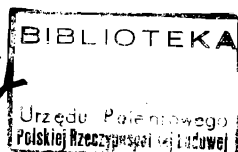


5 marca 1927 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C10g 9/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 5099.

Kl. 23 b 5.

United Kingdom Oil Company, Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób przeróbki węglowodorów.

Zgłoszono 24 stycznia 1922 r.

Udzielono 4 czerwca 1926 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy przeróbki par węglowodorowych, posiadających wysokie punkty wrzenia, na węglowodory o niskich punktach wrzenia i o wysokim nasyceniu wodorem przez przepuszczanie par takich ponad łupkiem bitumicznym lub ponad węglem, pochodzącym z drzewa, torfu lub innych materiałów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, przyczem węgiel podgrzewa się do temperatury, w której następuje rozkład pary wodnej, w której jednak olej, podlegający przeróbce, nie zostaje rozłożony. Zapomocą tego procesu, węgiel uwalnia wodór z pary zmieszanej z olejem, wodór zaś ten wiąże się z olejem i uwodornia go, poczem olej uwodorniony skrapla się i poddaje przeróbce zwykłym sposobem.

Węgiel umieszcza się w retortie nagrzanej do żądanej temperatury, odpowiedniej

dla oleju, i pary oleju są wpuszczane w jednym końcu lub jednej części retorty, gdy tymczasem para wodna wpuszcza się w jednym lub więcej miejsc retorty, i obie substancje po wzajemnym nasyceniu się przechodzą ponad żarzącym się węglem, przyczem węgiel uwalnia wodór z pary, który wiąże się z olejem, uwodorniając go, lub też olej w obecności pary rozkłada się (frakcjonuje) albo na zmianę nasyci wodorem.

Do przeróbki specjalnego oleju t. j. surowej pary bitumicznej, mającej najwyższy punkt wrzenia 150°C, gdy jako węgla używa się łupku bitumicznego, najodpowiedniejsza temperatura waha się od 450° do 600°C, gdy zaś łupek bitumiczny jest podgrzany od 550° do 600°C, olej jest tylko uwodorniony.

W razie użycia surowej pary bitumicznej, mającej punkt wrzenia pomiędzy 150°

i 220°C pożądana temperatura węgla jest 600°C, i w tym ostatnim wypadku zachodzi złożony proces rozszczepiania i uwodornienia oleju.

Przy użyciu węgla drzewnego, torfu lub innych materiałów pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego — z wyjątkiem grafitu — węgla retortowego czy koksu, stosowane są różne temperatury, lecz we wszystkich wypadkach węgiel musi być w takim stanie, aby mógł rozłożyć wodę przy danej temperaturze. A więc przy przeróbce, która wymaga temperatury 500°C, węgiel musi być zdolny do rozkładu wody przy 500°C. Jeżeli mają być użyte pozostałości oleju lub olej karbonizowany, nie należy go podgrzewać ponad temperaturę reakcji i zaleca się karbonizować go w temperaturze możliwie bliskiej do temperatury reakcji, chociaż może on być nagrzewany i ponad tę temperaturę, pomimo, iż nie zachodzi tego potrzeb.

Czerń lampowa, sadza, drzewo, celuloza, lignit, węgiel drzewny są wytrzymałe na działanie wysokiej temperatury, nie tracąc siły rozkładu wody w temperaturach reakcji, lecz najlepiej jest nie karbonizować ich w temperaturach znacznie wyższych od tych, w których mają one być użyte.

Różne ciała organiczne mogą mieć pozostałości swe, zawierające węglík, nagrzane do różnych temperatur bez zniesienia ich działania na parę wodną w temperaturach, poniżej 600°C. Rodzaje węgla potrzebnego do użycia stosownie do tego wynalazku, mogą być otrzymywane ze zwęglających się ciał organicznych przez zwęglanie w temperaturze poniżej 600°C. Rodzaje węgla potrzebnego do użycia stosownie do tego wynalazku, mogą być otrzymywane ze zwęglających się ciał organicznych przez zwęglanie w temperaturze poniżej 600°C, i wynalazek niniejszy polega przedewszystkiem na doborze węgla, który jest aktywny we względnie niskich temperaturach przy przeróbce pary oleju, uwalniając wodór z pary

wodnej zmieszanej z olejem w temperaturach, które go nie niszczą.

Nie może być dany żaden przepis do jak wysokiej temperatury może być doprowadzona karbonizacja bez niszczenia węgla dla powyższego celu, lecz niema trudności w wydaniu przepisów, jak należy przygotowywać odpowiedni węgiel. Gdy węgiel nie jest podgrzany ponad temperaturę reakcji, jest on odpowiedni do reakcji.

Pary wodnej używa się w nadmiarze, gdyż rozkład przy niskiej temperaturze najlepiej odbywa się w tych warunkach.

Temperatura przeróbki oleju waha się w zależności od rodzaju oleju od 450° do 1000°C.

