

24 listopada 1928 r.

C109 11/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 8969.

Kl. 23 b 5.

Paul Gustave Grené
(Paryż, Francja).

Sposób i urządzenie do otrzymywania lekkich węglowodorów z węglowodorów ciężkich.

Zgłoszono 24 marca 1927 r.

Udzielono 24 maja 1928 r.

Pierwszeństwo: 28 kwietnia 1926 r. dla zastrz. 1; 31 sierpnia 1926 r. dla zastrz. 4; 22 stycznia 1927 r. dla zastrz. 3, 5—7; 6 grudnia 1926 r. dla zastrz. 2 (Francja).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu i urządzenia do otrzymywania lekkich węglowodorów trwałych (benzyny lub nafty) z olejów ciężkich, pochodnych ropy naftowej lub wogóle węglowodorów ciekłych, bez względu na ich pochodzenie, a w szczególności z olejów i ciał smolistych, otrzymywanych podczas destylacji paliw stałych, jak np. węgla kamiennego, lignitu, torfu, łupków i t. p. materiałów.

Węglowodory, podlegające przeróbce, przepuszcza się w postaci par przez specjalne katalizatory lub ciała, wywołujące pewną ilość kolejnych reakcyj, wskutek których rzeczzone węglowodory podlegają

pożądanym zmianom. Węglowodory powyższe podlegają najpierw rozszczepianiu pod zwykłym ciśnieniem i w stosunkowo niskiej temperaturze, przyczem nie tworzy się gęsty osad koksu lub grafitu i nie wywiązują się gazy, pochodzące z rozkładu węglowodorów.

Celem uniknięcia wytwarzania się koksu lub grafitu oraz gazów, zużytkowuje się w sposobie niniejszym prawa równowagi chemicznej, a mianowicie stosuje się specjalny katalizator, sprzyjający rozszczepianiu węglowodorów i przeciwstawiający się jednocześnie osadzaniu węgla. Katalizatorem odpowiadającym tym warunkom

może być węgiel w każdej postaci bez względu na to, czy jest użyty bezpośrednio, czy też jako podłoże, pojedynczo czy też zmieszane. Można np. użyć katalizatory w postaci koksów lub półkokso- w, węgla kamiennego, lignitu, torfu, węgla, aktywowanego bez względu na jego pochodzenie, węgla drzewnego, brykiet paliwnych i t. p. materiałów. W celu zaś zapobiegania wytworzeniu się gazów przy rozkładzie węglowodorów, rozcieńcza się na pewną stałą koncentrację pary węglowodorowej w gazach obojętnych, które zawierają wszystkie lub część składników potrzebnych do reakcji następnych.

Jeszcze przed uwolnieniem węglowodorów, podlegających przeróbce, od siarkowodoru, którym są zazwyczaj zanieczyszczone, przetwarza się w siarkowodór wszelkie inne związki siarkowe, zawarte w mniejszych lub większych ilościach w użytych węglowodorach, a mianowicie związki, których nie można zatrzymać zapomocą zwykłych środków, jak np. organiczne związki siarki. Jedną z cech charakterystycznych sposobu niniejszego polega na tem, iż przetwarzanie powyższe odbywa się pod wpływem tych samych katalizatorów, które służą do rozszczepiania węglowodorów, a to dzięki temu, iż wskazana przemiana związków siarki odbywa się drogą rozszczepienia cząsteczek podobnego do zjawiska rozszczepienia cząsteczek węglowodorowych.

Usuwanie siarkowodoru wykonywa się następnie sposobem klasycznym, polegającym na przepuszczaniu strumienia par, zawierających ten gaz, przez tlenki metali, które przetwarzają się wskutek tego w siarczkę, przyczem tlenki te regeneruje się następnie przez zetknięcie ich z powietrzem lub tlenem. Ponieważ reakcję powyższą przeprowadza się na gorąco, więc para wodna, obecna w odsiarkowanych gazach, może spowodować reakcje odwracalne, wskutek czego siarka w nich zawarta

