne, da bi imele praktično vrednost za adsorpcijo raztopljenih sestavin iz raztopin. Za pričujoči postopek so torej sposobne samo take adsorpcijske materialije, ki morejo pri 30° C in parcijalnem tlaku kakih 22 mm živega srebra v ravnovesju z vodno paro adsorbirati vode najmanj 10% lastne teže.

Za izvedbo postopka prav posebno sposoben material je gel kremenove kisline take strukture, kakor se dobi, ako se gel naredi po načinu, kakor je opisan v amerškem patentu števil. 1.297.724. V slučajih, za koje gel kremenove kisline ni sposoben, se lahko uporabljajo geli druge vrste ali druge adsorpcijske materialije, predpostavljeno da imajo dovolj veliko število primerno majhnih por, tako n. pr. visokoaktivno rastlinsko oglje (lesno oglje),

geli železnega oksida, cinovega oksida, aluminijevega oksida, wolframovega oksida, zirkonijevega oksida in titanijevega oksida.

Trdi, porozni gel kremenove kisline, ki se s koristjo uporablja za pričujoči postopek kot adsorpcijsko sredstvo, je treba dobro razločevati od posušene, gelatinozne oborine, ki se n. pr. dobi, ako se natrijev silikat zmeša s kislino in se pri tem nastajajoči talog posuši. Ta produkt nima porozne strukture, kakor jo ima po omenjenem patentu ali s pomočjo dialize (po Graham-u) narejeni gel in tudi ne more z adsorpcijo odstraniti raztopljenih sestavin iz kake raztopine v meri, ki bi zadoščala za prakso.

V smislu omenjenega patenta se uporablja ta obe komponenti, namreč kislina raztopina dotičnega kremenovo kislino vsebujočega izhodnega materiala, v takih koncentracijah in množinskih razmerjih, da se dobi vsled reakcije silikata s kislino homogena koloidna raztopina kremenove kisline. Takojšnja koagulacija mase se zadržuje s pomočjo temeljitega, jako živahnega burkanja med mešanjem. Čez 3 ali 4 ure, od hipa zmešanja se zmes strdi, ne da bi se naredil talog, v homogeno galertno maso, ki poda, ako se jo posuši na način, kakor je opisan v omenjenem patentu, trd, porozen gel z ultramikroskopskimi porami.

Kakor je obrazloženo v patentnem spisu števil. 2417, se adsorbira iz raztopine ona sestavina, ki ima napram stenam poroznega adsorpcijskega materiala najmanjšo površinsko napetost, z drugimi besedami, ona sestavina, ki najlažje omaka adsorpcijski material. Nadalje se izločevanje nove faze iz raztopine vrši toliko lažje, čim manjša je raztopnost dotične substance v raztopilu. Kot merilo za raztopnost se lahko vzame kritična raztopilna temperatura. Najugodnejši adsorpcijski učinek se doseže pri oni raztopini, koji gre najvišja kritična raztopilna temperatura. Nadalje vpliva na stopnjo adsorpcije tudi razlika v gostoti posameznih raztopinskih sestavin. Čim manjša je razlika v gostoti, tem večja je adsorpcija kake posamezne sestavine iz raztopine.

Po teh temeljnih obrazložbah naj se zdaj opiše pričujoči izum in sicer v njegovi uporabi na rafiniranja gazolina ali svetilnega petroleja, akoravno mu gre, kakor rečeno, povsem splošna uporabnost za olja vsake vrste.

Gazolin in svetilni petrolej, najsi se pridobivata po obični destilaciji ali po razkrojni destilaciji, ki je znana pod imenom „cracking-proces“, ali „krakanje“, vsebujeta

nasplošno žveplene spojine, imata neprijeten, takozvan „kisli“ vonj in žolto barvo. Te lastnosti seveda kolebajo pri različnih produktih vnotraj širokih mej, odvisne so od provenijence surovega olja in tudi od tega, ako gre za produkt normalne destilacije ali za crack-produkt.

Mnogo se je že potrošilo poskušanja, da bi se ugotovilo, v kateri obliki se nahaja žveplo v gazolinu ali svetilnem petroleju, ne da bi se bilo posrečilo dodobra razjasniti to vprašanje. Znano je, da se nahaja žveplo v najmanj dveh oblikah, namreč v eni, ki podaja gotovo barvno reakcijo, ki je v sledečem označena kot „doctor test“ obstoja v tem, da se pridoda ogljikovodikovemu ugledu, ki se ima preiskati, raztopino svinčevega oksida in natrijevega hidroksida. Po vsej verjetnosti vsebujeta navadni nerafinirani gazolin in svetilni petrolej menjajočo se množino kompliciranih organskih žvepljenih spojin, od kojih reagirajo nekatere pri „doctor test-u“ pozitivno, to se pravi, povzročijo pobarbanje raztopine. Poleg tega lahko ti petrolejski destilati vsebujejo tudi enostavnejše žveplene spojine (mogoče take različne vrste), ki reagirajo pri „doctor test-u“ negativno, tako da se s dodatkom označene raztopine ne povzroči nikako pobarvanje. Sodi se tudi, da vsebujejo marsikatero vrsto gazolina elementarno (kovinsko) žveplo raztopljeno. Kakor znano, poda raztopina žvepla pri preizkušnji z „doctor testom“ negativen rezultat. Nadalje je znano, da gotove vrste gazolina in svetilnega petroleja, ki vsebujejo žveplo ter podajo negativen „doctor test“, zatem pozitivno reagirajo, ako so nekaj časa stale. Taka izpremena se pospeši z učinkovanjem svetlobe in toplote, nadalje s stikom z zrakom (kisikom) in vlago. Resnično se večkrat prigodi, da gazolin in svetilni petrolej, ki sta bila s kemijskimi sredstvi toliko rafinirana, da poda „doctor test“ negativen rezultat, reagirata pri pozneje ponovljeni preizkušnji vseeno pozitivno.

Isto velja tudi glede barve in vonja. Gazolin se da n. pr. s kemijskimi sredstvi kakor žvepleno kislino, alkalijami in svinčevim oksidom toliko rafinirati, da postane produkt svitel kot voda ali malone svitel kot voda in da ima takozvani „sladki“ vonj. Toda ta po vsem prividu v vsakem oziru zadovoljujoči produkt bo čez nekaj časa, zlasti ako je izpostavljen vplivom svetlobe, vlage in kisika, vzlic temu navzel žolto barvo in tudi „kisli vonj“.

Domneva se, da povzročajo zopetni pojav pozitivne barvne reakcije „doctor test-a“ kemijski procesi, ki se vrše po rafiniranju in po kojih se žveplo in žveplene

spojine, ki se pri rafiniranju niso odstranile, izpremene v druge spojine, ki reagirajo pri „doctor test-u“ pozitivno. Te pretvorbe ne obsegajo, kakor se čini, samo žvepla, temveč tudi gotove nenasičene sestavine gazolina. Istim ali sličnim izpremenam rafiniranega produkta se mora tudi pripisati, da nastane „kisli“ vonj in da se tvorijo lepljive substance, ki ostanejo v gazolinu raztopljene ter mu dajejo žolto barvo.

