

17 grudnia 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 9097.

Kl. 23 b 5.

Hermanus Johannes Jansen jr.
(Schiedam, Niderlandy).

Sposób i przyrząd dla rozkładu sposobem krakowym węglowodorów, jako to olejów mineralnych, teru i podobnych materiałów.

Zgłoszono 7 marca 1927 r.
Udzielono 26 czerwca 1928 r.

Przy destylowaniu i rozkładzie sposobem krakowym olejów mineralnych, prowadzi się, jak wiadomo, olej w stanie płynnym lub pod postacią pary przez stopiony metal, np. ołów. Tak np. według angielskiego patentu Nr 116 304 z roku 1917 prowadzi się olej przez pionowe naczynie, wypełnione stopionym ołowiem i odparowuje w niem. Wytworzony ewentualnie węgiel porywa się przez pary, uzyskane metodą Cracka, przyczem żaden osad nie powinien pozostać na metalu. Węglowodory wznoszą się pionowo poprzez masę stopionego ołowiu, a ponieważ czas trwania zetknięcia jest przytem bardzo krótki, trzeba ten zabieg kilkakrotnie powtórzyć przy użyciu jedno za drugim ustawionych pionowo naczyń, wypełnio-

nych stopionym ołowiem, co wymaga znacznego ciśnienia. Pary węglowodorów przechodzą tą drogą przez szereg następujących po sobie, krótkich, pionowych przestrzeni, przyczem ogólna wolna powierzchnia, z której pary uchodzą, jest stosunkowo duża. Okazało się jednak, że wolna powierzchnia ołowiu lub innych stopionych substancji, z których uchodzą pary węglowodorów, posiada skłonność zatrzymywania węgla na powierzchni. Węgiel zatrzymuje się więc na powierzchni metalu i tworzy tam stopniowo stałą warstwę, w której zawsze są cząsteczki metalu. Wskutek tego trudno go odróżnić od metalu i powoduje straty tegoż, gdy go się usuwa. Według patentu angielskiego Nr 141 223 z roku 1919 wpro-

wadza się olej, mający być traktowany metodą krakową, do rur prostopadłych, w których szybko krąży stopiony ołów. Wcisnięcie oleju wymaga znacznego ciśnienia. Szybkie poruszanie służyć ma do zapobiegania oddzielaniu się węgla w rurach. Ołów gromadzi się w głównych przewodach poziomych o stosunkowo dużej powierzchni, na której wydzielają się węgiel i inne pozostałości. Od czasu do czasu należy przy pomocy pary odpędzać ten węgiel wraz z pozostałościami.

Według angielskiego patentu Nr 170 617 z roku 1920 destyluje się smołę, olej lub tym podobne materiały w ten sposób, że się wyciska materiał z dzwonu lub rury o bardzo szerokim otworze pod powierzchnią kąpieli ze stopionego metalu. W kąpieli tej można tak umieścić słabo nachyloną blachę, aby olej przechodzić musiał pod blachą, a to w tym celu, aby odbyć musiał długą, przeważnie poziomą drogę poprzez stopioną masę. Stopiona masa posiada jednak bardzo dużą wolną powierzchnię tak, że ta metoda nie nadaje się do rozkładu węglowodorów sposobem krakowym, duża bowiem wolna powierzchnia metalu zatrzymywałaby wiele samego węgla, zmieszanego z płynnym osadem. W tym ostatnim wypadku zostałyby osad, wskutek wielkiej powierzchni, wystawiony za długo na działanie temperatury kąpieli, rozłożyłby się zanadto i tworzyłby skorupy, zawierające węgiel, które mieszałyby się z metalem i powodowałyby ubytek metalu.

Także według patentu francuskiego Nr 399 722 zostaje olej, mający być poddany metodzie krakowej, prowadzony pod nachyloną blachą, umieszczoną w stopionym ołowiu tak, by olej przebiegał drogą prawie poziomą. Stop posiada jednak i tam dużą wolną powierzchnię, która czyni metodę Cracka wskutek wyżej wymienionych wad nieodpowiednią.