zostaje w większej części uwolniona, czyli nie jest zatrzymana całkowicie. Ponieważ zaś reakcja regeneracyjna, oparta na wdmuchiowaniu jest egzotermiczną, więc wywiązuje znaczną ilość ciepła, zlokalizowanego w miejscach reakcji i niemożliwego do zrównoważenia, co jest przyczyną stapienia się i zeszklenia podłoża ciał ogrzewających oczyszczających w rzeczonych miejscach, oraz rozpadania się i unoszenia ich przez strumień gazów. W roli mas oczyszczających stosuje się ciała, zachowujące siarkę nawet w obecności pary wodnej i posiadające postać fizyczną tego rodzaju, iż ich budowa i porowatość umożliwiają dostateczne działania stykowe czynników reakcji, dzięki czemu niema potrzeby rozkładania ich na odpowiednich podłożach, które zazwyczaj mają postać ciał naturalnych lub sztucznych ciał porowatych. Wobec pominięcia podłoża unika się wskazanego zeszklenia, stapienia, rozdzielania i unoszenia mas oczyszczających, a jednocześnie zapomocą minimalnej objętości ciał reagujących osiąga się maksymalną zdolność zatrzymywania zanieczyszczeń, a to dzięki uwolnieniu się od biernego balastu, jakim jest podłoże. Ciałami, które posiadają powyższe właściwości, są tlenki manganu i cyny, które można użyć w postaci minerałów zwanych piroluzytem i kasyterytem, będących w sprzedaży.

Dzięki użyciu tych ciał w roli mas oczyszczających, można wykorzystać tę okoliczność, iż w ich obecności temperatura, w której odbywa się oddzielanie siarki drogą wdmuchiowania gazów, znajduje się w granicach, w których ma miejsce zatrzymywanie, co sprzyja wydatnie zachowaniu tych mas, zapobiegając ich rozpadaniu się. Podczas działania mas oczyszczających w okresie zatrzymywania zanieczyszczeń, przepuszcza się przez nie strumień uwodorniony, redukując przez to część tlenu, który ustalił się podczas okresu wdmuchiowania, wskutek czego wywiązuje się na

miejscu para wodna, będąca jednym z czynników niezbędnych do reakcji następnej.

Celem uwodorniania węglowodorów nienasyconych otrzymywanych przy rozszczepianiu cząsteczek materiałów przerabianych korzystniej jest oddziaływać wodorem świeżo otrzymanym (in statu nascendi). W tym celu wodór potrzebny do reakcji można otrzymywać w tem samem urządzeniu, które służy do przerabiania węglowodorów. Wodór ten otrzymuje się zapomocą tlenków węgla i pary wodnej reagujących na siebie w temperaturze stosunkowo niskiej, dzięki obecności specjalnego katalizatora w postaci jednego z ciał wymienionych powyżej, spełniających jednocześnie rolę katalizatorów dla reakcji rozszczepiania. Jak już powiedziano, para wodna oddziaływująca na tlenek węgla, zawarty w gazach rozcieńczających, powstaje w miejscu jej użycia. Otrzymany w ten sposób wodór służy potem do uwodornienia katalitycznego produktów niestałych, otrzymanych podczas rozszczepiania i to zapomocą sposobu Sabattier'a lub innego sposobu.

Wynalazek obejmuje również urządzenie, służące do przeprowadzania powyższego sposobu. Urządzenie to odznacza się tem, iż jego część ogrzewalna nie zawiera złącz, zaworów przepustowych, kurków lub przewodów łącznikowych, ponieważ, gdyby te narządy urządzenia znajdowały się w jego części ogrzewalnej, to wówczas trudno byłoby uniknąć nieszczelności spowodowanych rdzewieniem kurków, zaworów i szczeliw, przyczem następowałaby pirogeneza pasorzytnicza pewnych związków spowodowana wpływem katalitycznym ścianek przewodów i kurków, powodująca wytwarzanie się koksu, grafitu lub innych związków ciężkich oraz gazów, które mogłyby być przyczyną zatykania się i psucia urządzenia oraz zmniejszenia jego wydajności. W urządzeniu niniejszem