Petrolejski produkti, kakor gazolin in svetilni petrolej, in sicer tudi taki z visoko vsebnostjo nenasičenih primesi, ki so bili rafinirani s pomočjo pričujočega postopka, ostanejo neomejeno dolgo brezbarvni oziroma čisti kot voda, tudi ako so izpostavljeni zraku in svetlobi. Ti rafinirani ogljikovodiki, ki vsebujejo več kot 10% nenasičenih ogljikovodikov in imajo pri tem žvepla manj kot 0.02%, ter ostanejo neomejeno dolgo brezbarvni predstavlja nov produkt. Njihova vsebnost nenasičenih ogljikovodikov se more določiti z obdelovanjem s 93% - no žvepleno kislino. Nadalje se do sedaj ni izdelal še nikakoršen petrolejski rafinat, ki bi ob vsebnosti nenasičenih ogljikovodikov od preko 10% podal negativen „gumtest“. Ta poslednja preizkušnja obstoji v tem, da se 100 cm<sup>3</sup> materijala ki se ima preiskati, izpari v polirani bakroni zdeli do popolnega posušenja. O negativnem rezultatu se more govoriti samo v tem slučaju, ako posoda ne sprevrže barve niti ne preostane nikaka ostalina. Po pričujočem postopku z dovoljno skrbnostjo rafinirani produkt poda tudi pri tej preizkušnji negativen rezultat, se izkaže torej tudi s tem kot nov produkt.

Rafinacija petrolejskih produktov po pričujočem izumu se v bistvu izvede tako, da se prinese produkt, ki se ima rafinirati, v tesno dotiko s poroznim materijalom, čegar pore imajo prikladne obmere, da adsorbirajo raztopljene onečistine, pri čemur se adsorpcijski materijal s koristjo uporablja v sprašeni obliki. To dotiko se vzdrži toliko časa, dokler niso vse nezaželjive primesi z adsorpcijo odstranjene iz petrolejskega produkta, nakar se prevede ločitev rafiniranega produkta od adsorpcij skega materijala.

Razen tega je potrebno, da se adsorpcijski materijal zopet osvobodi adsorbiranih onečistin, da je ta materijal mogoče vedno zopet iznova uporabljati. Nasplošno se more doseči to izločevanje adsorbiranih substanc s tem, da se vrni adsorpcijski materijal v tekočino, koje površinska napetost je na dotikalnih ploskvah z adsorpcijskim materijalom manjša od površinski napetosti adsorbiranih snovi, da torej tekočina te slednje izpodrine. Da se adsorp.

cijski material naredi zopet uporaben, se mora ta tekočina nato pregnati ali osvoboditi. V naslednjem se označuje ta reakcija adsorpcijskega materiala kot regeneracija ali poživiljenje. Ako gre za adsorpcijo višje vrečih substanc, potem v predidočem pretresovani izpodrinilveni postopek ne zadostuje, temveč mora priti v tem slučaju k temu še poživiljenje adsorpcijskega materiala potom izparivanja.

Za odstranjenje onečistin in drugih nezaželenih primesi iz petroleja, ki se ima rafinirati, s pomočjo adsorpcije se lahko uporablja več načinov. Tako n. pr. se lahko pusti, da tekoči surovi material kaplja po stolpu nizdol, ki je napolnjen s sprasnim adsorpcijskim materialom, n. pr. z gelom kremenove kisline ter se rafinirani produkt na dnu stolpa odtoči. Kakor hitro je gel nasičen z onečistinami, adsorbiranimi iz ekočine, se prestavi dotok tekočine, ki se ma rafinirati na drugi sličen stolp ter se zatem adsorpcijski material v prvem stolpu na prikladen način regenerira.

V praksi pa se mora dati prednost nekemu drugemu načinu. Ta sestoji v tem, da se pusti da tekočina, ki se ima rafinirati, na enem koncu vstopi v vrsto agitatorjev in separatorjev, šaržiranih s primer-nim poroznim adsorpcijskim materialom (kakor gelom kremenove kisline), in da teče skozi te elemente po vrsti, dočim se adsorpcijski material na drugem koncu vrste trajno dovaja ter se v protistruji žene k tekočini dalje. Na taj način se odstrani v vsaki stopnji (aparadni skupini) med pretakanjem tekočine en del nezaželenih primesi. V zadnji skupini, v kojoj doteka tekočina, potem ko ji je največji del onečistin že odvzet, pride tekočina v dotiko s sveže dovajanim regeneriranim adsorpcijskim materialom.

Ena za tak delovni način sposobna naprava je primerično prikazana na risbah. Tekočina, ki se ima rafinirati, teče v pojilno pumpo 10 po cevi 11 in se potiska po cevi 12 v agitatorja 13. Le-ta je lahko različne konstrukcije, n. pr. take vrste, kakor je prikazana na sl. 2. V dodobra zaprti posodi 14 je nameščen navpično vratilo 15, čegar spodnji konec je opremljen z mešalnim krilom 16, dočim je na zgornjem koncu zunaj okrova nameščen pogonski kolut 17. Štupasti adsorpcijski material, kakor n. pr. gel kremenove kisline, se privaja po cevi 18 v agitatorja in se v tem dobro zmeša s tekočino, ki se ima rafinirati. Zmes teče kontinuirno po cevi 19 v separatorja 20. Ena izvedbena oblika le-tega je prikazana v povečanem merilu na sl. 3. Ista sestoji iz popolnoma zaprtega cilindričnega okrova s slabo koničnim dnom,

ki je opremljen z odtočnim stubnjem. Na spodnjem koncu centralno razporejene navpične osi sedi, pritrjeno poševno k premeru, dvojica ali več podolgastih posnemačev ali lopatic 21, ki potiskajo na dnu se zbirajoči adsorpcijski material proti odtoku. V najzgoranjem delu separatorjeve izbe se lahko razporedi žleb 22. Adsorpcijski material se v kotu useda na dno ter se odjema po odtočnem stubnju, dočim preteka petrolej v žleb in pride odtod po cevi 23 v drugega agitatorja 13<sup>2</sup>. Temu slednjemu se adsorpcijski material kontinuirno dovaja s pumpo 24. Iz drugega mešalnega aparata gre zmes po cevi 25 v pripadajočega drugega separatorja 20<sup>3</sup>, kjer se opisani postopek ponavlja na docela enak način. Odtod se petrolej provaja po cevi 26 v tretjega agitatorja 13<sup>3</sup>, ki se polni iz polnilnega livnika 27 s sveže regeneriranim adsorpcijskim materialom. Iz tega tretjega agitatorja teče zmes po cevi 28 v tretjega separatorja 20<sup>3</sup>, iz kojega odteka rafinirani petrolej po cevi 29. Adsorpcijski material, ki se v tretjem separatorju useda na dno in se odvaja po odtočnem stubnju, se prisesava po cevi 30 od že poprej omenjene pumpe 24, ki učinja v tem odseku cirkulacijo adsorpcijskega materiala. Adsorpcijski material, ki se odvaja iz drugega (srednjega) separatorja, se prisesava po cevi 18 prvemu agitatorju 13.