Wszystkie te braki zostają przy pomocy niniejszego wynalazku usunięte. Wy-

nalazek dotyczy sposobu rozkładu węglowodorów metodą krakową, według którego węglowodory również prowadzone zostają przez masę stopioną i ogrzaną do temperatury, odpowiedniej do metody krakowej, i to w taki sposób, że zmuszone są do odbycia długiej i prawie poziomej drogi.

Postępowanie to posiada jednak nowe cechy znamienne, mianowicie, że stop posiada tylko na końcu, którym uchodzi para, małą wolną powierzchnię i że węglowodory zostają z taką szybkością prowadzone przez stop, że pary zabierają z sobą wytworzony węgiel. Działaniu poddaje się tylko takie węglowodory, które nie pozostawiają płynnych pozostałości.

Postępowanie to zastosować można wprost do węglowodorów o stosunkowo małej zawartości węgla, a które dają się w całości odparować, bez pozostawienia znaczniejszych ilości płynnej lub stałej pozostałości, jak np. kerozyna i tym podobne materiały.

Stopiona masa, przez którą prowadzi się węglowodory, składać się może, jak wiadomo, ze stopionego metalu, jak ołów, lub ze stopionej soli, jak chlorek cynkowy, lub można też użyć, i to jest cechą znamiennej wynalazku, stopionego ołowiu pokrytego warstwą stopionego chlorku cynkowego. Jedną z zalet niniejszej metody jest to, że może być przeprowadzona bez wysokiego ciśnienia. W większości wypadków wystarcza nadciśnienie, nie wyższe od koniecznego do przeprowadzenia węglowodorów przez stopioną masę (np. $\frac{1}{4}$ atm).

To nieznaczne ciśnienie umożliwia odparowanie węglowodorów przy ciśnieniu nieco tylko wyższym ponad atmosferyczne tak, że unika się przy odparowaniu rozkładu metodą krakową i połączonego z nim tworzenia koksu, a rozkład sposobem krakowym ma miejsce tylko w fazie gazowej.

Przy zastosowaniu prostopadłych re-

tort, wypełnionych stopionym ołowiem, trzeba przeciwnie użyć wysokiego ciśnienia w celu przewyciężenia hydraulicznego ciśnienia stopionej masy, podczas gdy powierzchnia styczna ze stopem jest znacznie mniejsza, ponieważ objętość par zmniejsza się odpowiednio do wysokiego ciśnienia. Zetknięcie się może trwać przez krótki czas tylko, ponieważ bańki szybko się wznoszą i droga przez stopioną masę może być stosunkowo krótka. Przy ułożeniu poziomem, według wynalazku, można drogę a przez to i czas zetknięcia przedłużyć w sposób nieograniczony, nie wzmagając przy tem istotnie ciśnienia.

Jeśli oleje mają być poddane tylko rozkładowi sposobem krakowym, to korzystniejszym jest używanie metali zamiast soli, ponieważ metale lepiej przewodzą ciepło. Jeśli jednak pożądanym jest bezwonny produkt tej metody, korzystniejszym jest zastosowanie kąpeli ze stopionej soli, np. chlorku cynkowego. Nawet przy zastosowaniu kąpeli metalowej, np. z ołowiu, posiada olej, poddany rozkładowi sposobem krakowym, lepszą jakość i lepszą woń niż olej, traktowany zwykłym sposobem, co zawdzięczać prawdopodobnie należy katalitycznemu działaniu metalu. Najlepsze wyniki pod wielu względami otrzymuje się przy użyciu kąpeli z ołowiu, pokrytego warstwą stopionego chlorku cynkowego.

Jeśli zastosowane być mają oleje o stosunkowo wysokiej zawartości węgla, jak ciężkie oleje, zawierające asfalt, które tworzą płynną ciężką pozostałość porozkładową, wtedy zmienia się postępowanie w ten sposób, że oleje ciężkie obrabia się w dwóch fazach. W przygotowanym toku pracy rozkłada się nieznacznie olej mineralny metodą krakową, przyczem tworzy się płynna pozostałość i węglowodór w postaci pary, ale jeszcze stosunkowo ciężki, na który działa się dalej systemem krakowym w sposób wyżej opisany.