Jeżeli olej jest zbyt nagrany, osadza się węgiel, który można usunąć. Najlepszy wynik osiąga się przez dodanie wodoru do oleju bez redukcji jego węgla (t. j. węgla zawartego chemicznie w oleju). To pociąga za sobą zniszczenie osadzonego węgla twardego. Najlepszy bezpośredni wynik osiąga się przez dodanie wodoru i przez utlenienie jednoczesne cząsteczek węgla, zawartego w oleju. Gdy węgiel — to znaczy znaczna jego część, jeśli nie całość — jest osadzony, tworzy się tlenek węgla również kosztem węgla w oleju.

Najlepsza temperatura i stosunek pary wodnej mogą być znalezione drogą prób dla każdego oleju. Znalezione, że temperatury pomiędzy 450° i 1000°C są najodpowiedniejsze dla różnych olejów.

Znalezione również, że wymagany jest słaby nadmiar pary, gdy gaz wytwarzany przez przepuszczanie pary wodnej ponad rozżarzonym węglem jest oczyszczony od siarkowodoru i znów przepuszczany wraz z parami oleju przez retortę: lepiej jest usunąć dwutlenek węgla przed przepuszczeniem wodoru przez retortę, przyczem ten ostatni działa tutaj i na pary oleju jako „gazo-zbieracz” (gas-sweep). Gdy związki siarki są obecne w oleju pierwotnym, zawartość siarki w oleju uwodornionym bę-

dzie mniejsza przy użyciu wskazanego wyżej „gazu-zbieracza”, niż bez tego zabiegu. W razie obecności amoniaku powstaje stężony roztwór amoniakalny i w dodatku zmniejszają się straty ciepła w retorcje. Ważną zaletą niniejszego sposobu jest to, że gdy olej zawiera siarkę, większa jej część a w pewnych wypadkach cała jej ilość usuwana jest, jako siarkowodor. Przez usunięcie dwutlenku węgla, działanie wodoru przy jego powrocie do retorty, oraz wodoru in statu nascendi, może być znacznie skuteczniejsze.

Tytułem przykładu przeróbki olejów specyficznych, zgodnie z niniejszym wynalazkiem, posłużyć może doświadczenie następujące:

Dla wytwarzania lżejszych węglowodorów przez frakcjonowanie nafty metodą „cracking” (o punkcie wrzenia od 170°C do 220°C) ta ostatnia była umieszczona w zbiorniku z małym wylotem do oleju w pobliżu dna naczynia. Retortę napełniono węglem drzewnym (wytworzonym przez zwęglenie drzewa przy niskiej temperaturze t. j. około 400°C), nagrzanym do temperatury około 570°C .

Dla uwodornienia oleju bez frakcjonowania metodą „cracking” to jest wtedy, gdy używa się przy wytwarzaniu wodoru ciepła, drogą rozkładu pary wodnej zapomocą węgla, jest nadzwyczaj trudno uwodorniać ciała nienasycone bez pewnej niewielkiej straty oleju, która następuje wskutek tego rodzaju frakcjonowania.

Dla pary o lekkim frakcjonowaniu (punkt wrzenia od 53° — 150°C) temperatura węgla (węgla drzewnego) w retorcje winna wynosić około 500°C .

Przy przeróbce oleju parafinowego, w punkcie wrzenia od 140° do 320°C wybiera się temperaturę od 550° do 600°C ; dla oleju naftowego o punkcie wrzenia od 180° do 350°C wybiera się temperaturę od 600° do 630°C ; dla oleju solarowego o punkcie wrzenia od 230° do 370°C , wybiera się tempera-

ture od 650° do 700°C i dla oleju antracynowego o punkcie wrzenia od 270° do 400°C wybiera się temperaturę od 750° do 800°C ; dla pewnych ciężkich olejów parafinowych, używanych tylko jako paliwo, wymagana jest dla właściwej przeróbki temperatura od 850° do 1000°C i to zawdzięczać należy temu, iż oleje te posiadają różne składniki poza opisanymi już, jakkolwiek punkty wrzenia i ciężary właściwe poszczególnych frakcyj są podobne.

We wszystkich wypadkach olej jest wpędzany pod ciśnieniem przez wtryskiwacz do retorty, w której nagrzewany jest węgiel, gdzie styka się on i miesza z parą wodną, również pod ciśnieniem, przyczem w tem miejscu następuje całkowite rozpylenie oleju i rozpylony olej i para wodna przechodzą przez węgiel w retorcje, zaś pary po wyjściu z retorty są skraplane i poddawane przeróbce zwykłym sposobem.

Dla otrzymania lepszego wyniku przy uwodornianiu, można również wpuszczać parę wodną w różnych częściach retorty, a mianowicie:

- a) pod kątem prostym do strumienia pary wodnej i olejowej, doprowadzanej przez wtryskiwacz z tylnej strony retorty,
- b) pod kątem w jakim pary te spotkają się,
- c) pod kątem w jakim pary te przechodzą w tym samym kierunku,
- d) w miejscu wylotu retorty tak, aby para wodna przechodziła w kierunku przeciwnym do strumienia tych par,
- e) jednocześnie we wszystkich wskazanych kierunkach.