Na risbah prikazana priprava obsega tri take skupine, ki sestojijo iz po enega agitatorja in separatorja; število teh jedinice se po potrebi lahko poviša.

Kakor je razvidno, se prinese nanovo vnešeni regenerirani adsorpcijski material skupaj z že rafinirano tekočino, tik predno zapusti ista aparat; adsorpcijski material gre potem svojo pot v protistruji k tekočini, to se pravi v smeri od odtočnega mesta proti vpustu tekočine. Na ta način pride olje v prvem agitatorju 13 skupaj z adsorpcijskim materialom, ki je šel skozi več separatorjev. To provajanje adsorpcijskega materiala v protistruji k petroleju, ki se ima rafinirati, ima jako ugoden učinek.

Na dnu prvega separatorja 20 se usedajoči adsorpcijski material se odvaja po cevi 33; razen onečistin, ki jih je odvzel po adsorpciji petrolej, vsebuje isti seveda tudi gotove množine petroleja samega. Da se naredi postopek kontinuiran, je sedaj potrebno, da se adsorpcijski material oprosti primesi, da se regenerira.

V kolikor gre za lahkohlapne produkte, kakor gazolin, svetilni petrolej ali benzol, se morejo adsorbirane snovi oddestilirati brez vsake težkoče n. pr. z izparivanjem adsorpcijskega materiala. Čestokrat pa adsorbirane snovi sestojajo docela ali deloma

iz kompliciranih organskih spojin, ki po navadi vsebujejo tudi žveplo in se pri, za njihovo izhlapevanje potrebni visoki temperaturi v gelu razkrojijo, pri čemur se potem često v gelovih porah naberejo ogljaste in lepljive snovi, ki se dajo težko odstraniti iz gela. Ta težkoča se v zvišani meri pojavlja pri rafiniranju mažnih olj, voskov in pod.

Pri adsorpciji kopnih snovi iz tekočin igra površinska napetost na ploskvi dotika med kopno maso in tekočino jako važno vlogo, ki odločilno vpliva na izmero adsorpcije. Ker vsebuje po pričujočem postopku vporabljeni adsorpcijski material vselej vodo, mora biti površinska napetost na mestih dotika gela in vode vedno enaka ničli, torej manjša od površinske napetosti na mestih dotika poroznega materiala z drugimi tekočinami. Vsled tega adsorbirajo taka porozna telesa, n. pr. geli, posebno vodo, koja tekočina naj bi tudi prišla poleg v poštev. Ako se n. pr. prinese gel, nasičen z gazolinom ali kako drugo tekočino, ki se ne da zmešati z vodo, v stik z vodo, se le-ta adsorbira in gazolin izžene. Ako ostane gel dovolj dolgo izpostavljen učinkovanju vode, postane izpodrinjenje gazolina po vodi popolno. To izpodrinjenje adsorbiranih olj se da pospešiti s tem, da delamo pri višji temperaturi.

Po raziskavah, na kojih temelji pričujoči izum, se je nadalje ugotovilo, da se iz gela, ki je adsorbiral zmes različnih ogljikovodikov, (kar se n. pr. zgodi, ako pride kak gel v dotik s svetilnim petrolejem) potom obdelovanja z vodo lažji ogljikovodiki hitreje preženejo kakor težje frakcije, in to zlasti, ako se uporablja mrzla voda. Produkti, ki jih gel veže potom adsorpcije, se tedaj morejo frakcionirano pridobiti nazaj. To ima v toliko izredno prednost, ker se čini, da sestojé prav posebno nezaželjene škodljive primesi nerafiniranega gazolina, ki se jih skuša odstraniti z znanimi rafinerijskimi načini, po velike n delu iz žveplo vsebujočih ogljikovodikov z visokim vreliščem. Torej je mogoče v poteku pričujočega postopka izpodriniti lažje večvredne frakcije adsorbirane tekočine, s tem, da material najprej zmešamo z mrzeo vodo, ga gotovi čas stresamo in oproščeno tekočino odtočimo. Težje frakcije kakor tudi neuporabljive žveplene spojine in druge onečistine se malone docela odstranijo potem s stresanjem z vročo vodo in sicer če treba, z večkratno ponovitvijo tega postopka. Z izpodrinjenjem z mrzlo vodo nazaj pridobljeno olje je navadno iste kakovosti, kakor prvotni nerafinirani destilat, tako da ga moremo povrniti procesu. Znatno manjša frakcija, ki se izločiva s

stresanjem z vročo vodo, sestoji iz razmeroma visokovrečih sestavin visoke vsebnosti žvepla in iz nenasičenih ogljikovodikov. Ista se lahko uporablja kot gorivo; v razsvetljavne svrhe je neuporabna, neglede na to, kolika je njena žveplovsebnost.

Preko 25% nenasičenih ogljikovodikov vsebujoči produkt, ki se da pridobiti kot odpadni produkt nazaj iz por adsorpcijskega sredstva, uporabljanega za rafinacijo petrolejskih produktov do nasičenja, je nov. Je brez žveplene kisline in lahko doseže vsebnost od 75% in še več nenasičenih ogljikovodikov. Najbolje se da pač definirati kot produkt, ki nastane, ako se rafinira petrolejske produkte s poroznim adsorpcijskim materialom take votlinske strukture, da adsorbira ta adsorpcijski material pri 30° C, izpostavljen vodni pari pri parcijalnem tlaku od približno 22 mm živega srebra, nič manj kakor 10% svoje lastne teže vode in še potem zopet izločiva potom adsorpcije vezane dele iz por adsorpcijskega materiala. Ta novi produkt se vsled svoje visoke vsebnosti nenasičenih ogljikovodikov s posebno koristjo lahko uporablja pri trebljenju rud s pomočjo olj (plavalni ali flotacijski postopek).

Gel ali drugi adsorpcijski material se potem, ko je z vodnim izpodrinjenjem oproščen ogljikovodikov in ostalih sestavin, ki jih je adsorbiral iz tekočine, odstrani iz izplakovalne vode in filtrira. Pri tem nastala gelova pegača, ki sedaj praktično ne vsebuje drugega kot vodo, se prinese v regeneracijski aparat, kjer se njena vodna vsebnost reducira na dopustno, navadno 6 — 8% znašajočo izmero, nakar je gel zopet popolnoma gotov za rabo.