Według wynalazku można w pierwszym toku pracy prowadzić ciężkie, stosunkowo dużo zawierające węglę, oleje mineralne, które tworzą częściowo płynną pozostałość, przez stopioną masę w kierunku poziomym, która to masa posiada tylko małą wolną powierzchnię przy końcu ujściowym i to przez czas dostatecznie długi i przy temperaturze, wystarczającej do rozkładu oleju na 1) płynną, ciężką pozostałość, która się zbiera na małej, wolnej przestrzeni stopionej masy, przyjmuje wytworzony węgiel i zostaje szybko z aparatu odprowadzona i na 2) odparowaną frakcję, którą się podczas drugiego toku pracy dalej poddaje traktowaniu systemem krakowym.

Ta druga metoda zgadza się zupełnie z wyżej opisanym traktowaniem oleju mineralnego, który można odparować bez tworzenia się osadu. Także i w tym przypadku zabierają pary wytworzony węgiel w stanie zawieszonym, nie zostawiając osadu na powierzchni stopionej masy.

W obu przypadkach i w obu metodach, którym poddaje się ciężki, bogaty w węgiel olej, ważne znaczenie posiada fakt, że stopiona masa posiada tylko małą wolną powierzchnię. Jeśli nie pozostaje żadna płynna pozostałość, to małe wymiary wolnej powierzchni zapobiegają zatrzymywaniu się na niej węgla i powodują, że cały węgiel zabiera silny prąd gazu.

Jeśli jednak pozostaje płynna pozostałość, to nie zatrzymuje się ona długo na stopie; można ją stale i szybko odprowadzać. W ten sposób nie zostaje ona przegrzana, nie ma sposobności tworzenia skorup lub węgla i pozostaje wskutek tego wystarczająco płynną, aby ją móc oddzielić od stopu, ponadto unika się wskutek tego tworzenia się mieszanin stałych lub płynnych części składowych pozostałości ze stopem.

Przyrząd według wynalazku, służący do rozkładu węglowodorów metodą kra-

kową, które odparować można bez pozostawiania istotnego osadu w jednym toku (w jednej fazie) pracy lub też do traktowania sposobem krakowym ciężkich olejów mineralnych — drugą metodą w dwóch tokach (fazach) pracy, składa się w istocie swej z naczynia o znacznej długości, leżącego praktycznie poziomo, wypełnionego w całości stopioną masą i zaopatrzonego na jednym końcu w urządzenie do odprowadzania płynnych lub odparowanych węglowodorów, a na drugim końcu — w zbiornik pary o stosunkowo małym przekroju.

Zbiornik ten posiada odpływ dla par.

Naczynie jest celowo na obu końcach połączone z umieszczonym pod niem podobnym naczyniem i to w taki sposób, aby stopiona masa krążyć mogła przez oba naczynia.

Przyrząd, służący dla pierwszej fazy pracy, który wykonać należy przy rozkładzie metodą krakową olejów mineralnych ciężkich (wymagających dwufazowej pracy), posiada, według wynalazku, podobną konstrukcję, możliwe są jednak i inne formy wykonania.

Załączony rysunek objaśnia wynalazek, przedstawiając tylko przykład wykonania odpowiedniej aparatury. Rysunek jest schematyczny i oddaje tylko to, czego wymaga istota wynalazku.

Fig. 1 jest to przekrój podłużny przyrządu do rozkładu oleju metodą krakową, który to olej nie daje płynnych pozostałości. Fig. 2 jest to przekrój podłużny przez przyrząd, służący dla pierwszej fazy pracy przy rozkładzie sposobem krakowym ciężkich olejów mineralnych, które tworzą płynną ciężką pozostałość. Fig. 3 jest to przekrój poziomy w kierunku III—III fig. 2. Fig. 4 jest to przekrój pionowy według linii IV—IV fig. 3. Fig. 5 przedstawia kombinację przyrządów według fig. 1 i 2.

Na fig. 2 części posiadające te same funkcje co na fig. 1 zaopatrzone są kreskami.

