

Warszawa, 28 grudnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



Cofc 3102

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25631.

Kl. 12 o, 1/03.

Phillips Petroleum Company
(Bartlesville, Oklahoma, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób przetwarzania węglowodorów gazowych na węglowodory ciekłe i urządzenie do wykonywania tego sposobu.

Zgłoszono 5 września 1935 r.
Udzielono 18 października 1937 r.

Przedmiot wynalazku niniejszego stanowi sposób przetwarzania węglowodorów gazowych na węglowodory ciekłe, a zwłaszcza dotyczy sposobu, za pomocą którego węglowodory gazowe zostają spolimeryzowane będąc zmieszane z olejem węglowodorowym poddawany krakowaniu. Zgodnie z wynalazkiem olej może być zmieszany z gazem przed ogrzaniem gazu, podczas ogrzewania go albo zaraz po jego ogrzaniu, wskutek czego węglowodory, lotne w normalnych warunkach, i węglowodory, ciekłe w normalnych warunkach, oddziałują na siebie.

Przedmiotem sposobu niniejszego jest wytwarzanie węglowodorów ciekłych z wę-

glowodorów gazowych bądź przez dodawanie węgla do tych gazów, bądź przez odszczepianie od nich wodoru.

Według wynalazku niniejszego osiąga się oszczędność kosztów działania urządzenia przy wykonywaniu w skali technicznej sposobu przetwarzania gazów węglowodorowych na cieczy węglowodorowe.

Rysunek przedstawia schematycznie w widoku z boku jedną z postaci wykonania urządzenia do wykonywania procesu według wynalazku niniejszego.

Cyfra 1 oznacza piec, przez który przechodzi część rur. Cyfry 2, 3, 4, 5, 6 i 7 oznaczają rozdzielacze używane do oddzielania par i gazów od cieczy. Rury, w których

zachodzi skraplanie, przechodzą przez chłodnice 8, 9, 10 i 11. Półki 12 do wytwarzania pęcherzyków pary znajdują się w kolumnach do frakcjonowania 13 i 14 i w wieży pochłaniającej 15.

Skroplone lub nieskroplone gazy węglowodorowe są prowadzone za pomocą pompy 19 przewodem rurowym 16 przez zawory 17, 18 oraz przez piec 1 do rozdzielacza 2. Ciecz zbierająca się w rozdzielaczu 2 spływa przewodem 20 przez zawór 21 do kolumny 13. Ciecz zbierająca się u dołu kolumny 13 spływa przewodem 22 przez zawór 23 do kolumny 14. Ciecz zbierająca się u dołu kolumny 14 spływa przewodem 24 przez zawór 25 do rozdzielacza 7. Ciecz albo maź zbierająca się ewentualnie w rozdzielaczu 7 jest usuwana stąd za pomocą pompy 26 przewodem 27 przez oziębiacz, nieuwidoczny na rysunku.

Pary i gazy trwale przeprowadza się z górnej części rozdzielacza 2 przewodem rurowym 28 przez chłodnicę 8 do rozdzielacza 3. Pary i gazy z górnej części kolumny 13 przeprowadza się przewodem 29 przez chłodnicę 9 do rozdzielacza 4. Pary i gazy z górnej części kolumny 14 przeprowadza się przewodem 30 przez chłodnicę 10 do rozdzielacza 5. Pary z górnej części rozdzielacza 7 przeprowadza się przewodem 31 przez chłodnicę 11 do rozdzielacza 6. Gazy, jak nadmiar wodoru, siarkowodór, azot i hel usuwa się z układu przewodem 32 przez zawór zwrotny 33, który jest umieszczony nad częścią górną rozdzielacza 3. Gazy z górnej części rozdzielacza 4 usuwa się przewodem 34 przez zawór zwrotny 35. Gazy z górnej części rozdzielacza 5 usuwa się przewodem 36 przez zawór zwrotny 37. Gazy z górnej części rozdzielacza 6 usuwa się przewodem 38, za pomocą pompy próżniowej 39, która służy do utrzymywania próżni w rozdzielaczach 6 i 7 i w łączącym je przewodzie 31.