Pri napravi, kakor jo kaže risba, se nasičeni del dovaja po cevi 33 pumpi 34, ki ga promika v pralca 35, kateri more biti prav tako konstruiran kakor že opisani agitatorji. V tem agitatorju se nasičeni gel tesno zmeša z mrzlo vodo, ki doteka po cevi 35, da se izženejo adsorbirane substance. Iz teh agitatorjev dospe material po cevi 36 v separatorja 37 enake konstrukcije, kakor že opisani separatorji. Tam se gel usede na dno, dočim se gazolin ali drug iz adsorpcijskega materiala izpodrinjeni petrolejski produkt dovaja po cevi 38 agitatorju 13 in se s tem zopet vrne v potek rafinacijskega procesa. Na dnu separatorja 27 se vsedajoči gel se dovaja pumpi 32 po cevi 39 in ta pumpa ga žene v nadaljnega agitatorja 41, v kojega vteka po cevi 42 vroča voda. Iz tega agitatorja struji zmes v separatorja 44. V tem vročevodnem separatorju nazaj pridobivana frakcija, ki sestoji iz razmeroma visoko-

vrečih sestavin, se odvaja po cevi 46 in se lahko uporablja kot kurilno olje ali za trebljenje rud po takozvanem flotacijskem postopku. V separatorju 44 na dno se vsedajoči gel po cevi 47 prihesava pumpa 48 in ga pritiska po cevi 49 v filterno prešo 50 kojekoli prikladne konstrukcije. V tej preši se mehanično primešana voda odfiltrira, na kar se toliko razvodenjena gela pogača promika po cevi 51 v regeneracijski aparat 52. Ta poslednji je v povečanem merilu prikazan na sl. 5. V bistvu obstoja iz ležečega cilindričnega bobna 100, čegar obojestranske dni (dnesi) 102 sta z vezani potom cevi 101. Na bobnovem plašču sede bežni obročni 103, ki so v koturih 104 (sl. 1) tako vležajeni, da se more cilinder vrteti kot celota. Priključuje se na bobnovi dneši, sta na obeh straneh poskrbljeni dve trdno stoječi izbi 105 in 107. V izbo 106 se po cevi 122 dovajajo vroči plini, ki pridejo po ceveh 101 vrtljivega bobna v izbo 107. Iz te izbe odsesava pline puhalo 109 (sl. 1), iz kojega izstopajo skozi izpuhno cev 108. Adsorpcijski material, ki se ima regenerirati, stopa kakor rečeno, v boben po cevi 51. Ako je treba, se v notranjost bobna lahko uvaja voda, para ali drug plin in sicer po cevi 110, ki komunicira z aksijalno razporejeno skozi izbo 107 segajočo cevjo 111. Po navadi pa vsebuje regeneraciji dovedeni adsorpcijski material še toliko vode, da para izvirajoča iz tega vira, zadošča za vseh nahajajočih se adsorbiranih substanc. Konstrukcija te priprave temelji na namenu, da se zadrži dostop zraka v regeneracijski aparat in se adsorbirane substance pri tem potom destilacije izženejo iz por adsorpcijskega materiala, in to iz tega vzroka, ker obstoja ob uporabi vročih plinov samih brez vodne pare za dovajanje potrebne toplote nevarnost, da se v porah adsorpcijskega materiala ne posedejo oglaste in lepljive substance. Temu se izogne, ako se material razgreje ob izločenju zraka. Posušeni adsorpcijski material se dovaja po provodu 112 sesalnemu puhalu 54. Odtod se dovaja gel ali drug adsorpcijski material po cevi 53 ciklonskemu separatorju 55, v kojem pade na dno. Odtod pada skozi livnik 56 in potem se ga promika po transportnem polžu 60 v grot 27. Iz tega pride, kakor že poprej omenjeno, v agitatorja 13<sup>1</sup> in se tako vrne v rafinacijski proces. V danem slučaju se gel lahko tudi hladi; v to svrhu je zgornji del grota 27 opremljen s hladilno priredbo. Iz ciklonskega separatorja 55 uhajajočo zmes par in zraka se lahko pusti izstopati prosto ali pa, ako se želi eno ali več sovedenih par dobiti nazaj, provajali po cevi

57 h kondenzatorju 58. Kondenzat in one dele gela, ki jih je zračna struja vzela iz ciklonskega separatorja s seboj, prisešava po cevi 59 pumpa 60 in jih potiska po cevi 61 v agitatorja 41.

Da se prepreči uhajanje par na spodnjem koncu ciklonskega separatorja 55, se uporablja za nadaljno promikanje adsorpcijskega materiala posebna, nova oblika dovajalne (pojilne) priprave. Ta sestoji, kakor je razvidno iz sl. 4, iz vodoravno razporejene ploče 85, ki sedi na oscilirajoči osi 86 ter se nahaja v okrovu 87, opremljenem z livničnim dnom 56. Ploča 85 je po uteži 88 izbalancirana. Kakor kaže sl. 1, je ploča nameščena v prav majhni razdalji od spodnjega roba odtočnega stubnja ciklonskega separatorja 55. Na prikladen način se učini da niha ploča v vodoravni ravnini sempatja, pri čemur pa izmah nihaja ni tako velik, da bi se odprtina separatorjevega odtočnega stubnja v kojemkoli trenutku osvobodila. Oscilirajoče gibanje ploče se n. pr. lahko povzroči z naslednjo priredbo. Na zgornjem koncu osi 86, in sicer zunaj okrovovega pokrova, je pritrjen krak 89. Ta krak je po vodiču 90 zvezan s kražnim čepom 91 kražnega koluta 92, ki sam zopet sedi na kotvinem vratilu 93 elektromotorja 94. Ako je ta priprava v obratu, se s kontinuirnim nihanjem ploče semintja povzroči enakomerno promikanje adsorpcijskega materiala v livnik 56, ne da bi kdaj mogle uhajati pare.

Ako treba, more biti na zgornji odprtini ciklonskega separatorja razen cevke, vodeče h kondenzatorju 58, pristavljena še rekurzijska cev 112, ki se v svrhu, da se para vede nazaj, izušča pri 113 na neki točki blizu sesalnega stubnja puhalu 54. Na ta način se para vedno zopet uporablja in se puhalu dovaja večji volum plinov, tako da brzina v cevi 53 zadošča, da potegne adsorpcijski material navzgor. Cevi 53 in 112 sta po vsej svoji dolžini izolirani zoper toplotne izgube.

Pri rafiniranju gotovih tekočin se zna prigoditi, da adsorpcijska zmožnost adsorbjučega materiala pojemlje, potem ko je material večkrat naredil pot po napravi, in sicer ker so se v njegovih porah staložile ogljaste ali lepljive substance. V slučajih, kjer se je tega bati, je dobro, ako se predvidi pomožen regeneracijski aparat, v kojem se te substance izženejo iz adsorpcijskega materiala. Ta aparat ima, kakor se razvidi iz sl. 1 spodaj, obliko bobna 120, ki je vgrajen v peč 121, ki dobavlja vroče pline za glavni regeneracijski aparat 52 ter jih istemu dovaja po cevi 122. Adsorpcijski material se lahko izvzeme ali pri livniku 56 ali na drugem mestu nje-

govega poteka in se dovaja po 123 vpustnemu koncu bobna 120 pomožnega regeneracijskega aparata. Da se zamore pretekajoča množina adsorpcijskega materiala regulirata, se ta cev 123 svrhishodno opremi z ventilom ali gušilnim organom 124. Na izpustni konec pomožnega aparata 120 je priključeno puhalo 125, čegar tlakovod 126 drži v ciklonski separator 127. Po cevi 126 separatorju dovajani adsorpcijski material se oprosti tam zraka in plinov in se potem vede na kojikoli primerni točki nazaj, n. pr. v transportnega polža 60. Iz ciklonskega separatorja 127 zgoraj izstopajoči plini se vedejo po cevi 128 nazaj v puhalo 125 in se na ta način vedno zopet izkoriščajo v to, da se adsorpcijski material dviguje. Majhen del plinov se lahko pusti izstrujati po cevi 128 na prosto, in se izguba nadomesti s tem, da se po cevi 123 nastavljeni, na bobnovem vpustnem koncu, dovaja zrak. S tem se dobi kisik, ki je potreben za sežig substanc, staloženih v porah. Namesto da se (z reguliranjem s pomočjo organa 124) nepretrgano dovaja gotov del adsorpcijskega materiala pomožnemu regeneracijskemu aparatu, se more tudi puščati vso množino materiala periodično, to se pravi od časa do časa, da gre od livnika 56 skozi pomožni aparat 120.