Według fig. 1 i 2 składa się łańcuch na stop, np. stopiony ołów, z rury górnej 11 i rury dolnej 12, które połączone są zapomocą części 13 i 14. Rura dolna 12 ma połączenie ze zbiornikiem 15, z którego można przyrząd napełniać stopem. System rur 11, 13, 12, 14 ogrzewa się zapomocą urządzenia, nieprzedstawionego na rysunku. Posiada on wlew 2 na płynny lub parujący olej i upust na stop do opróżniania przyrządu. Na końcu przyrządu przeciwnym do wpustu węglowodorów znajduje się zbiornik pary 4, którego przekrój poprzeczny jest mały w stosunku do powierzchni, która przedstawia stop na drodze węglowodorów od wpustu 2 do zbiornika pary 4. Zbiornik pary 4 posiada ujście par 41. Ujście to połączone jest z urządzeniami kondensacyjnymi i deflegmatorowymi, niepodanymi na rysunku.

W razie gdy węglowodoru się nie wprowadza, znajduje się poziom stopu w takim stanie, że system rur jest całkowicie wypełniony i stop sięga bez mała do zbiornika pary. Gdy węglowodory doprowadza się do przyrządu w stanie płynnym lub w postaci par, zostaje stop wprowadzony w silne poruszenie i krąży przez system rur w kierunku 11, 13, 12, 14. Węglowodory ogrzewają się wskutek zetknięcia z gorącą masą do temperatury odpowiedniej i poddane zostają działaniu sposobem krakowym. Jeśli brak płynnej pozostałości, to można użyć przyrządu według fig. 1, przyczem odparowane węglowodory zabierają z sobą cały wytworzony węgiel pod postacią bardzo drobnego pyłu i uchodzą przez ujście 41. Jeśli tworzy się płynna ciężka pozostałość, to używa się najpierw przyrządu według fig. 2, 3, 4. W tym wypadku umieszcza się w zbiorniku pary 4' dwie ścianki dzielące 42 i 43, ustawione do siebie pod kątem prostym. Ścianka 42 umieszczona jest wpoprzek kierunku prądu par i stopu i wystaje na mniej więcej $2\frac{1}{2}$ cm pod poziomem

stopu, począwszy do około połowy wysokości lub nawet wyżej zbiornika pary. Ścianka 43 stanowi przedłużenie bocznej ściany naczynia i sięga aż do dna naczynia i osiąga prawie ściankę 43' (fig. 3). Zbiornik pary posiada dalej boczne rozszerzenie, tworzące komorę 44 i zaopatrzony jest w otwór wypustowy 45 na płynną pozostałość. Komora 44 umieszczona jest naprzeciw ścianki 43. Jest ona połączona z resztą zbiornika pary jedynie zapomocą otworu, oznaczonego przez *a, b, c, d, e*.

Otwór 45 połączony jest z rurą 45'. Ścianki dzielące 42 i 43 tworzą ze ścianą boczną i tylną zbiornika pary komorę 46 poza ścianką dzielącą 43. Unoszące się pary powodują w części zbiornika przed ścianką dzielącą 42 silne poruszanie się pokrytego pozostałościami stopu. Wskutek silnego poruszenia się stopu płynie pozostałość przerywanie do komory 46 popod ścianką dzielącą 42. W komorze 46 uspokaja się pozostałość i płynie, okrażając ściankę 43, do komory 44, z której zostaje ciągłym lub jedynie na krótko przerywanym strumieniem odprowadzona przez otwór 45. Pary uchodzące ze zbiornika pary w punkcie 41' wprowadzone zostają wprost do wlewu 2 przyrządu, przedstawionego na fig. 1, tak jak to przedstawione jest na fig. 5. Oznaczone przyrządy można w rozmaity sposób zmieniać. Tak np. można na fig. 1 i 2 zastąpić rury 11 i 12 przez naczynia o kształcie pudeł lub tym podobne urządzenia.

W celu przeciwdziałania tworzeniu się z nadto wielkich pęcherzyków pary, można zaopatrzyć górną ścianę tych naczyń w żebra, przegrody lub t. p. urządzenia, przez co pęcherzyki zmniejszają się a przedłuża długość drogi do przebycia. Ewentualnie można w sposób znany wprowadzać parę, węglowodór, lub inny gaz, razem z olejem mineralnym płynnym lub w postaci pary w celu przyspieszenia rozkładu, lub w celu otrzymania produktów

rozkładu o budowie związków bardziej nasyconych sposobem krakowym.

Korzystnem jest wprowadzenie do stopu oleju mineralnego w stanie uprzednio podgrzanym. Wszystkie przyrządy można zaopatrzyć w pyrometry, manometry, zawory do regulowania dopływu, odpływu i ciśnienia, w izolacje nieogrzewanych części, w szkła kontrolne i w inne urządzenia, służące do regulowania i obserwowania całego postępowania, tak jak się to w technice stosuje.