Ciecz zbierająca się w dolnej części

rozdzielacza 3 przepompowuje się za pomocą pompy 40 przewodem 41 przez zawór 84 do przewodu rurowego 16 w miejscu, znajdującym się między pompą 19 a piecem 1. Ciecz zbierającą się w rozdzielaczu 4 przeprowadza się za pomocą pompy 42 przewodami 43 i 41 do przewodu 16 w miejscu, znajdującym się między pompą 19 a piecem 1. Ciecz zbierającą się w dolnej części rozdzielacza 5 odprowadza się przewodem 44 przez zawór 45. Ciecz, zbierającą się w dolnej części rozdzielacza 6, można usunąć stąd za pomocą pompy 46 przewodem 47 przez zawór 48. Za pomocą sprężarki 49 przeprowadza się gaz z górnej części rozdzielacza 3 przewodami 32 i 50 przez zawór 51 do przewodu 16 w miejscu, znajdującym się między pompą 19 a piecem 1. Posługując się zaworem 52 i przewodem 53 przeprowadza się gaz i parę z rozdzielacza 2 za pomocą sprężarki 49 do przewodu 16 w miejscu, znajdującym się między pompą 19 a piecem 1. Za pomocą sprężarki 54 przeprowadza się gaz z rozdzielacza 4 przewodami 34 i 55 przez zawór 56 i przewód 50 do przewodu 16 w miejscu, znajdującym się między pompą 19 a piecem 1. Skropliny z dna rozdzielacza 4 są przenoszone za pomocą pompy 57 przewodem 58 do górnej części kolumny 13. Ciecz zaś z dna rozdzielacza 5 jest przenoszona za pomocą pompy 59 przewodem 60 do górnej części kolumny 14. Za pomocą pompy 61 przetłacza się ciecz przewodem 62, prowadzącym od dna kolumny 13, przez piec 1 z powrotem na dno kolumny 13. Ciecz z dna kolumny 14 przetłacza się za pomocą pompy 63 przewodem 64, prowadzącym przez piec 1 z powrotem na dno kolumny 14. Przewodem 65 przez zawór 66 doprowadza się ciekły węglowodór, jak olej opałowy albo olej gazowy. Olej ciężki, jak np. olej opałowy, albo olej gazowy, dostarcza się za pomocą pompy 67 przewodami 65 i 68 do przewodu 16 w miejscu, znajdującym się między pompą

19 a piecem 1, albo też taki ciężki olej przeprowadza się za pomocą pompy 67 przewodami 65 i 70 do pochłaniacza 15 i przewodem 72 do przewodu 16, a wreszcie do pompy 19. Gaz doprowadza się przewodami 16, 74 i przez zawór 75 na dno pochłaniacza 15, a stąd przez pochłaniacz 15 i przewód 76 oraz zawór zwrotny 77 do odpowiedniego miejsca instalacji lub do danego miejsca użytku. Olej ciężki, jak olej opałowy albo olej gazowy lub ropę, doprowadza się przewodem 78 przez zawór 79 za pomocą pompy 80 do przewodu 16 w miejscu, znajdującym się między piecem 1 a rozdzielaczem 2. Przewód 81 z zaworami 82, 83 i 91 ma ujście wewnątrz przewodu 78 po ssawczej stronie pompy 80, a drugie ujście — wewnątrz przewodu 65 po ssawczej stronie pompy 67 w celu doprowadzania oleju ciężkiego do ssawczych komór pomp 80 i 67. Przez przewód 85 za pomocą pompy 86 i zaworu 87 odprowadza się olej ciężki, powstający w wyniku przemiany, z dna kolumny 14 do rury 81 w celu odprowadzania cieczy z rozdzielacza 6. Rura 88 z wbudowaną pompą 89 i zaworem 90 prowadzi od dna rozdzielacza 6 do rury 81. Za pomocą pompy 89, zaworów 90, 83, 82 i 91 oraz przewodów 88 i 81 przeprowadza się ciecz z dna rozdzielacza 6 na stronę ssawczą jednej z pomp 67 albo 80. Za pomocą pompy 86 i zaworów 87, 82 oraz przewodów 81, 65 przeprowadza się ciecz z dna kolumny 14 na stronę ssawczą jednej z pomp 67 albo 80. Przewód 92 z zaworem 93 ma ujście wewnątrz rury 85, przez którą płynie ciecz z kolumny frakcjonującej 14, w miejscu, znajdującym się między pompą 86 a zaworem 87, ciecz zaś z dna kolumny 14 wprowadza się przez rurę 92 do zasobnika przez oziębiacz, nieuwidoczny na rysunku.