Kakor se razvidi, se adsorbirajoči material pri tem načinu v zaključnem krogotoku uporablja vedno iznova. Ne odstranijo se samo v petroleju se že nahajajoče lepljive substance, temveč tudi spojine, ki dajejo pozneje povod za tvoritev takih substanc. Zadobi se produkt, ki redovito odgovarja zahtevom obeh omenjenih preizkušnih načinov („doctor test“ in „gum test“) ter zadovoljava tako glede vonja kakor šlede barve. Poudariti se mora, da se lepljive substance odstranijo, ne da bi se vršilo razrušenje nenasičenih ogljikovodikov. Postopek je zbog tega primeren prav posebno tudi za rafiniranje skriljnih olj, ki morejo vsebovati do 90% nenasičenih ogljikovodikov.

Uporaba žveplene kisline in drugih kemikalij pri tem postopku docela odpade tudi se izognemo izgubam, ki nastanejo po rastapljanjem in razkrajajočem učinku žveplene kisline, ki se pred vsem loteva nenasičenih ogljikovodikov. Tudi ne nastajajo nikaki nadležni postranski produkti, kakor jih predstavljata odpadkova kislina oziroma kislinska smola rafinacijske žveplene kisline. Produkt se da toliko rafinirati, da trajno obdrži takozvani „sladki“ vonj, da daje pri „doctor test-u“ trajno negativno reakcijo in trajno ostane čist kakor voda, najsi se še tako dolgo

izpostavlja direktni solnčni svetlobi v prisotnosti zraka in vlage, in da ima pri tem jako majhno žveplovsebnost od manj kot 0.01%.

Ako naj se predstojeci postopek uporablja za rafinacijo težkih ali viskozni olj, ali voskov, se morajo te materialije s segrevanjem na kakoršenkoli način vzdržati lahko tekoče.

Pod izrazom „petrolej“ ali „petrolejski produkti“ se hkratu razumevajo tudi skriljnja olja.

Kakor že omenjeno, se gazolin, svetilni petrolej, benzol in slične tekočine lahko brez težkoč izdestilirajo iz gela, kakor n. pr. pri parni regeneraciji, tako da izplakovanje adsorpcijskega materiala lahko izostane in se more gel direktno iz separatorja 20 uvesti v filter 50 in potem k regeneracijskemu aparatu 52. Ako treba, se uvaja voda, para ali primeren, ne oksidirajoč plin pri 110.

Samo po sebi se razume, da se ta postopek lahko izvaja tudi s pomočjo drugih priredb.

#### Patentni zahtevi:

1. Postopek za izločevanje raztopljenih substanc iz nevodene raztopine, označen s tem, da se raztopina prinese v tesno dotiko s poroznim adsorpcijskim materialom, čegar votlinska struktura je taka, da adsorbira ta adsorpcijski material vodo v toliki meri, da vsebuje v ravnomočju z vodno paro pri parcijalnem tlaku kakih 22 mm živega srebra, pri 30° C nič manje kot kakih 10% svoje lastne teže na vodi, nakar se ta adsorpcijski material oprosti adsorbiranih substanc ter se zopet uporablja za isti namen.

2. Izvedbena oblika postopka po zahtevu 1, označena s tem, da služi kot adsorpcijski material gel kremenove kisline ali porozna masa približno enake votlinske strukture.

3. Izvedbena oblika postopka po zahtevu 1 i 2, označena s tem, da se adsorpcijski postopek uporablja za rafiniranje olj in voskov.

4. Izvedbena oblika postopka po zahtevih 1—3, označena s tem, da se adsorbirane snovi z destilacijo izženejo iz por adsorpcijskega materiala.

5. Izvedbena oblika postopka po zahtevih 1—3, označena s tem, da se adsorbirane snovi izženejo iz por tega materiala potom obdelovanja adsorpcijskega materiala s paro.

6. Izvedbena oblika postopka po zahtevu 3, označena s tem, da se adsorpcijski material obdeluje z vročimi plini, ki ne povzročajo nikakega oksidacijskega učinka, da se oprosti v njegovih porah adsorbirane snovi.



7. Izvedbena oblika postopka po zahtevih 4—6, označena s tem, da se izgon adsorbiranih snovi iz adsorpcijskega materiala vrši ob izključenju zraka.

8. Postopek za izločevanje snovi, vezanih potom adsorpcije, iz poroznih adsorpcijskih materialij, zlasti v okviru postopka po zahtevih 1—3, označen s tem, da se adsorpcijski material obdeluje s tekočino, ki ima napram temu materialu nižjo površinsko napetost kakor adsorbirane snovi da se adsorbirane snovi na ta način izpodrinejo iz tekočine, na kar se more potem ta tekočina pregnati iz materialovih por.

9. Izvedbena oblika postopka po zahtevu 8, označena s tem, da se adsorbirane snovi izločevajo iz poroznega adsorpcijskega materiala v različnih frakcijah, s tem da se izvrši izpodrinjenje adsorbiranih snovi s pomočjo tekočine opetovano, in sicer prednostno ob različnih temperaturah, tako da se torej adsorpcijski material obdeluje n. pr. najprej pri nižji, potem pa višji temperaturi s tekočino, ki učinja izpodrinjenje.

10. Izvedbena oblika postopka po zahtevih 8 in 9, označena s tem, da se kot izpodrinjajočo tekočino uporablja vodo.

11. Izvedbena oblika postopka po zahtevi 3, označena s tem, da se pusti vsopati olje, ki se ima rafinirati, na enem koncu vrste agitatorjev, saržiranih s primernim poroznim adsorpcijskim materialom, in pripadajočih separatorjev, ter se pusti, da teče skozi te elemente po vrsti dočim se adsorpcijski material dovaja na drugem koncu vrste in se v protistruji k tekočini poganja naprej ter se v nadaljnem teku popolnoma oprosti adsorbiranih snovi, da se vrne v krogoteku v proces nazaj.

12. Priprava za provedbu postopka po zahtevih 1, — 3, in 11), označena z agitatorji (13, 13<sup>2</sup>, 13<sup>3</sup>) za mešanje tekočin, ki se ima obdelovati, z adsorpcijskim materialom, s separatorji (20, 20<sup>2</sup>, 20<sup>3</sup>) za ločenje materiala od tekočine, ter z regeneracijsko pripravo (52), ki so po vodih tako zvezani, da izvaja adsorpcijski material krogotečno gibanje v protistruji s tekočino, ki se ima obdelovati.

