

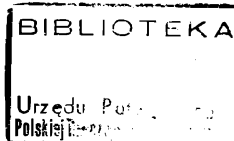
6 października 1928 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C109 9/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 8664.

Kl. 23 b 1.

Fritz Hansgirk
(Wiedeń, Austria)
i Siegmund Stransky
(Wiedeń, Austria).

Sposób i urządzenie do rozkładania zapomocą destylacji pod ciśnieniem węglowodorów ziemnych i mineralnych albo ich destylatów.

Zgłoszono 13 grudnia 1926 r.

Udzielono 31 marca 1928 r.

Pierwszeństwo: 18 marca 1926 r. dla zastrz. 1—6; 11 listopada 1926 r. dla zastrz. 7—10 (Austria).

Znane są rozmaite sposoby rozkładania wysoko wrzących produktów zapomocą destylacji pod ciśnieniem, przyczem konieczne jest używanie bardzo wysokich ciśnień aż do 100 atm i wyż. Te reakcje rozkładu zostają równocześnie wykonywane przy bardzo wysokich temperaturach tak, że aparatura potrzebna dla znanych sposobów destylacji musi odpowiadać bardzo wysokim wymaganiom. Ażeby osiągnąć powyższe ciśnienie i temperaturę, muszą być przenieszone na materiał destylowany bardzo wielkie ilości ciepła, wobec czego konieczne są banki retortowe o wielkiej grubości ścianek.

Starano się w rozmaity sposób ominąć, przy zwykłym zewnętrznym ogrzewaniu, trudności powstające przez grubość ścian baniek. Dla tego celu mający być rozłożonym materiał ogrzewano, zamiast w baniach — w rurach, ażeby osiągnąć potrzebną powierzchnię dla działania ciepła; albo np. natryskiwano w przestrzeń reakcyjną płynne metale w stopionym stanie (ołów), albo materiał destylowany przeprowadzano przez płynny metal. Przy tych sposobach powstają wielkie trudności z powodu koksowania na ogrzewalnych powierzchniach a reakcja ogrzewania ma z tego powodu taki przebieg, że równolegle z wy-

dzieleniem koksu ma miejsce tworzenie się znacznej ilości gazu, przez co zmniejsza się wydajność lekkich i płynnych wytworów.

Rozkładanie pod ciśnieniem wyżej wrzających węglowodorów na niżej wrzące produkty według znanych sposobów, jest połączone z tak zwanym wędrowaniem wodoru, ponieważ wodór nasycza, na koszt pozostałości, niżej wrzące wytwory. Najskańniejszym przypadkiem byłoby powstanie wolnego wodoru i gazów o wysokiej zawartości wodoru (metan) z jednej strony, a koksu naftowego, jako pozostałości, z drugiej strony. Jeżeliby się udało jednak przeprowadzić rozkład w ten sposób, że np. z nasyconych węglowodorów typu $C_n H_{2n+2}$ ułamki typu olefiny $C_n H_{2n}$, albo z naftenów o wyższym cząsteczkowym ciężarze, zostałyby utworzone olefiny o niższym cząsteczkowym ciężarze, teoretycznie nie tworzyłyby się wogóle wolny, czysty węgiel i wolny wodór.

Poniższy wynalazek wychodzi z założenia, że wyżej wymieniony skrajny przypadek tworzenia się z jednej strony wolnego wodoru i bogatych w wodór gazów, z drugiej strony — koksu naftowego ma miejsce przy wyższych temperaturach, co jest już znanem np. z fabrykacji olejowego gazu. Tworzenie koksu następuje szczególnie na powierzchniach ogrzewalnych, ponieważ z powodu szybkiego podnoszenia się temperatury powstają nadtemperatury, potrzebne do wytworzenia się koksu. Przez koks osadzony na powierzchni ogrzewalnej pogarsza się dalej przenoszenie ciepła z paleniska zewnętrznego na zawartość bańki, przez co powstaje znowu nadtemperatura, a więc zwiększone wydzielanie się koksu.