Jakkolwiek nie jest bezwzględnie koniecznym, lecz jest pożądane podgrzewanie ciężkiego oleju, zawartego w zbiorniku pod ciśnieniem zapomocą węzownicy parowej, umocowanej w zbiorniku lub przez przepuszczenie oleju przez rurę ogrzewaną zapomocą gazów wylotowych z pieca ogrzewającego retortę z węglem lub innym sposobem.

Skutkiem tego olej staje się mniej ciągliwy i będzie wypływać równiej.

Frakcje olejów destylujących się poniżej 180°C w czasie uwodorniania zużywają węgiel w retorcie, gdy odbywa się rozkład pary wodnej w celu wytworzenia wodoru.

Skutkiem wysokiego punktu wrzenia i większego ciężaru właściwego, większa część węgla z oleju osadzi się w retorcie, regenerując tym sposobem stratę węgla podczas uwodorniania lekkich frakcji.

Jeżeli teraz ciężka frakcja oleju t. j. posiadająca punkt wrzenia pomiędzy 180° i 250°C lub 250° i 323°C przejdzie przez retortę przy wyższej temperaturze, to podczas frakcjonowania i uwodorniania będzie się wydzielał z oleju węgiel i węgiel ten będzie przyłączał się do węgla zawartego już w retorcie.

Jest więc rzeczą możliwą tak naprzemian przerabiać te frakcje, że w wyniku nie otrzyma się ani przynostu, ani straty węgla.

Wprowadzenie pary wodnej w różnych miejscach i kierunkach i pod różnemi kątami do retorty umieszczonej pionowo, poziomo lub w połączeniu pochylem, przy wysokim lub niskim ciśnieniu w różnych temperaturach w stanie zwykłym lub przegrzanym, daje taki rozkład, którego rezultatem jest czysty wodór we wszystkich częściach retorty, oraz zabezpiecza pewniejsze uwodornienie oleju.

Musi być nadmiar pary wodnej, która ochraniałaby olej uwodorniony od procesu powrotnego rozkładu na ciała nienasycone.

W wielu wypadkach, szczególnie przy olejach ciężkich para skroplona zawiera amonjak i, jeżeli olej zawiera siarkę, większość tego amonjaku znajduje się w postaci siarczanu amonowego, który jest cennym nawozem sztucznym.

W pewnych wypadkach można przeprowadzić wodę skroploną do kotła, by zamienić ją na parę, w celu ponownego użycia w retorcie i można proces ten powtarzać kilka razy, by stężyć zawartości amonjakalne, a

po dostatecznem zgęszczeniu można je wydzielić zwykłym sposobem. Ponieważ woda skroplona, zawierająca siarczan amonowy, nie jest pożądana w kotle, można używać alkalicznej cieczy kotłowej, która wydzieli amonjak, a kwas siarkowy będzie pochłonięty przez ciecz kotłową.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeróbki węglowodorów, posiadających wysokie punkty wrzenia, na węglowodory o niższych punktach wrzenia i o wysokim stopniu nasycenia wodorem, znamieny przepuszczaniem węglowodorów, mających wysokie punkty wrzenia łącznie z parą wodną do nagrzanej retorty ponad i poprzez węgiel pochodzący z łupku bitumicznego, drzewa, torfu lub innego materiału pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego w niej zawartego i nagrzanego do temperatury nie powodującej zniszczenia węglowodorów, lecz zdolnej do rozkładu pary, przyczem olej podlega frakcjonowaniu i uwodornieniu.

2. Sposób przeróbki węglowodorów według zastrz. 1, znamieny powtórna przemianą wody skroplonej, pochodzącej z procesu, na parę i powtórne użyciem tejże w retorcie, by stężyć zawartości amonjaku, znajdujące się w parze w celu otrzymania tegoż.

3. Sposób przeróbki węglowodorów posiadających wysokie punkty wrzenia na węglowodory o niskich punktach wrzenia i o wysokim nasyceniu wodorem, według zastrz. 1, znamieny tem, że przepuszcza się je (pary węglowodorowe) po zmieszaniu z parą wodną w temperaturze od 450 do 1000°C ponad węglem, zdolnym do rozkładu pary w tych temperaturach, przyczem temperatury te zmieniają się stosownie do punktu wrzenia oleju.

4. Sposób przeróbki węglowodorów według zastrz. 1, znamieny zmieniającem się kolejno użyciem olejów lekkich i cięż-

kich, przyczem oleje ciężkie osadzają węgiel, który uzupełnia węgiel zużywany przez lekkie oleje.

5. Sposób przeróbki węglowodorów według zastrz. 1, znamienny stosowaniem gazu pochodzącego z uwodornienia i oczyszczonego od siarkowodoru, a w pewnych wypadkach również od dwutlenku węgla

przez przepuszczanie go wraz z parami oleju i parą wodną przez retortę.

United Kingdom Oil
Company, Limited.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.