Przykład I. 10 tonn ropału o ciężarze gatunkowym 0,973 traktuje się najpierw w przyrządzie według fig. 2 i wprowadza pary z 41' wprost do przyrządu według fig. 1. Przy tem traktowaniu otrzymuje się w przyrządzie według fig. 2 około 29,6% asfaltu, a z przyrządu według fig. 1 — 29,7% oleju o punkcie wrzenia poniżej 210° i 34,8% ciężkiego oleju. Ubytek wynosi 5,9% (przeważnie gazy).

W przyrządzie do rozkładu sposobem krakowym według fig. 1 nie znajduje się ani śladu węgla. Nieznaczne ilości węgla zabrały z sobą pary.

Przykład II. 5 tonn ropału, o ciężarze gatunkowym 0,902, którego lżejsze części składowe zostały już przez destylację usunięte, wprowadza się wprost i traktuje w przyrządzie według fig. 1. Z par uchodzących przy punkcie 41 otrzymuje się 34% oleju o punkcie wrzenia poniżej 210°, 24,4% oleju o punkcie wrzenia pomiędzy 210 a 260° i 32,4% ciężkich olejów, które traktować można ponownie. Ubytek wynosi 8,2%. Olej wciska się wprost do stopu i w przyrządzie nie znajduje się ani śladu węgla.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozkładu olejów mineralnych, według którego oleje te muszą w stanie płynnym lub w stanie pary przebyć długą poziomą drogę przez masę stopioną,

składającą się z metali lub soli metali i podgrzaną do temperatury właściwej rozkładowi metodą krakową, znamienny tem, że stop posiada tylko w miejscu ujścia par małą wolną powierzchnię, przyczem pary węglowodorów prowadzone są przez stop z taką szybkością, iż zabierają ze sobą wytworzony węgiel.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stop składa się z ołowiu pokrytego warstwą stopionego chlorku cynkowego.

3. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że w razie użycia olejów mineralnych o wielkiej stosunkowo zawartości węgla poddaje się te oleje najpierw rozkładowi systemem krakowym według zastrz. 1, przy zastosowaniu specjalnych urządzeń, powodujących zgromadzenie się płynnych ciężkich pozostałości na małej wolnej powierzchni stopu i zabieranie wytworzonego węgla, przyczem płynne ciężkie pozostałości zostają szybko odprowadzone, podczas gdy odparowana frakcja ponownie zostaje doprowadzoną pod działanie procesu rozkładowego systemem krakowym według zastrz. 1 i 2.

4. Przyrząd do rozkładu węglowodorów systemem krakowym według zastrz. 1—3, znamienny tem, że zawiera leżące poziome naczynie o znacznej długości, w całości wypełnione stopionym materiałem metalowym i posiadające na jednym

końcu wpust na węglowodory płynne lub w kształcie pary, a na drugim końcu zbiornik pary o stosunkowo małym przekroju poprzecznym.

5. Przyrząd według zastrz. 4, znamienny tem, że naczynie połączone jest na obu końcach w taki sposób z innym podobnem pod niem położonem naczyniem, iż stop może krążyć przez oba naczynia.

6. Przyrząd według zastrz. 4 i 5, do tymczasowego rozkładu systemem krakowym olejów bogatych w węgiel, znamienny tem, że zbiornik pary posiada pionową ściankę poprzeczną (42), zanurzoną niewiele w stopie a sięgającą daleko w przestrzeń parową zbiornika pary i zmuszającą pary do uchodzenia w górę, przyczem posiada również poprzecznie na ściance (42) stojącą ściankę dzielącą (43), stanowiącą przedłużenie bocznej ściany i poziomego naczynia i ciągnącą się aż do dna przyrządu i prawie do jego tylnej ściany, podczas gdy wewnątrz zbiornika pary umieszczona jest naprzeciw strony zewnętrznej ścianki dzielącej (43) komora (44) z wpustami (45) na pozostałość.

Hermanus Johannes

Jansen jr.

Zastępca: Dr. techn. A. Bolland,
rzecznik patentowy.