13. Izvedbena oblika priprave po zahtevu 12, označena s tem, da se skupine adsorpcijske aparature, obstoječe iz po enega agitatorja in pripadajočega separatorja, tako po cevnih prevodih zvezane med seboj, da teče tekočina, ki se ima rafinirati, skozi elemente po vrsti, dočim se izločeni adsorpcijski material promika od vsakega separatorja nazaj v agitatorja neposredno mu predidóče skupine.

14. Priprava po zahtevih 12, in 13, označena s tem, da je v povratnem prevodu

(112) regeneracijske priprave (52) razporejen separator (55), ki loči regenerirani adsorpcijski material od par, izstopajočih iz regeneracijske priprave.

15. Izvedbena oblika priprave po zahtevu 14, označena s tem, da je na separator (55) priključen kondenzator (58) ali slična priprava za zopetno pridobivanje izločenih par.

16. Izvedbena oblika priprave po zahtevih 14 in 15, označena s tem, da vodi od separatorjevega (55) paroizpusta stranski rovod (112) nazaj k regeneracijski pripravi.

17. Priprava po zahtevih 12—16, označena s tem, da je za glavno regeneracijsko pripravo razporejena pomožna regeneracijska priprava (120), ki je opremljena z istimi pomožnimi aparati kakor ona.

18. Izvedbena oblika priprave po zahtevu 17, označena s tem, da je pomožna regeneracijska priprava vgrajena v peč (121), ki dobavlja vroče pline za glavni regeneracijski aparat.

19. Priprava po zahtevih 12—18, označena s tem, da je med adsorpcijsko aparaturu in regeneracijsko pripravo vstavljena priprava, ki sestoji iz skupin iz po enega pralca (35, 41) in po enega pripadajočega separatorja (37, 44) za izpodrinjenje po adsorpcijskem materialu vezanih snovi s tekočinami.

20. Izvedbena oblika priprave po zahtevu 12, označena s tem, da obstoja regeneracijska priprava iz vrtljivega bobna (100), čegar kurilne cevi (101) komunicirajo s stacionarnima izbama (107), ki se priključujeta k obena bobnovim dnosoma (102).

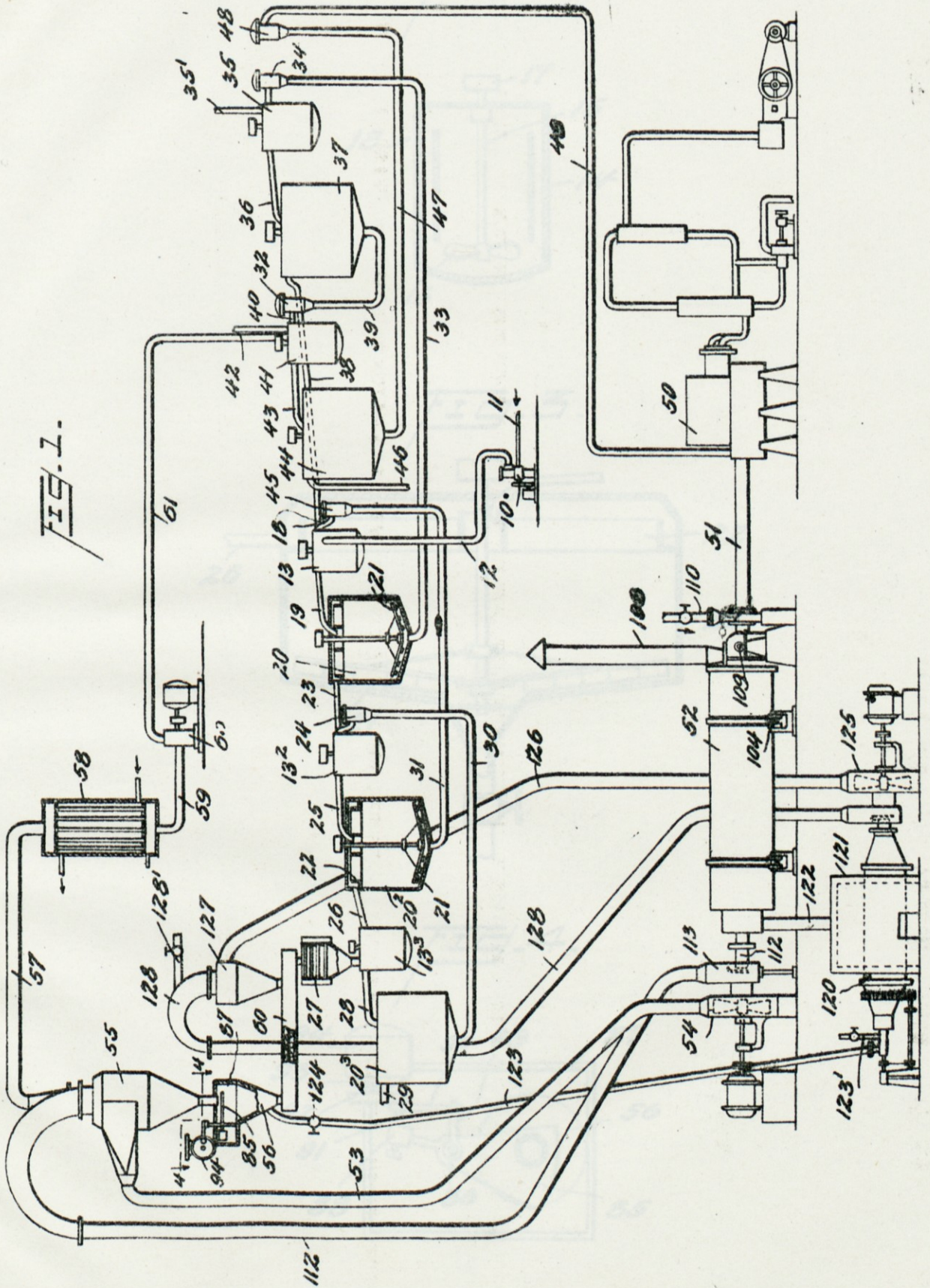
21. Izvedbena oblika priprave po zahtevih 14—16, označena s tem, da obavlja izpraznenje separatorja (55) ploča (85), nameščena v zaprtemo krovu, kolebljivo razporejena blizu pod separatorjevim izpustnim stubnjem v vodoravni ravnini, pri čemur je kolebov izmah tako omejen, da se separatorjeva odpustna odprtina v nobenem hipu ne oprosti.

22. Rafinirani petrolejski produkti, ki ostanejo pod vplivom zraka in svetlobe neomejeno dolgo brezbarvni, označeni s tem, da vsebujejo ti rafinacijski produkti nič manj kot 10% nenasičenih ogljikovodikov.