poszczególne ciała użyte do reakcji umieszcza się jedno obok drugiego we wspólnym zbiorniku, nieposiadającym żadnych zwężeń, ani też obwodów krążenia. Złącza, kurki i zawory przepustowe, potrzebne do odwracania kierunku przepływu gazów, znajdują się poza strefą ogrzewalną, wskutek czego wyłącza się z obrotu na czas regeneracji nie tylko ciała jej podlegające, lecz również inne katalizatory zawarte w urządzeniu. Taki stan rzeczy nie wpływa jednak szkodliwie na sprawę trwałości ciał, niewymagających rzeczonych regeneracji. Urządzenie niniejsze może działać bez przerwy, gdyż składa się z grupy jednakowych naczyń, w każdym z których przebiega całkowity proces, a regenerację przeprowadza się dla każdego z rzeczonych naczyń oddzielnie lub kilku jednocześnie. Urządzenie działa więc elastycznie i umożliwia zużytkowanie bez trudności wszelkiego rodzaju węglowodorów surowych.

Na załączonym rysunku podane jest schematycznie tytułem przykładu zrealizowanie urządzenia w myśl wynalazku, gdzie fig. 1 przedstawia przekrój pionowy urządzenia, a fig. 2 — przekrój samego pieca wzdłuż linii A—A.

Urządzenie składa się z sześciu rur pionowych A^1 — A^6 , zamkniętych w końcach zapomocą przylutowanych krążków. Rury te rozmieszczone są na wierzchołkach prawidłowego sześciokąta wewnątrz skrzynki ogniotrwałej, składającej się z płaszcza zewnętrznego C i rdzenia środkowego N, dzięki czemu rzeczone rury można ogrzać do temperatury reakcyj katalitycznych. Rury rozmieszczone przytem są tak, aby ich temperatury były możliwie równomierne, a w tym celu odstęp między ich osiami wynosi np. 32 cm, przy średnicy tych rur równej 200 mm i wysokości 4 metrów. W każdej z rur mieszczą się potrzebne ciała katalityczne i oczyszczające rozmieszczone tak, iż na jej spodzie znajduje się katalizator uwodorniają-

cy, zalecany przez profesora Sabattier'a, czyli nikiel rozdrobniony, albo też inny katalizator uwodorniający, wskazany w znanych sposobach katalitycznego uwodorniania. Ponad tym katalizatorem umieszcza się ciała węglowe, zapomocą których pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze stosunkowo niskiej, otrzymuje się wodór z tlenku węgla i pary wodnej. Ponad ciałami węglowymi umieszcza się tlenek manganu w postaci piroluzytu. Część najwyższa rzeczonych rur aż do samego szczytu zapełnia się szczelnie ciałami węglowymi, służącymi do rozszczepiania węglowodorów.

W wypadku przeróbki materiału rozszczepiającego się z łatwością i posiadającego małą zawartość związków siarkowych, jak np. oleju gazowego (elailu) ciała powyższe powinny tworzyć warstwy następującej wysokości: katalizator uwodorniania — $\frac{1}{3}$ część całkowitej wysokości rury; ciała węglowe, służące do wywiązywania wodoru — $\frac{1}{6}$ wysokości rury; tlenek manganu — $\frac{1}{6}$ wysokości rury; ciała węglowe, służące do reakcji rozszczepiania — $\frac{1}{3}$ wysokości rury.

Od szczytu każdej z rur A^1 — A^6 biegną przylutowane przewody, doprowadzające węglowodory, podlegające przeróbce oraz gazy. Węglowodory dopływają ze zbiornika T , umieszczonego ponad rurami A^1 — A^6 , przyczem dopływ ich miarkuje się zapomocą kurków R^1 — R^6 , a zapomocą kurków r^1 — r^6 miarkuje się dopływ gazów, pomiędzy którymi powinien się znajdować tlenek węgla potrzebny do otrzymywania wodoru. Dopływ tych gazów naregulowuje się tak, aby osiągnąć stałe zgęstnienie. W roli tych gazów rozcieńczających można użyć przemysłowe gazy tleno-węglowe, jak np. gazy wielkopiecowe.