Znaleziono, że przy rozkładaniu pod ciśnieniem wyżej wrzających węglowodorów w niżej wrzące o typie benzynowym, utrzymywanie szczególnie wysokich temperatur niema tego rozstrzygającego znaczenia, ja-

kie jest mu wogóle przypisywane. Dokładne próby wykazały przeciwnie, że rozkładanie pod ciśnieniem następuje już przy stosunkowo niskich temperaturach, o ile ciśnienie osiągnęło pewną wartość. Chodzi tu jednak o zwrotne reakcje tak, że wytwarza się chemiczna równowaga, to znaczy stan przy którym obecne są w pewnych ilościach zarówno pierwotne, jak też i nowo wytworzone materiały, niezmieniające się dalej, póki trwają te same stosunki. Równowagę tę naruszano dotychczas przez zwykłą temperaturę osiągając przez to dalszy rozkład, przyczem jednak popierano tworzenie się gazowych produktów pośrednich i koksu. Według wynalazku temperatura, której nadano wysokość konieczną do osiągnięcia potrzebnego ciśnienia, zostaje utrzymywana stałą, a równowaga zostaje bez przerwy przez to naruszana, że tworzone nisko wrzące węglowodory zostają bardzo szybko wydalone z mieszaniny reakcji przez doprowadzanie wielkich ilości ciepła w jednostce czasu. Podczas gdy przy znanych sposobach rury płomienne rozgrzewane są przy końcu procesu aż do ciemno czerwonego żaru, co odpowiada temperaturze 500 — 600°, temperatura podnosi się przy poniższym wynalazku zaledwie ponad 400° i może być jeszcze daleko niższą, przy łatwości rozkładalnych olejach.

Okazało się dalej przytem, że także inna okoliczność działa jeżeli nie rozstrzygająco, to przecieź znacznie na wynik rozkładającej destylacji a mianowicie wzajemny stosunek objętości płynnych faz i całkowitych gazowych faz, a więc stosunek objętości płynu do przestrzeni gazu. Celem osiągnięcia reakcyjnego ciśnienia musi wyparować oznaczona procentowa ilość płynu. Jeżeli przestrzeń gazowa jest za wielka, musi wyparować zarówno odpowiednio wielka część wysoko wrzających, jeszcze nierozłożonych węglowodorów, aż zostanie osiągnięte ciśnienie tak, że mieszanina par zawiera mniej niżej wrzających

części. Z drugiej strony pary niżej wrzących składników, przy zbyt małej przestrzeni gazowej, zostają obciążane z powodu silnego wrzenia płynu mgłami i kroplami jeszcze nierozłożonych wysokowrzących składników. Przy szybkim przeprowadzeniu rozkładania pod ciśnieniem jest więc koniecznem, ażeby przestrzeń gazowa nie została o tyle zwiększona ponad rozmiar potrzebny do zapobieżenia mechanicznemu porywaniu płynu, ażeby wyparowały bezcelowo, celem wywołania reakcyjnego ciśnienia, jeszcze nierozłożone, wysoko wrzące składniki destylowanego materiału. Najlepszy stosunek objętości płynu do gazowej przestrzeni trzeba wynaleźć empirycznie dla każdego materiału i następnie stale utrzymywać podczas całego przebiegu.

Ten nowy sposób nie może jednak zostać wykonany w dotychczas znanej aparaturze, ponieważ ogrzewalne powierzchnie nie wystarczają, ażeby doprowadzić do destylowanego materiału tych ilości ciepła, które konieczne są do naruszenia równowagi bez nadtemperatury, tylko przez dostatecznie szybkie przedestylowanie utworzonych lekko płynnych węglowodorów, ażeby tak się wyrazić, w chwili ich powstania. Przyspieszenie procesu destylacyjnego jest już przez to ograniczone, przy przeprowadzeniu go znanymi środkami, że cała masa destylowanego materiału musiałaby stracić za wiele ciepła z powodu ciepła parowania; tworzenie nisko wrzących udziałów musiałoby się już z tego powodu zmniejszyć. Sposób ten można urzeczywistnić w bardzo odpowiedni i prosty sposób zapomocą elektrycznego, oporowego grzejnika (wewnętrznego opalania), jakie chroni austriacki patent Nr 90467. Zasada tego oporowego grzejnika polega na tem, że przez użycie oporników o wielkiej powierzchni, która rozdziela się przez całą przestrzeń płynu bańki, zostają przenoszane wielkie ilości ciepła, przy małych różni-

cach temperatury między destylowanym materiałem a grzejnikiem.