Ciekłe węglowodory wytwarza się z gazów węglowodorowych dwoma sposobami bardzo do siebie zbliżonymi. Te sposoby przetwarzania gazów można stosować albo

oddzielnie, albo też można je łączyć w jednym procesie. Urządzenie, uwidocznione na rysunku, można stosować do wykonywania albo jednego tylko z tych sposobów albo kombinacji obu sposobów. Pewną część wodoru można usunąć z węglowodorów gazowych, pozostałą zaś zawartość wodoru tych gazów można jednocześnie połączyć z węglem, zawartym w tym gazie, w celu otrzymania węglowodoru ciekłego, albo też do węglowodorów gazowych można dodawać węgla i łączyć ten węgiel z nadmiarem wodoru, zawartym w tych gazach, w celu utworzenia węglowodoru ciekłego. W pierwszym przypadku ma się do czynienia z odwodornianiem węglowodorów gazowych, w drugim — z nawęglaniem węglowodorów gazowych.

Urządzenie, przedstawione na rysunku, stosuje się do odwodorniania węglowodoru gazowego w sposób następujący. Węglowódor gazowy lub w stanie skroplonym przepuszcza się za pomocą pompy 19 przewodem 16, w którym ogrzewa się do temperatury 371° — 538°C . Okazało się, że dobre wyniki można uzyskać w temperaturze 468°C , jeżeli zaś tę temperaturę osiąga się pod ciśnieniem 140,6 — 210,9 atm, to uzyskuje się dobre przetwarzanie gazów na ciecz. Gdy część gazów została przetworzona na ciecz w przewodzie 16, do przewodu tego wprowadza się zimny węglowódor ciekły przewodem 78 za pomocą pompy 80 w celu oziębienia mieszaniny gazów i cieczy do takiej temperatury, np. 204° — 316°C , aby tylko pary bardziej lotne od gazoliny pozostały w fazie gazowej, a oziębione przetworzone gazy i ciecz, powstająca w wyniku przemiany, wraz z ciekłym węglowodorem, dostarczonym z zewnątrz, spływają wówczas do rozdzielacza 2. Pary bardziej lotne od gazoliny spływają wówczas przewodem 28 i przez chłodnicę 8 do rozdzielacza 3. Pary przepływające przez chłodnicę 8 ulegają oziębieniu, przy czym mieszanina cieczy i gazu

zostaje wprowadzona do rozdzielacza 3. Materiał, pozostający w stanie gazowym po przejściu przez chłodnicę 8, zostaje odprowadzony z rozdzielacza 3 i z układu przewodem 32 przez zawór zwrotny 33. Część tego gazu, odprowadzona z rozdzielacza 3, może być wprowadzona z powrotem do obiegu procesu przewodami 16 i 50 za pomocą pompy 49. Ciecz, zbierającą się w rozdzielaczu 3, usuwa się i wprowadza z powrotem do obiegu za pomocą pompy 40 i przewodu 41. Ciecz, zatrzymana w rozdzielaczu 2, zawiera materiał bardziej lotny od gazoliny. Ciecz tę przeprowadza się z rozdzielacza przewodem 20 do kolumny 13. Zawartość kolumny 13 wprawia się ponownie w stan wrzenia za pomocą cieczy krążącej poprzez przewód 62 i piec 1. Z kolumny 13 pary płyną przewodem 29, oziębiają się i skraplają w chłodnicy 9, a następnie spływają do rozdzielacza 4. Z dna rozdzielacza 4 ciecz zostaje wciągnięta z powrotem za pomocą pompy 57 przewodem 58 na szczyt kolumny 13, przy czym w górnej części kolumny 13 utrzymuje się temperaturę taką, aby tylko ciecze bardziej lotne od gazoliny mogły opuścić kolumnę 13 w postaci pary przewodem 29. Ciecze, zbierające się w rozdzielaczu 4, wprowadza się z powrotem do obiegu przewodem 16 za pomocą pompy 42 i przewodów 43 i 41. Gazy trwałe, zbierające się ewentualnie w rozdzielaczu 4, odprowadza się z układu przewodem 34 i przez zawór zwrotny 35. Gazy, zbierające się w rozdzielaczu 4, załadunkuje się z powrotem do aparatury przewodem 16 za pomocą pompy 54 i przewodów 55 i 50. Ciecz zawierającą gazolinę i cięższe węglowodory usuwa się z dna kolumny 13 do kolumny 14. Dolną część kolumny 14 ogrzewa się ponownie do wrzenia za pomocą cieczy wprawianej w krążenie za pomocą pompy 63 przez przewód 64 i piec 1. Pary z kolumny 14 uchodzą przewodem 30, oziębiają się, skraplają w chłodnicy 10 i spływają