Użyte węglowodory zamienia się najpierw na parę w górnej części rury, mieszczącej odpowiedni katalizator, służący do rozszczepiania tych par, wskutek czego

węglowodory te rozszczepiają się zaraz po odparowaniu, przyczem jednocześnie następuje przemiana wszelkich związków siarki zawartych w użytych węglowodorach w siarkowodór w obecności katalizatora.

Otrzymana mieszanina par i gazów przechodzi następnie przez warstwę pirosiarczynu, gdzie z siarkowodoru zostaje zatrzymana siarka, a uwolniony wówczas wodór łączy się z tlenem tlenku, tworząc parę wodną potrzebną do późniejszej reakcji katalitycznej. Otrzymana w ten sposób para wodna w mieszaninie gazów i par, zawierającej tlenek węgla, oddziałuje na ten ostatni we wskazanych warunkach podczas przechodzenia przez warstwę ciał węglowych użytych w roli katalizatora. Mieszanina zawierająca teraz pary oczyszczone lecz częściowo nienasycone, oraz wodór wywiązany poprzednio celem nasycenia rzeczonych par, napotyka na swej drodze katalizator reakcji uwodornienia, wskazany przez Sabattier'a.

Uwodornienie następuje i mieszanina otrzymanych przez to gazów i par uchodzi ze spodu rur A^1 — A^6 przylutowanymi rurkami zaopatrzonymi w kurki P^1 — P^6 , które to rurki łączą się ze wspólnym kolektorem pierścieniowym B połączonym ze skraplaczem. Poniżej tego kolektora umieszczony jest przyrząd S , odciągający bez przerwy z urządzenia pozostałe produkty najcięższe, a wszystkie składniki pozostałe wznoszą się pionowym przewodem do skraplaczy E^1 i E^2 chłodzonych wodą, gdzie skraplają się produkty o średnim ciężarze gatunkowym i są odciągane zapomocą przyrządów U^1 , U^2 podobnych do przyrządu S .

Produkty lekkie i gazy przechodzą natomiast do urządzenia odgazolinowującego, które w danym wypadku składa się z dwóch pionowych cylindrów, zawierających pochłaniacz w postaci węgla aktywowanego. (Urządzenie to może również dzia-

łać drogą przemywania gazów olejem). Mieszanina podlegająca odgazolinowaniu przechodzi kolejno przez rzeczony cylinder w ten sposób, iż gdy jeden z nich działa pochłaniająco, to drugi jest ogrzewany i otrzymuje strumień pary wodnej, usuwający zeń produkty lekkie odbierane zapomocą przyrządu V. Gazy, uchodzące z tych pochłaniaczy przewodem K, użyte są do ogrzewania urządzenia.

Każda z rur A^1-A^6 wyposażona jest w punktach g i h, których położenie zależy od rodzaju przerabianych węglowodorów, odgałęzione przewody zaopatrzone w kurki x^1-x^6 i y^1-y^6 , znajdujące się poza strefą ogrzewalną urządzenia, które to kurki służą do regenerowania mas oczyszczających po ich nasyceniu się siarką. W razie regenerowania jednej lub paru rur A^1-A^6 , izoluje się je, zamykając właściwe im kurki R, r i P, poczem wdmuchuje się w nie, po otwarciu kurków x, powietrze, przyczem powietrze nasycone parami siarkowymi uchodzi przez kurki y. Jedna lub dwie z rur A^1-A^6 , a to w zależności od rodzaju przerabianych węglowodorów, są w okresie regeneracji, a pozostałe rury pracują normalnie, przyczem zamianę rur już regenerowanych na inne wykonywa się kolejno, jak po obwodzie koła.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania lekkich węglowodorów z olejów i wszelkich innych węglowodorów ciężkich, a w szczególności z olejów i ciał smolistych, otrzymanych podczas destylacji paliw stałych, znamieny tem, że przepuszcza się pary rzeczonych węglowodorów ciężkich przez specjalne katalizatory mające własności rozszczepiania węglowodorów i jednocześnie zapobiegającego osadzaniu się węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że rzeczony katalizator ma postać ciał węglowych wszelkiego rodzaju (jak np. koksu, półkoksu, węgla aktywowane-