Celem osiągnięcia najlepszych wyników pożądanem jest skonstruowanie takich wewnętrznych elektrycznych ogrzewań, z środkami pomocniczymi do wywoływania reakcji. Stransky wprowadził już przed 20 laty w praktyce (patent austriacki Nr 36421) wbudowę mieszadeł w bańki krakowe, celem ominięcia tworzenia koksu przy procesie krakowania. Jasne jest, że oba te sposoby, dążące do tego samego celu, uzupełniają się i powodują wobec tego większą wydajność przy ich równoczesnem używaniu. Przez rozgrzanie destylacyjnego materiału na opornikach o wielkich powierzchniach, poroździelanych w całej przestrzeni płynu, osiąga się zredukowanie do minimum wydzielenia węgla i tworzenia gazu; jeżeli prócz tego płyn utrzymuje się podczas procesu rozkładania w szybkim ruchu tak, że w danym punkcie bańki nie powstaje nadtemperatura, a ciepło wywołane w opornikach jak najszybciej odprowadza się ku wszelkim punktom, zaleta wewnętrznego ogrzewania otrzymuje większe znaczenie, z tym wynikiem, że zostaje zwiększona w olbrzymiej mierze wydajność płynnych węglowodorów o charakterze benzyny.

Elektryczne opalenie umożliwia oprócz tego przeprowadzenie reakcji w normalnym cylindrycznym kotle, który posiada konstrukcyjnie, przy najmniejszym zapotrzebowaniu materiału, największą wytrzymałość na ciśnienie. Naczynia reakcyjne mogą być zupełnie otoczone odpowiednią warstwą izolującą, przez co osiąga się wielką oszczędność ciepła.

Możliwem staje się przez to, że przy użyciu elektrycznego, oporowego opalania, związanie w agregacie do destylowania pod ciśnieniem, zaopatrzonym w mieszadło, destylowanego materiału na 10% i mniej pozostałości, przyczem otrzymuje się nadzwyczaj drobną ilość tym sposobem wy-

tworzonego koksu, jako drobny proszek w pozostałościach. Te ostatnie mogą być oddalone z reakcyjnego naczynia w ciągłym przebiegu. Tworzenie gazu jest również zredukowane do minimum i przekracza rzadko 8% użytego materiału.

Sposób ten został tak udoskonalony, że przebieg jest prawie że automatyczny z powodu możliwości najdokładniejszego regulowania elektrycznego doprowadzania ciepła. Ciśnienie i temperatura zostają utrzymywane przez żaromierze i miarowniki prężności w żądanych stałych granicach, co jest poręką zarówno wielkiej pewności roboczej, jak też zupełnej jednostajności produktów reakcji. Sposób ten umożliwia też ciągle przeprowadzanie go na jednym agregacie. Przy większych zakładach mogą jednak być połączone w szeregu dwa lub więcej agregatów, przez które destylowany materiał przepływa kolejno.

Opisany sposób umożliwia przeprowadzenie w automatycznie pracującej, zwiększonej aparaturze rozkładu, pod ciśnieniem wyżej wrzących węglowodorów w niższej wrzące węglowodory o charakterze benzynewym, przyczem np. otrzymuje się z małopolskiego oleju gazowego wydajność 60%, w granicach wrzenia od 35°—170°C. Przez unikanie każdej nadtemperatury, przy rozgrzaniu można łatwo stale utrzymywać, każdorazowo dla rozkładu materiału, najlepszą reakcyjną temperaturę, przez co osiąga się wielkie wydajności przy stałym składzie produktów reakcji.

Rysunek przedstawia schematycznie dwa przykłady wykonania urządzeń do przeprowadzania sposobu.

Na fig. 1 oznacza 1 cylindryczny reakcyjny kocioł, w którym znajdują się elektryczne ogrzewające oporniki 2, posiadające wielką powierzchnię. Zasilane zostają one przez przetwornik 3, do którego dopływa prąd przez potencjałowy regulator 4. Silnik sterują-

cy 5 regulatora potencjału steruje się w zależności od stanu pary w kotle 1. Dla tego celu włączony jest w obwód prądu silnika 5 manometr 6, stojący pod ciśnieniem kotła i niedziałający na silnik 5 przy oznaczonym roboczym ciśnieniu; podnoszenie się i spadek tego ciśnienia wpływa na silnik 5 w kierunku zmniejszenia, a względnie zwiększenia doprowadzania energii. Takie, zależne od ciśnienia pary, sterowanie może być zastąpione przez sterowanie zależne od temperatury; należy jednak dawać pierwszeństwo pierwszemu, ponieważ przy mających tu znaczenie zmianach stanu małe zmiany temperatury odpowiadają wielkim zmianom ciśnienia.

