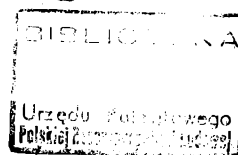


22 grudnia 1931 r.

C10g 3pm

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14848.

Kl. 23 b 5.

Universal Oil Products Company
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób rozszczepiania ciężkich węglowodorów.

Zgłoszono 22 marca 1929 r.

Udzielono 21 października 1931 r.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania węglowodorów lżejszych z węglowodorów cięższych zapomocą rozszczepiania, przy którym olej ogrzewa się do temperatury rozszczepiania, t. j. około 475°C , np., w wężownicy grzejnej, poczem wprowadza się go do większej przestrzeni, w której parę odziela się od cieczy. Oddzielone pary poddaje się następnie deflegmacji, podczas gdy skropliny poddaje się ponownie rozszczepianiu. Natomiast nie poddaje się rozszczepianiu skroplonej cieczy, otrzymanej w przestrzeni, w której oddzielano parę od cieczy. Urządzenia do przeprowadzenia podobnego procesu są zwykle jeszcze zaopatrzone w odpowiednie podgrzewacze i urządzenia do wymiany ciepła.

Doświadczenia wykazały, że proces rozszczepiania składa się z dwóch okresów. W pierwszym okresie otrzymuje się lżejsze i cięższe węglowodory, w drugim zaś następuje polimeryzacja, pod której wpływem powstają w płynnej pozostałości produkty niepożądane, jak gęsty osad (szlam) i koksy w ilości tem większej, im dalej się posunęła polimeryzacja. Z produktów otrzymanych wskutek rozszczepienia polimeryzują przede wszystkim składniki cięższe, przyczem w drugim okresie nie powstają większe ilości lekkich węglowodorów, jak paliwo silnikowe. Dotychczas poddawano płynne pozostałości po odpędzeniu lżejszych węglowodorów przez dłuższy czas zabiegom w strefie o wyższej temperaturze, w celu uzyskania większej wydaj-

ności cennych węglowodorów o niższym punkcie wrzenia.

Doświadczenia wykazały jednak, że poddając próbkę wymienionej pozostałości przez dłuższy czas działaniu takich warunków, jakie panują we właściwej strefie reakcyjnej, nie otrzymuje się wcale cenniejszych węglowodorów lekkich, jak paliwo do silników, gazolinę lub benzynę; przeciwnie, próbka ta ulega w tych warunkach tylko polimeryzacji. Skutkiem polimeryzacji zwiększa się gęstość niektórych związków węglowodorowych zawartych w płynnych pozostałościach, tak że w cieczy powstają znaczne ilości mułu i koksu. Natomiast jeżeli ciecz, stanowiąca pozostałość reakcji rozszczepiania, odprowadzi się po upływie stosunkowo krótkiego czasu z komory reakcyjnej, w której panuje temperatura sprzyjająca polimeryzacji, i następnie się ją oziębi, to wskutek obniżenia temperatury polimeryzacja staje się niemożliwa, a tem samem nie powstaje w pozostałości ani muł, ani koks i pozostałość zachowuje swój stan płynny.

Doświadczenia wykazały, że główna reakcja—rozszczepianie—przebiega znacznie prędzej, niż polimeryzacja wydzielonych produktów cięższych. Żądane produkty, to znaczy węglowodory lżejsze, otrzymuje się tylko przez rozszczepianie, można zatem nadać procesowi taki przebieg, odprowadzając ciepło węglowodorów cięższych, powstających przy reakcji, aby nie mogła nastąpić polimeryzacja, przyczem ilości uzyskiwanych olejów, jak np. gazoliny, nie ulegają zmniejszeniu.

Okres czasu, w którym można poddawać cięższe pozostałości płynne reakcji głównej, przy temperaturze i ciśnieniu, panującym w czasie rozszczepiania, zależy od różnych czynników, mianowicie od temperatury i ciśnienia, a zwłaszcza od własności samego przetwarzanego oleju.

W celu uniknięcia w praktyce polimeryzacji cięższych pozostałości reakcji głów-

nej, poddaje się pozostałości te dokładnym badaniom. O ile ciecz pozostała posiada określone własności (zawiera małe ilości gęstego osadu i koksu), można wnioskować na tej podstawie, że nie pozostawała ona tak długo w strefie powstawania pozostałości, aby mogła ulec polimeryzacji. Ilość gęstego osadu w tych cieczach określa się w ten sposób, że oznacza się ilość pozostałości, nierozpuszczalnej w benzolu.