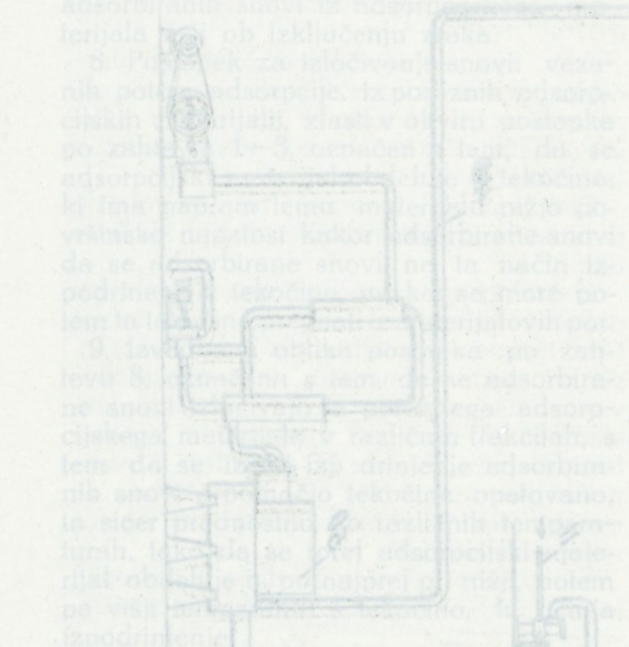
23. Olje, ki se zadobi potom izгона iz por kakega adsorpcijskega sredstva, (ki ima votlinsko strukturo, označeno v zahtevu 1.) uporabljanega za rafinacijo petrolejskih produktov, označeno z gostoto od nič manj kot 40 Be in visoko vsebnostjo na nenasičenih ogljikovodikih.

24. Uporaba produkta po zahtevu 23, pri trebljenju rud s pomočjo olj po takozvanem plavalnem ali flotacijskem postopku.

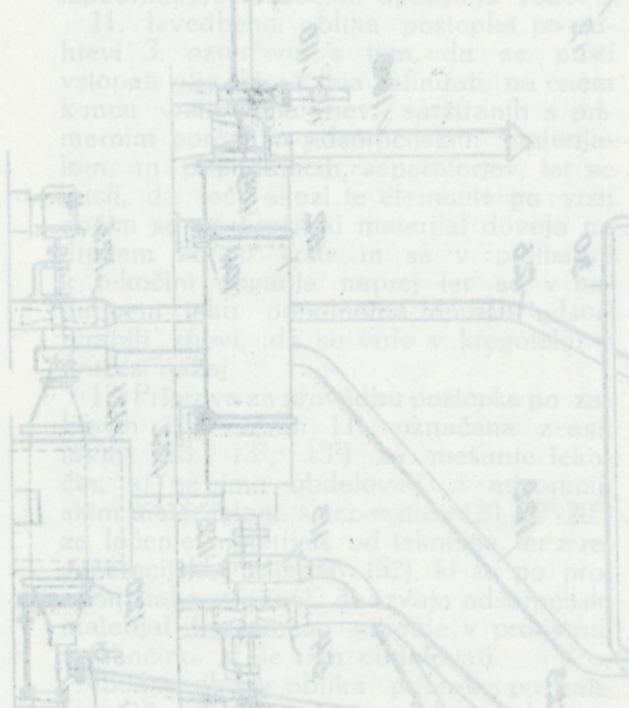
FIG. 1.



7. Izvedba oblike postopka...  
8. Postopki za izločanje...

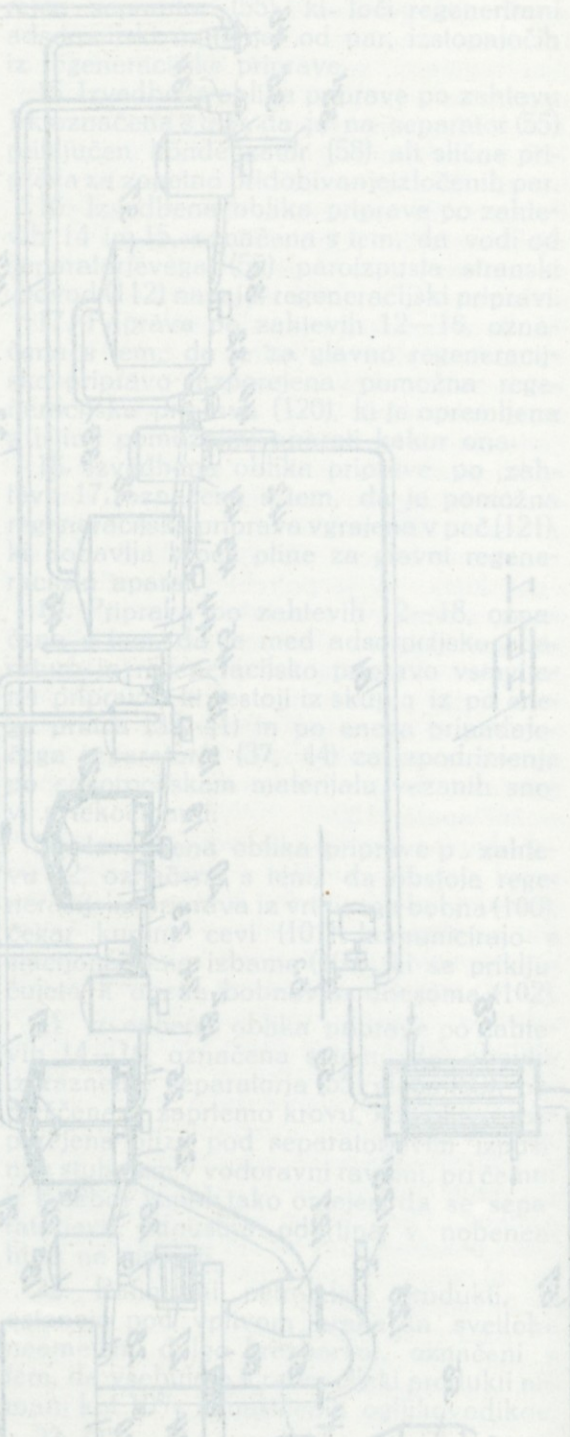


10. Izvedba oblike postopka...  
11. Izvedba oblike postopka...



14. Postava po zahtevih 12. in 13. oz...

načrt s tem, da...  
112) regeneracijski postopek...



17. Postava po zahtevih 12. in 13. oz...

FIG. 2.

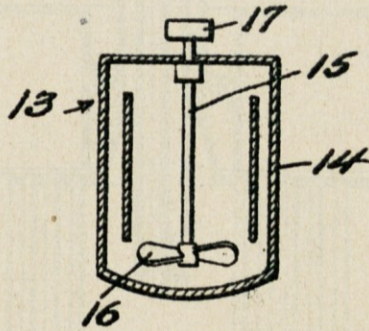


FIG. 3.