Do dna kotła przyłączony jest przewód odpływowy 7 dla pozostałości, w który włączony jest redukcyjny zawór 8, sterowany przez silnik 9, w zależności od stanowiska płynu w kotle. Według przedstawionego przykładu wykonania, w obwód prądu silnika 9 włączony jest pojemnik, składający się z dwu półosiowych, zanurzonych w płyn rur 10 i 11. Stała nieprzewodność pojemnika zmienia się z wysokością poziomu płynu w kotle, ponieważ wartości stałe dla płynnego i gazowego oleju są różne. Odpowiednio do tego zmienia się przy zmianie stanowiska płynu pojemność i regulujący silnik 5 zmienny prąd, przepływający przez pojemnik.

Pary wytworzone w kotle przechodzą przez rurę 12 do skraplacza 13, zaopatrzonego w pierścienie Raschiga i odchodzą przez przewód 14, w który włączony jest redukcyjny zawór 15, sterowany w zależności od temperatury na powale skraplacza. Dla tego celu włączony jest w obwód prądu silnika 16 sterującego redukcyjny zawór, pyrometr 17, stojący pod działaniem temperatury przy powale skraplacza. Jeżeli temperatura podniesie się ponad oznaczoną przedtem wartość, dławienie zaworu zwiększa się; w przeciwnym razie zmniejsza się ono. Następstwem tego jest to, że odcho-

dzą ciągle tylko produkty rozkładu pożądaney temperatury wrzenia.

Przewód 14 przyłączony jest do aparatu przeciwpłądowego 18, którego zewnętrzne rury opłókiwane są przez pary przychodzące ze skraplacza. Pary zgęszczają się w chłodnicy 19, połączonej z aparatem 18 przez przewód 20. Do organu dławiącego 8 przewodu 7 przyłączony jest dla pozostałości kocioł bez ciśnienia 21, w którym pozostałość rozpręża się, celem uzyskania niżej wrzącego materiału, przyczem tenże opuszcza kocioł na górnym końcu i zostaje sprężony w chłodnicy 22. Ciężka pozostałość zostaje odciągnięta z dna kotła i doprowadzona do przeciwpłądowego aparatu 23.

Urządzenie to pracuje w ten sposób, że manometr 6 zostaje ustawiony na żądane ciśnienie, pyrometr 17 — na żadaną temperaturę, a pojemnik 10, 11 — na empirycznie oznaczony poziom. Węglowodory, mające być destylowane, zostają najpierw wtłoczone w jednostajnym prądzie przez pompę 24 do przeciwpłądowego aparatu 18 stąd dostają się do aparatu 23 i przez przewód 25 do kotła, gdzie je ogrzewają elektryczne grzejniki. Celem zapobieżenia tworzeniu się koksu, utrzymuje się mieszałem 26, napędzanem silnikiem, płyn w ruchu. Temperatura, a względnie ciśnienie par, zostaje utrzymywane stale w tej samej wysokości, przez regulowanie zapomocą manometru 6, doprowadzania energii do silników w odpowiedni sposób. Stałym pozostaje również stosunek przestrzeni pary do zawartości płynu, gdyż organ dławiący 8 zostaje sterowany przez pojemnik 10, 11, którego stała nieprzewodność zależna jest od wysokości poziomu. Do regulowania poziomu może służyć też każde inne automatycznie regulujące urządzenie, np. regulator poziomu „Arca”. Wkońcu, pary wychodzące ze skraplacza będą posiadały również ciągle tę samą temperaturę, ponieważ działanie oziębienia skraplacza zostaje

regulowane przez ustawienie organu dławiącego 15 w zależności od temperatury.

