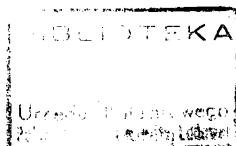


5 marca 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



CA08.11/04

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1008.

Kl. 23 b 4.

Chemical Research Syndicate, Ltd.,
Detroit, Michigan (St. Zj. Am.).

Sposób wytwarzania węglowodorów niskowrzących nasyconych z ciężkich olejów węglowodorowych.

Zgłoszono: 9 grudnia 1921 r.

Udzielono: 19 listopada 1924 r.

Pierwszeństwo: 28 stycznia 1921 r. (St. Zj. Am.).

Wynalazek dotyczy wytwarzania niskowrzących przeważnie nasyconych węglowodorów, nadających się w charakterze paliwa do silników spalinowych, z węglowodorów cięższych, jak oleje ciężkie i ropa, przede wszystkim zaś z ciężkich olejów asfaltowych.

Główne reakcje stosowane przytem w mniejszym lub w większym zakresie są następujące:

1. Węglowodory, zawierające parafinę, stykają się w wysokich temperaturach z tlenkiem żelazowym, utleniając się przytem i pozbywając wodoru, a więc tworząc nienasycone węglowodory.

2. Węglowodory nienasycone o wysokim ciężarze cząsteczkowym rozpadają się pod wpływem wysokich temperatur na węglowodory nienasycone o mniejszym ciężarze cząsteczkowym. Sto-

pień rozkładu zależy od wysokości temperatury i długości trwania procesu.

3. Etylen i inne węglowodory gazowe, łącznie z metanem wchodzi w reakcję z tlenkiem żelazowym w temperaturach od 500 do 550° C, tworząc tlenek żelazawy, wodę i węgiel.

4. Węgiel redukuje tlenek żelazowy na tlenek żelazawy w temperaturach od 500°—600° C i wytwarza tlenek węgla.

5. Tlenek węgla redukuje tlenek żelazowy w temperaturach od 500°—600° C i wytwarza dwutlenek węgla.

6. Para wodna wchodzi w temperaturze 600°C w reakcję z tlenkiem żelazowym, tworząc tlenek żelazowy i bardzo czynny („in statu nascendi“) wodór.

7. Nienasycone węglowodory zostają nasycone powstającym wodorem.

Ostatnia reakcja zachodzi energicznie, ponieważ wodór „in statu nascendi” jest bardziej czynny od wodoru w stanie cząsteczkowym nawet w obecności katalizatora niklowego.

Celem realizacji wynalazku opary ciężkich olejów węglowodorowych zmieszane z parą stykają się w wysokich temperaturach z tlenkiem żelazawym.

Właściwe ustosunkowanie oparów olejów i pary pozwala zapobiec utlenianiu tlenku żelazawego na tlenek żelazowy i odwrotnie redukowaniu tlenku żelazawego na żelazo metaliczne.

Do wykonania zabiegu służyć może cztero-calowa rura, posiadająca 20 stóp długości i wypełniona luźno tlenkiem żelazawym, wobec czego gaz bez przeszkód przechodzi przez nią i styka się z tlenkiem żelazawym. Rura połączona jest z komorą, w postaci bani zwykłej budowy wytwarzającą opary olejów, oraz ze zbiornikiem pary sprężonej.

Parę wodną i opary olejowe doprowadzać należy w odpowiednim stosunku. Rura posiada w tym celu u wlotu zawór (zasuwę) z otworem $\frac{1}{8}$ " dla oparów oleju i $\frac{1}{16}$ " dla pary. Przy takich otworach opary i para, znajdującą się pod ciśnieniem 10 funt., o ile ciśnienie w rurze nie jest obniżone, będą dopływały do rury w stosunku 15 części wagowych pary na 100 części wagowych oleju i w ilości około 5 funtów pary na 5 galonów oleju na godzinę.

Parę można ogrzewać sposobem dowolnym. Można na przykład zastosować elektryczny grzejnik oporowy, nawinięty na rury. Ogrzewanie reguluje się najpraktyczniej w ten sposób, by podtrzymać określoną temperaturę, wzrastającą stopniowo od wlotu do wylotu rury. Nie jest to jednak konieczne. Na początku procesu przy przeróbce oleju, wrzącego w 240°C , opary oleju i pary doprowadzamy do zaworów wlotowych

pod ciśnieniem 10 funtów na cal kw. przyczem 15 części wagowych pary odpowiada 100 częściom wagowym oleju. Dla wytwarzania lekkiego gazu, odpowiedniego do spalania w silnikach spalinowych, rurę ogrzewamy od 500°C u wlotu aż do 620°C u wylotu. O ile chodzi o większą wydajność bardzo nisko wrzącego gazu, wlot rury ogrzewamy do 600°C , wylot zaś do 700°C . W takim razie należy jednak dbać o dokładne odciąganie gazu zapomocą sprężania i t.p.

Produkty, opuszczające wylot rury, przechodzą przez skraplacz, gdzie skraplają się cięższe frakcje, które w ten sposób zostają oddzielone. Niezgęszczone opary i gazy przechodzą przez ciecz skroploną i przez płóćkę. Oczyszczony gaz przechodzi wreszcie przez miernik do zbiornika. Przy ogrzewaniu rury od 600° do 700°C stosować trzeba wyjątkowo dobre płóćki, a częstokroć nawet i sprężanie, aby odciągnąć z gazu bardzo lekkie opary. Ogrzewanie od 500°C do 620°C odpowiada produkcji oparów gazolinowych.