w stanie ciekłym do rozdzielacza 5. Ciecz tę przeprowadza się z powrotem z rozdzielacza 5 za pomocą pompy 59 przewodem 60 na szczyt kolumny 14, przy czym utrzymuje się taką temperaturę w górnej części kolumny 14, aby przewodem 30 uchodziła tylko para gazoliny. Gazolinę pobiera się z układu przewodem 44 i przez zawór 45. Wszelkie gazy, które mogą zbierać się w rozdzielaczu 5, odprowadza się stąd przewodem 36 i przez zawór 37. Ciecze cięższe od gazoliny, to jest olej opałowy i olej gazowy, zbiera się z dna kolumny 14 za pomocą pompy 86 przewodem 85, przez zawór 93 i przewód 92 do zbiornika. Ciecze takie mogą być wprowadzane ponownie do obiegu przewodem 16 za pomocą pomp 86 i 67 i przewodów 85, 81, 65 i 68, albo też mogą być one wprowadzane z powrotem do obiegu za pomocą pomp 86 i 80 oraz przewodami 85, 81 i 78, albo wreszcie mogą być one usuwane z dna kolumny 14 do próżniowego aparatu destylacyjnego, składającego się z rozdzielacza 7, chłodnicy 11, rozdzielacza 6 i dodatkowych pomp, przewodów i pompy próżniowej 39. To urządzenie do destylacji próżniowej nie jest konieczne potrzebne i stosuje się je w celu oddzielania oleju gazowego albo smarowego od oleju opałowego. Pary wywiązujące się w rozdzielaczu 7 pod niskim ciśnieniem, panującym w tym rozdzielaczu, płyną stamtąd przez rurę 31, skraplają się w chłodnicy 11 i spływają do rozdzielacza 6, podczas gdy mazię, zbierającą się na dnie rozdzielacza 7, usuwa się stamtąd za pomocą pompy 26 przewodem 27. Olej gazowy, zbierający się w rozdzielaczu 6, wprowadza się z powrotem do obiegu przewodami 16, 88, 81 i 68 albo przewodami 88, 81 i 78. Przez nastawianie zaworów 18, 21 i 33 w rozdzielaczu 2, rozdzielaczu 3 i przyległych do nich przewodach utrzymuje się najlepiej ciśnienie w granicach 140,6 — 210,9 atm. Przez nastawianie zaworów 23 i 35 utrzymuje się w kolumnie