Przy przykładzie wykonania według fig. 2, ekonomja ciepła zostaje ulepszona przez szczególne wykonanie i układ grzejników, przyczem zaoszczędza się równocześnie mieszađła. Grzejniki składają się z węzownic 27, zastosowanych po części w nadbudowie kotła 28, działającej jako oziębiacz, po części — w samym kotle. Węglowodory, mające być destylowane, płyną przez węzownice 27 do kotła, rozgrzewają się podczas ruchu i opuszczają węzownice na dolnym końcu z temperaturą potrzebną dla reakcji. Do regulacji doprowadzania ciepła służy, jak w pierwszym przykładzie wykonania, manometr 6. Pary wydobywające się z kotła płyną przeciw płynowi. Cięższe części składowe zgęszczają się na węzownicy i oddają w jej ruchach ciepło zgęszczenia płynowi podczas gdy lekkie części składowe uchodzą niestężone z głowy skraplającej nadbudowy. Węzownice zastępują więc pierścienie Raschiga, które w przeciwnym razie musiałyby być zastosowane w skraplaczu. Przez to ekonomja ciepła zostaje znacznie ulepszona, ponieważ ciepło stężenia par nieodchodzących zostaje użyte do rozgrzania płynu. Oprócz tego zaletą stosowania węzownic jest utrzymywanie płynu podczas rozgrzewania w ruchu tak, że zbędnem jest osobne mieszađło. Wykonanie organów sterujących jest takie samo, jak przy pierwszym przykładzie wykonania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozkładania zapomocą destylacji pod ciśnieniem węglowodorów, olejów ziemnych i mineralnych albo innych destylatów, znamienny tem, że po osiągnięciu temperatury, wystarczającej do wywołania potrzebnego ciśnienia, temperatura zostaje utrzymywana stałą, a równowaga zostaje przez to bez przerwy naruszana, że

utworzone niżej wrzące węglowodory zostają odprowadzone z reakcyjnej mieszaniny z wielką szybkością, przez doprowadzenie wielkich ilości ciepła w jednostce czasu.

2. Rodzaj wykonania sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że najdogodniejszy stosunek między objętością płynu a przestrzenią gazu zostaje empirycznie oznaczony dla pewnego materiału destylowanego i utrzymywany podczas całego przebiegu rozkładu stałym lub prawie stałym.

3. Rodzaj wykonania sposobu według zastrz. 1 i 2, przy użyciu wewnętrznego opalania, znamienne przez użycie oporników ogrzewalnych o wielkiej powierzchni, rozdzielonych przez całą przestrzeń płynu bańki destylacyjnej, celem możliwości przenoszenia w jednostce czasu, między destylowanym materiałem a grzejnikiem, wielkich ilości ciepła przy najmniejszej różnicy temperatury.

4. Rodzaj wykonania sposobu według zastrz. 1 — 3, znamienne tem, że takie elektryczne ogrzewanie skombinowane jest z pomocniczymi środkami dla wywołania działania mieszającego.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienne tem, że dla reakcji rozkładu najdogodniejsze warunki temperatury i ciśnienia zostają utrzymywane stałymi, przez automatyczne sterujące urządzenia, np. ogniwa termoelektryczne i regulatory ciśnienia, wywołujące zmianę doprowadzania elektrycznej energii.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienne tem, że destylacja odbywa się w kilku szeregowo złączonych naczyniach

pod ciśnieniem równocześnie i stale, przy czem destylowany materiał przepływa kolejno te naczynia.

7. Urządzenie do wykonania sposobu według zastrz. 1 — 6, znamienne tem, że mieszanina reakcji zostaje wpompowana z niezmieniającą się chyżością w kocioł, zaopatrzony w elektryczne wewnętrzne opalanie, a pozostałości zostają odprowadzone przez dławiący organ, sterowany w zależności od poziomu płynu w kotle w takiej mierze, w jakiej zmienia się stosunek przestrzeni pary i płynu.

8. Rodzaj wykonania urządzenia według zastrz. 7, znamienne przez dwie zanurzone w płyn, współosiowe rury (10, 11), które działając jako pojemnik o zmiennej stałej nieprzewodności, włączone są w obwód prądu silnika sterującego organ dławiący (8) w przewodzie odprowadzającym pozostałości.

9. Urządzenie według zastrz. 7, znamienne tem, że elektryczne grzejniki składają się z węzownic (27), przez które zostaje przeprowadzona mieszanina reakcji, ażeby utrzymać ją w ruchu podczas rozgrzania.

10. Urządzenie według zastrz. 9, znamienne tem, że węzownice są zastosowane w nadbudowie (28) kotła, działającej jako skraplacz, przez który odchodzą wytworzone pary w przeciwnym kierunku do wprowadzonej mieszaniny reakcji.

Fritz Hansgirk.
Sieg m u n d S t r a n s k y.
Zastępca: Inż. H. Sokal,
rzecznik patentowy.