Przy przeróbce oleju według wynalazku bada się ciecz pozostała, zapomocą wirówki benzolowej. Temperatura, ciśnienia i czasokresy usuwania cieczy, pozostałej z strefy reakcyjnej, znajdują się we wzajemnej zależności i reguluje się je tak, aby pozostałość odprowadzać wtedy, gdy posiada jeszcze odpowiednie własności. Jeżeli się stwierdzi, że omawiane pozostałości reakcji rozszczepiania nie zawierają więcej niż 6% mułu, a najlepiej mniej niż 2%, wtedy ma się pewność, iż w czasie reakcji nie będą powstawały nadmierne ilości koksu. Pozostałości wzmiankowane mają zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, przyczem pozostałości wolne od mułu i koksu mają w handlu większą wartość niż pozostałości, zawierające koks powstający wskutek polimeryzacji.

Pozostałości usuwa się z strefy rozszczepiania zanim nastąpi polimeryzacja w większych rozmiarach, a następnie się je chłodzi, gdy jeszcze znajdują się pod ciśnieniem panującym w urządzeniu, albo pod ciśnieniem mniejszem, względnie przy ciśnieniu atmosferycznem. Pozostałości można również oziębiać przez nagłe parowanie przy znacznie obniżonem ciśnieniu. Ciśnienie to może być równe atmosferycznemu lub nieco wyższe. Można też zastosować obydwa sposoby celem ochłodzenia, np. na-przód oziębić częściowo, a potem spowodować gwałtowne parowanie przez obniżenie ciśnienia. Przy oziębianiu tą ostatnią metodą musi być zachowana pewna równowaga pomiędzy zniżką temperatury przez zwy-

kie oziębienie i zmniejszenie ciśnienia celem spowodowania nagłego panowania, bo w przeciwnym razie zmniejszenie ciśnienia nie wywoła panowania.

Od okresu czasu, podczas którego ciepla pozostałość pozostaje w gorącej strefie rozszczepiania, zależy również posuwanie się naprzód procesu polimeryzacji. W praktyce reguluje się ten czasokres w ten sposób, że porównywa się ilość oleju pozostającego w strefie o wysokiej temperaturze z ilością oleju doprowadzanego. Im mniejsza jest ilość cieczy, znajdującej się stale w tej przestrzeni, tem krócej jest ciecz wystawiona na działanie temperatury wywołującej polimeryzację. Oczywiście zależy to również od wielkości tej komory oraz od innych czynników, jak temperatura, szybkość przepływu oleju i jakość przerabianego oleju.

W urządzeniu, przedstawionem schematycznie na rysunku, wprowadza się olej przewodem 1 i przez zawór 2, poczem pompa 3 łączy go przez przewód 4 i zawór 5 do górnej części skraplacza 6, w którym pozostałość po reakcji paruje. Przy odpowiednim ustawieniu zaworu 5 oraz zaworów 7 i 9 w przewodzie 8 można również wprowadzić świeży olej, ewentualnie tylko częściowo, bezpośrednio do węzownicy grzejnej 11 w piecu 12, używając do tego celu przewodu 13 i zaworu 14. Piec może być wykonany dowolnie; w niniejszym przykładzie wykonania urządzenia składa się on z komory grzejnej 15 i komory rurowej 16. Węzownicę grzejną 11 łączy z komorą reakcyjną 17 przewód 18 i zawór 19. Komora 17 może być zaopatrzona w kurki probiercze oraz odpływy 20, 20', 20".

Pary, wywiązujące się w komorze 17, uchodzą z górnej części komory przewodem 21 przez zawór 22 do deflegmatora 10. Składniki, niedostatecznie rozszczepione w deflegmatorze, ulegają skropleniu, poczem wracają do przewodu 13 przez rurę 23 i zawór 24, mający połączenie z prze-

wodem 25, zaworem 26 i pompą 27. Wspomniane skropliny można też wyprowadzić całkowicie lub częściowo z urządzenia za pomocą przewodu 28 i zaworu 29. Jeżeli tych skroplin nie wprowadza się zpowrotem do pieca, to cały olej świeży wprowadza się bezpośrednio do węzownicy 11, nie przeprowadzając go przedtem przez deflegmator.