Ustosunkowanie pary wodnej i oparów olejowych, jakie przechodzą przez rury, musi być dokładnie regulowane. Przy nadmiarze pary tlenek żelazawy, utleniając się, tworzy tlenek żelazowy. W miarę nagromadzenia się tlenku żelazowego przetwarzanie ciężkich węglowodorów na lżejsze staje się powolniejszym i wkrótce ustaje zupełnie. Należy również unikać redukcji tlenku żelazawego na żelazo metaliczne. O ile to bowiem nastąpi, w rurze osiada węgiel i przeszkadza krążeniu gazu.

We właściwych warunkach procesu zawartość rury pozostaje stale w postaci tlenku żelazawego i nie zawiera ani tlenku żelazowego, ani żelaza metalicznego, ani węgla. Przy przeróbce zwykłego oleju w stosunku 15 części pary na 100 części oleju otrzymujemy

korzystne pod tym względem wyniki. Można zwiększyć ilość pary, o ile punkt wrzenia przerabianego oleju podnosi się do 340° C. Przy tym punkcie wrzenia dodatek pary wynosić może 20% wagi oleju. Dodatek pary łatwo z 15% zwiększyć do 20% przez zwiększenia ciśnienia pary u wlotu z 10 funtów na 15 funtów na cal kwadratowy.

Przy normalnym biegu procesu gazy nie powinny zawierać wody u wlotu rury i tlenek żelazawy nie powinien zawierać ani tlenku żelazowego, ani żelaza metalicznego, ani węgla. Należy uregulowany proces jest przeto procesem ciągłym.

Skroplony i oddzielony olej poddajemy ponownej destylacji. Otrzymany tą drogą produkt jest nieomal przezroczysty. Zapomocą normalnego czyszczenia 1% kwasem siarkowym otrzymuje się prawie przezroczysty produkt o miłym zapachu aromatycznym, zawierający najwyżej 10% do 20% związków nienasyconych. Skład produktu zmienia się do pewnego stopnia w zależności od temperatury. Składa się on przede wszystkim z parafiny lub substancji tego szeregu. Nienasycone składniki należą głównie do szeregu oleinowego.

Gdy pozostałość destylacyjna osiąga punkt wrzenia 200° C, powraca do zbiornika i powtarza swój obieg. Przy przeróbce ciężkich olejów o typie asfaltowym aparat pracuje aż do skoksowania i wydaje do 80% produktu, zdatnego do użycia w silnikach.

Zachodzące w rurze reakcje są dość skomplikowane. Wśród tych reakcji zachodzą prawdopodobnie reakcje następujące, które nie będąc ustalone, nie mogą w niczem ograniczać istoty wynalazku.

Para, działając na tlenek żelazawy, tworzy tlenek żelazowy i wodór w bar-

dzo czynnej formie. Tlenek żelazowy zredukowany zostaje zpowrotem na tlenek żelazawy. Jednocześnie powstają węglowodory o niższym stopniu nasycenia, prostszej prawdopodobnie budowie i o niższym punkcie wrzenia.

Powyższe nienasycone węglowodory działają na wodór, pochodzący z pary, tworząc lekkie węglowodory przeważnie typu nasyconego. Wydzielony z pary tlen tworzy przeważnie tlenek i dwutlenek węgla. Lekkie węglowodory, powstające wskutek rozkładu i wydzielania się przytem węgla, znajdują się w znacznych ilościach w gazach odlotowych.

Okazuje się, że w temperaturze maksymalnej około 620° C, około 2/3 części etylenu ulega rozkładowi, reszta przechodzi do produktów gazowych. Gaz składa się w 50% do 70% z wodoru, w 20% z etylenu i w 10% z tlenku węgla. Wydajność galonu przerobionego płynnego węglowodoru wynosi około 30 stóp sześciennych gazu. Ilość i skład gazów waha się w zależności od temperatury, szybkości zasilania, proporcji pary i innych warunków procesu.

W praktyce najlepiej się nadaje pojedynczy piec mufłowy, zawierający 20 rur o średnicy 8" i długości 20', przy czem rurki pracują równolegle. Piec tego typu wydaje około 250 beczek paliwa silnikowego w ciągu 24 godzin ciągłej pracy.

Do płókania gazów można stosować dowolną metodę. Olej przemity i skroplina destyluje się zapomocą ciepła gazów, opuszczających piec.

Na początku procesu rura reakcyjna winna być napełniona tlenkiem żelazowym, zredukowanym na tlenek żelazawy przez ogrzewanie i obieg odtleniającego gazu. Następnie rozpoczyna się zasilanie rury węglowodorami i parą i proces odbywa się, jak opisano powyżej.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania węglowodorów niskowrzących z wyżej wrzących węglowodorów przez poddanie tych ostatnich w postaci oparów i z domieszką pary wod-

nej działaniu tlenku żelazowego, tem znamienny, że proces odbywa się nie niżej od 550° C, a stosunek pary wodnej do oparów węglowodorowych uregulowany jest tak, by tlenek znajdował się stale w postaci żelazawej.

Chemical Research Syndicate, Ltd.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.