13, rozdzielaczu 4 i przyległych przewodach ciśnienie (najlepiej) w granicach 28,12 — 49,21 atm, jednak dostatecznie wielkie, aby skroplić w chłodnicy 9 wszystkie pary, przechodzące przewodem 29. Przez nastawianie zaworu 37 utrzymuje się (najlepiej) ciśnienie atmosferyczne w kolumnie 14, rozdzielaczu 5 i przyległych przewodach. Dzięki temu sposobowi pracy gaz ziemny albo jego składniki można wprowadzać do aparatury przewodem 16, przy czym materiał ten ulega przetworzeniu na syntetyczną ropę i gazy. Aparatura jest wykonana tak, że po przetworzeniu materiał może być rozdzielony na następujące frakcje: gazy trwałe, odprowadzane z układu; gazy łatwiej lotne od gazoliny, wprowadzane z powrotem do obiegu procesu; gazolinę, którą odzyskuje się oddzielnie jako produkt, i ciekłe węglowodory cięższe od gazoliny, wprowadzane z powrotem do obiegu procesu. Gaz, dostarczany do aparatury, zawiera zazwyczaj pewne gazy trwałe, które jeśli by nie były usunięte z aparatury, wypełniłyby układ w ciągu krótkiego czasu i spowodowałyby przerwę w pracy; podobnie i wodór, stale wywiązujący się wewnątrz układu, musi być odprowadzany, w przeciwnym bowiem razie wypełnia on układ i powoduje przerwę w pracy. Materiał, wytwarzany w aparaturze, łatwiej lotny od gazoliny i wpuszczany z powrotem do obiegu, utrzymuje się zawsze pod wysokim ciśnieniem i (najlepiej) w stanie ciekłym, a to w tym celu, aby wprowadzanie go z powrotem do obiegu mogło być uskuteczniane w sposób ekonomiczny. Gdy ze źródła zewnętrznego dostarczany jest do aparatury tylko gaz, z układu trzeba koniecznie usuwać znaczną ilość wodoru.

Zamiast dostarczania do układu tylko gazu, można ze źródła zewnętrznego doprowadzać olej opałowy albo olej gazowy w celu dostarczenia węgla, mającego się łączyć z nadmiarem wodoru, zawartym w

gazie; w tym przypadku usuwa się z układu tylko trwałe gazy, przypadkowo wprowadzone do układu z gazem i ciężkim olejem. Ciecze, zawierające większy odsetek węgla niż benzyna (gazolinę), wprowadza się do układu albo przewodem 65, albo przewodem 78. W przypadku, gdy do układu wprowadza się ropę, należy ją wprowadzić przewodem 78, przy czym gazolina, zawarta w tej ropie, byłaby destylowana i oddzielana od oleju opałowego i oleju gazowego, zawartego w ropie, w postaci frakcji, olej zaś opałowy i olej gazowy, zawarte w ropie, byłyby wprowadzane do przewodu 16 jako ciecz, wracająca do obiegu z kolumny 14 albo z rozdzielacza 6.

W pewnych przypadkach okazało się rzeczą pożądaną oziębianie cieczy, cięższej od gazoliny i wprowadzanej przewodem 16, oraz używanie początkowo tego ciężkiego oleju jako substancji pochłaniającej do pochłaniania składników gazu ziemnego, a następnie do wprowadzania mieszaniny otrzymanych w ten sposób cieczy cięższych od gazoliny do przewodu 16. Do tego celu można stosować kolumnę pochłaniającą 15 i przewody 81, 65 i 70, uwidocznione na rysunku.