Składniki, które nie skraplają się w deflegmatorze 10, przepływają przez przewód 30 oraz zawór 31 do chłodnicy 32, gdzie podlegają skropleniu, poczem skropliny gromadzą się w zbiorniku 33. Zbiornik 33 posiada w omawianym przykładzie wykonania urządzenia w miejscu 34 przewód odpływowy, zaopatrzony w zawór 35, który służy do odprowadzania nieskrapających się gazów. Powstawanie skroplin w deflegmatorze można jeszcze ułatwić, względnie polepszyć własności tychże za pomocą następnej przeróbki w piecu. Mianowicie ze zbiornika 33 prowadzi przewód 38, na którym jest umieszczona pompa 40 i zawór 39. Za pomocą tej pompy, przy odpowiednim nastawieniu zaworów 39, przeprowadza się odpowiednią ilość destylatu ze zbiornika 33 do górnej części deflegmatora 10. Zamiast przewodu 38 prowadzącego do deflegmatora 10, można by na przykład użyć przewód, prowadzący do skraplacza 6, w którym przerabia się płynną pozostałość.

Płynną pozostałość, odpływającą z komory 17 przewodem 41 i zaworem 41', można wprowadzić przez zawór 43 i przewód 42 do komory 44. Komora 44 jest izolowana i może być nieco podgrzana, aby ułatwić nagłe odparowanie ciekłej pozostałości, albo też może być sztucznie oziębianą. W każdym razie następuje ochłodzenie i nagłe odparowanie głównej ilości pozostałości wskutek zmniejszenia ciśnienia w komorze 44, gdyż zawór 43 jest zaworem redukcyjnym.

W komorze 44 odbywa się zatem rozkład płynnej pozostałości z komory 17 na

pary i dalszą pozostałość płynną, którą odciąga się z komory 44 zapomocą przewodu 45 i przez zawór 46 do pompy 47. Para, wywiązująca się w komorze 44, odpływa przez przewód 48 i zawór 49 do skraplacza 6. W skraplaczu tym powstają skropliny, przyczem pozostała para odpływa przewodem 50 do odpowiedniej (na rysunku niewidocznej) oziębiarki. Skropliny można albo gromadzić celem późniejszej przeróbki w innym czasie lub innem miejscu, albo też można je wprowadzać odrazu zpowrotem do pieca 12. W tym ostatnim przypadku skropliny ze skraplacza pozostałości 6 odpływają przewodem 51, przez zawór 52 i pompę 53 do przewodu 13, który prowadzi do węzownicy 11, lecz można je również odprowadzać przewodem 54, zaopatrzonym w zawór 55, do oddzielnego zbiornika. Jeżeli skropliny odprowadza się ze skraplacza 6 przez przewód 51 i 13 do węzownicy 11, to zaleca się wprowadzać do skraplacza 6 także świeży olej, aby w ten sposób ułatwić skraplanie się cięższych składników pozostałości i wprowadzać do węzownicy 11 mieszaninę oleju świeżego i skroplin pozostałości procesu rozszczepiania.

W celu uniknięcia nadmiernego oziębiania z powodu zniżki ciśnienia, a jednocześnie odparowania do tego stopnia, aby użyć pozostałość o żądanych właściwościach, można ogrzewać komorę 44 od zewnątrz zapomocą węzownicy grzejnej, umieszczonej w komorze. Przemiana pozostałości na parę i ostateczną płynną pozostałość odbywa się pod zmniejszonym ciśnieniem. Zmniejszenie ciśnienia powoduje częściowe odparowanie pozostałości i obniża oczywiście temperaturę pozostałości, dzięki czemu zapobiega się reakcji pobocznej, to znaczy polimeryzacji.

Przeróbka pozostałości w komorze 17 może się odbywać także w inny sposób. Zamiast wprowadzać ją przewodem 42 do komory 44 można zamknąć zawór 43 a o-

tworzyć zawór 41'. Pozostała ciecz płynie wtedy przez odgałęzienie 56 do odpowiedniej chłodnicy (na rysunku nieprzedstawionej), w której dzięki niższej temperaturze zapobiega się również polimeryzacji. Można również odprowadzić pozostałość z komory 17 przez przewód 41 i odgałęzienie 56 i spowodować wymianę ciepła z olejem chłodnym.