go i t. p. materiałów), które stosuje się bezpośrednio, w roli podłoża lub łącznie z niem.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że pary węglowodorów, podlegające przerabianiu, rozcieńcza się na pewną stałą koncentrację odpowiednimi gazami obojętnymi, co zapobiega wywiązywaniu się gazów, pochodzących z rozkładu węglowodorów.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że siarkowodór, zanieczyszczający zazwyczaj węglowodory, podlegające przeróbce, usuwa się dopiero po przetworzeniu w siarkowodór innych związków siarkowych, zawartych w rzeczonych węglowodorach, przyczem przetwarzanie to odbywa się bez przerwy pod wpływem katalizatorów wymienionych w zastrz. 1 i 2.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że do usuwania siarkowodoru używa się ciała zatrzymujące siarkę nawet w obecności pary wodnej oraz posiadające taką budowę i porowatość, iż powodują dostateczne oddziaływanie stykowe czynników reakcji bez specjalnych przygotowań przedwstępnych.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że uwodornianie węglowodorów nienasyconych, powstałych z rozszczepiania cząsteczek węglowodorów, podlegających przeróbce, wykonywa się zapomocą wodoru in statu nascendi otrzymanego w temperaturach i pod ciśnieniem właściwych powstałym fazom procesu z tlenku węgla i pary wodnej dzięki wpływowi katalitycznemu ciał wymienionych w zastrz. 1, 2 i 4.

7. Urządzenie do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1—6, znamienne tem, że jego część ogrzewana nie zawiera: złączy, zaworów przepustowych, kurków lub przewodów łącznikowych.

Paul Gustave Grené.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 1

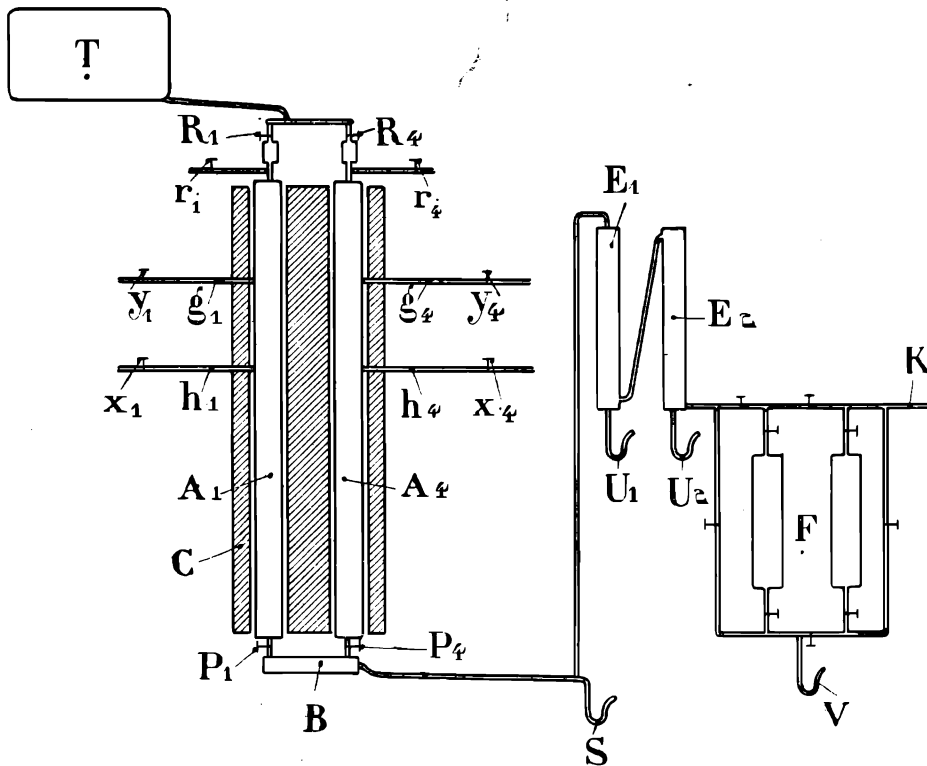


Fig. 2