Jak już wzmiankowano, opisany powyżej proces nie ogranicza się do gazu ziemnego, lecz może być stosowany do przetwarzania na ciecze węglowodorów gazowych innych niż gaz ziemny. Rozumie się tu między innymi również i węglowodory gazowe, otrzymywane przez krakowanie olejów ciężkich, jak oleju opałowego i oleju gazowego. W pewnych przypadkach korzystne jest doprowadzanie w opisany sposób węgla, zawartego w olejach ciężkich, jak w oleju opałowym albo oleju gazowym, do węglowodorów gazowych, otrzymywanych w procesie krakowania gazu ziemnego pod stosunkowo niskim ciśnieniem i w wysokich temperaturach, zamiast dodawania takich ciężkich olejów do niezmiennego gazu ziemnego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przetwarzania w jednym zabiegu roboczym węglowodorów gazowych na węglowodory ciekłe, w którym ciekły węglowódor bogaty w węgiel miesza się z węglowodorem gazowym przed obróbką mieszaniny pod ciśnieniem większym od 35,15 atm (najlepiej pod ciśnieniem pomiędzy 35,15 i 210,9 atm) oraz w temperaturze wyższej od 371°C (najlepiej w temperaturze pomiędzy 399°C i 538°C) w ciągu okresu czasu, wystarczającego do przemiany wzmiankowanych węglowodorów gazowych na mieszaninę cieczy, gazu stałego i materiału pośredniego między cieczą a gazem trwałym, znamieny tym, że jako węglowodory gazowe obrabia się przeważnie węglowodory parafinowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że gaz stały usuwa się nieprzerwanie z procesu, podczas gdy materiał pośredni poddaje się ponownie takiejże obróbce.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że węglowodoru, bogatego w węgiel, dodaje się do mieszaniny po jego ogrzewaniu.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako ciekłego węglowodoru, bogatego w węgiel, dodaje się oleju opałowego, oleju gazowego albo ropy.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że węglowodory gazowe pochłania się ciekłym węglowodorem, bogatym w węgiel, przed ogrzewaniem.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że część gazu stałego poddaje się dalszej obróbce razem z węglowodorami gazowymi oraz z węglowodorem, bogatym w węgiel, w podobny sposób.

7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że od gazu trwałego, np. wodoru, i ściągniętej cieczy oddziela się materiał pośredni i wprowadza się go z powrotem w obieg pod ciśnieniem atmosferycznym.

8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że produkty otrzymywane przez przetwarzanie poddaje się destylacji frakcjonowanej pod dużym nadciśnieniem w celu oddzielenia gazu trwałego od materiału pośredniego i pod małym nadciśnieniem w celu oddzielenia odprowadzonej cieczy od materiału pośredniego.

9. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że ciecz odprowadzoną z aparatu rektyfikacyjnego frakcjonuje się zasadniczo pod ciśnieniem atmosferycznym w celu oddzielenia gazoliny od węglowodorów cięższych.

10. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że usuwaną ciecz frakcjonuje się w celu otrzymania frakcji cięższej od gazoliny, przy czym tę frakcję cięższą od gazoliny poddaje się powtórnemu frakcjonowaniu pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego w celu oddzielenia frakcji, zawierającej olej gazowy, od mazi.

11. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że węglowodory, lotne w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury, ogrzewa się podczas ich przepływu przez rurę grzejną, przechodzącą przez piec.

12. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się kolumnę rektyfikacyjną w celu oddzielenia materiału pośredniego od cieczy odprowadzonej.

13. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się kolumnę rektyfikacyjną do oddzielania gazolin od cieczy spuszczonej.

14. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 12, znamienne tym, że posiada piec (1), rurę grzejną (16), przechodzącą przez piec, rozdzielacz (2), do którego uchodzi rura grzejna, przewody (28, 53) do usuwania materiału gazowego z górnej części komory rozdzielczej, kolumny rektyfikacyjne (13, 14) do przeróbki cieczy, spuszczonej z rozdzielacza, i wreszcie zawory (23, 35, 25, 37 i 45) do

utrzymywania tych kolumn rektyfikacyjnych pod różnymi ciśnieniami.

15. Urządzenie według zastrz. 15, znamienne tym, że jedna z kolumn rektyfikacyjnych (14) jest ogrzewana za pomocą cieczy, przepuszczanej z dna kolumny rektyfikacyjnej (13) przez rurę grzejną, umieszczoną w piecu (1), i kierowanej z powrotem do dolnej części aparatu rektyfikacyjnego (14).

16. Urządzenie według zastrz. 15, znamienne tym, że górną część jednej (13) z kolumn rektyfikacyjnych chłodzi się przez skraplanie wychodzącej części materiału

gazowego i skierowywanie otrzymanych skroplin do górnej części tejże kolumny.

17. Urządzenie według zastrz. 15, znamienne tym, że posiada kolumnę pochłaniającą (15), połączoną z rurą grzejną (16), dzięki czemu węglowodory, gazowe w warunkach normalnych, pochłonięte cieczą bogatą w węgiel, mogą być wprowadzone do rury grzejnej.

Phillips Petroleum Company.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