Poniżej objaśniono cały proces na podstawie przykładu. Do przeróbki stosowano wstępnie destylowany olej o ciężarze właściwym około 19°Bé (A. P. I. American Petroleum Institute), który otrzymano z oleju skalnego Venturia (Kalifornia) zapomocą destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym. Olej ogrzano do temperatury 485°C, mierzonej w przewodzie 18, przyczem w całym urządzeniu utrzymywano ciśnienie 10,9 atm, które kontrolowano w zbiorniku 33. Ciśnienie to panowało również w tym punkcie, w którym płynna pozostałość opuszcza komorę 17. Ogrzewanie, ciśnienie i szybkość przepływu regulowano w ten sposób, że pozostałość odpływająca z komory 17 zawierała tylko około 2% mułu. Temperatura u wylotu deflegmatora 10 wynosiła około 275°C, przyczem otrzymywano około 40% destylatu w stosunku do ilości doprowadzanego oleju świeżego. Destylat ten zawierał około 75% gazoliny o końcowej temperaturze wrzenia 225°C, zatem ilość gazoliny wynosiła około 30% w stosunku do ilości świeżego oleju. W porównaniu z benzołem pod względem wartości energii gazolina ta posiadała wartość równoważną około 50 do 55.

Pozostałość wynosiła około 57% ilości świeżego oleju, ciężar właściwy pozostałości wynosił około 10,7°Bé, a próba w wirowce benzolowej wykazała, że pozostałość ta — po pozostawieniu jej przez 24 godzin przy temperaturze około 100°C — zawierała około 2% mułu. Przy opisanym procesie powstawało mniej niż 0.07 kg koksu na każde 150 litrów przerabianego oleju. Płynny

olej pozostawał w komorze reakcji 17 nie dłużej niż 30 minut.

Przy przeprowadzaniu tego procesu z tym samym olejem i w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, lecz przy dłuższym okresie przebywania oleju w komorze 17, ilość koksu i mułu ulegała zwiększeniu, mianowicie gdy przeprowadzano proces w ten sposób, że olej pozostawał w komorze 17 w ciągu prawie trzech godzin, to ilość koksu na mniej więcej 150 litrów oleju wynosiła około 8 kg, a badanie pozostałości w wirówce benzolowej wykazało 16% gęstego osadu.

W wyżej opisany sposób przerobiono w pierwszym przypadku bez przerwy 36000 hl oleju, w drugim zaś przypadku trzeba było wstrzymać pracę już po przerobieniu czwartej części tej ilości, bo komora 17 była już wypełniona koksovatą pozostałością.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozszczepiania ciężkich węglowodorów, znamienny tem, że reakcję poboczną czyli polimeryzację nieodparowanej pozostałości płynnej przerywa się przez ochładzanie tej pozostałości, w celu zapobieżenia powstawaniu większych ilości gęstego osadu i koksu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że polimeryzację płynnej pozostałości przerywa się, usuwając nieodparowaną pozostałość z komory reakcyjnej (17), w której odbywa się oddzielanie par, zanim za-

wartość gęstego osadu (w tej pozostałości) przekroczy pewien określony procent.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że polimeryzację płynnej pozostałości przerywa się, zanim zawartość osadu w nieodparowanej pozostałości płynnej przekroczy 4%.

4. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że polimeryzację płynnej pozostałości przerywa się zanim zawartość osadu w nieodparowanej pozostałości przekroczy 2%.

5. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że nieodparowaną pozostałość płynną usuwa się z komory reakcyjnej (17), a następnie odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem.

6. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że pary, uzyskane przez częściowe odparowanie płynnej pozostałości, poddaje się dalszemu rozszczepianiu w celu otrzymania z tych par węglowodorów o niższej temperaturze wrzenia.

7. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamienny tem, że pary, uzyskane przez odparowanie pozostałości płynnej pod zmniejszonym ciśnieniem, poddaje się deflegmacji, poczem powstałe skropliny poddaje się ponownemu rozszczepieniu.

Universal Oil Products
Company.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