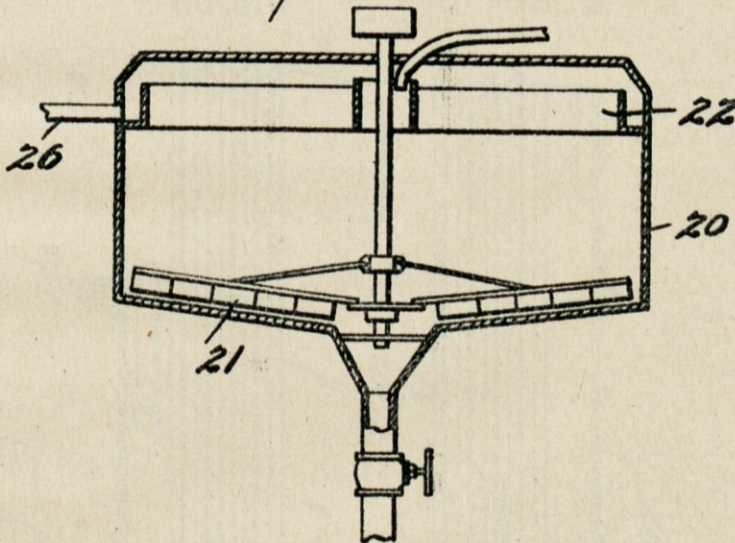


FIG. 4.

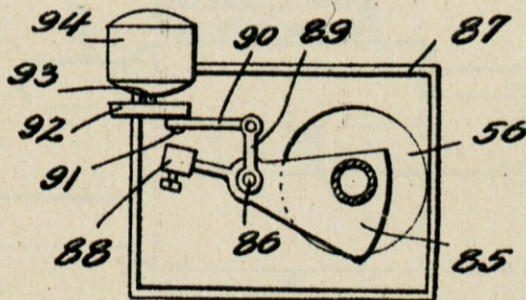


Fig. 1

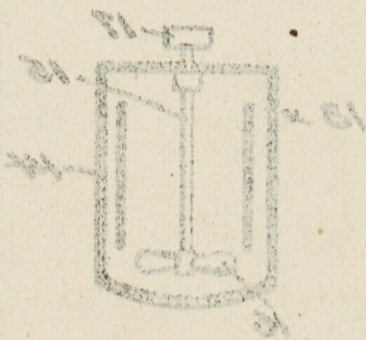


Fig. 2

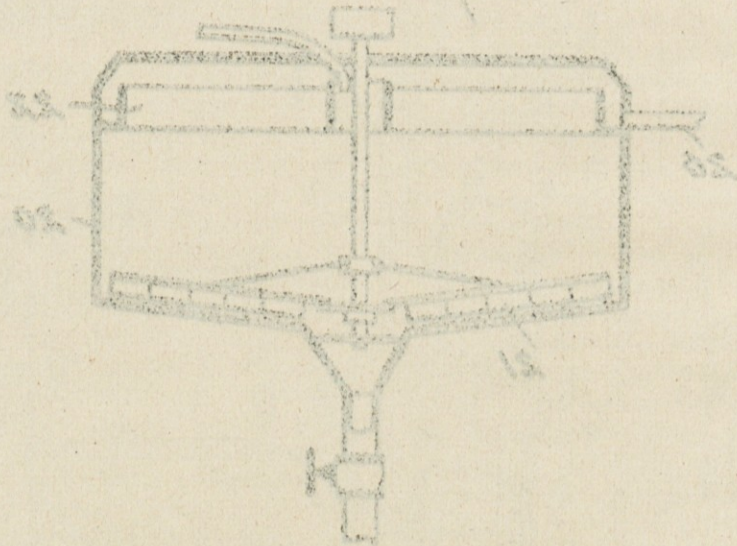
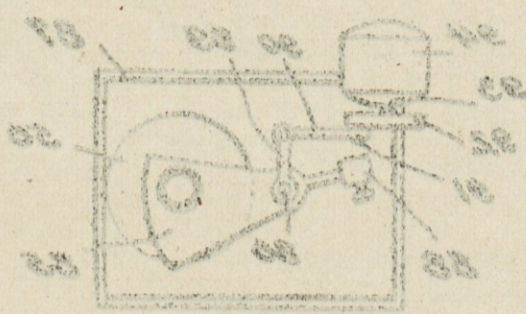


Fig. 3



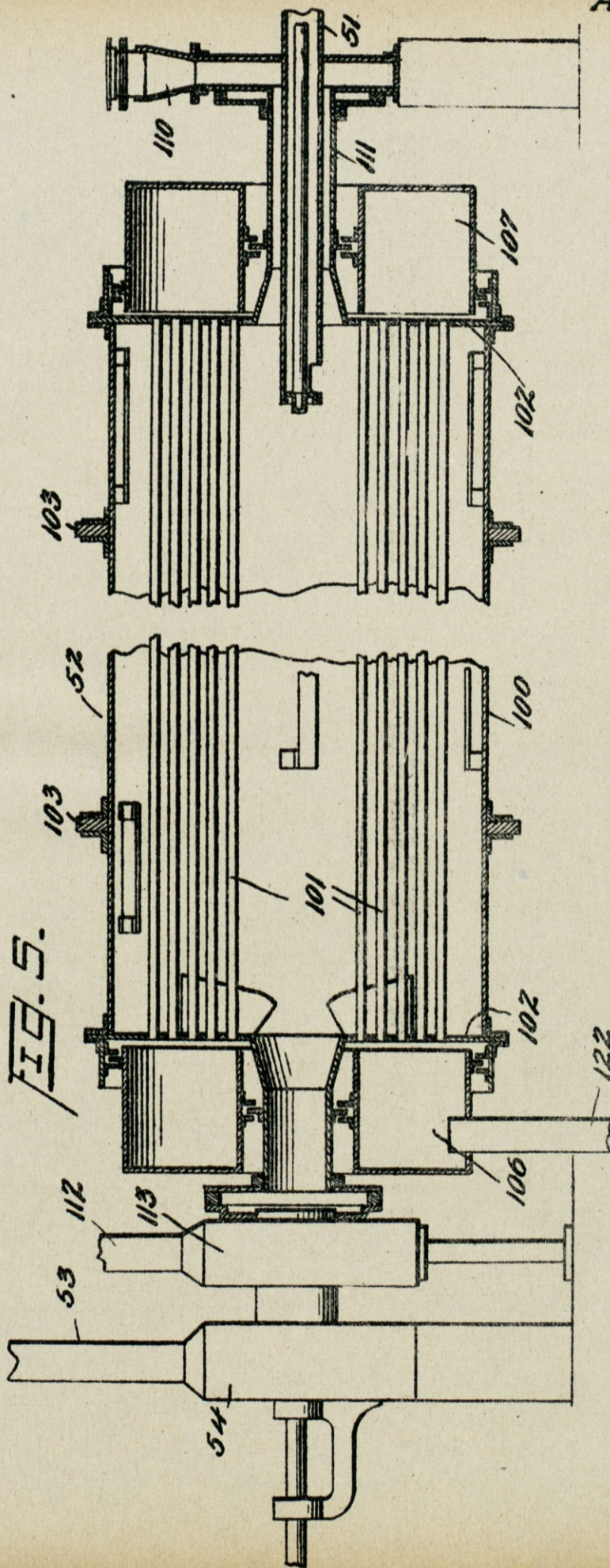


FIG. 5.