

30 grudnia 1932 r.

C 10g 13/24

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 17123.

Kl. 23 b 5.

Standard Oil Development Company
(Linden, New Jersey, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób ciągły wytwarzania cennych produktów z oleju lub zawiesin.

Zgłoszono 18 stycznia 1929 r.

Udzielono 10 października 1932 r.

Pierwszeństwo: 19 stycznia 1928 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania cennych produktów zapomocą uwodorniania oleju lub mieszanin olejów w sposób ciągły, jak również urządzenia do wykonywania tej reakcji w wysokiej temperaturze i pod silnem ciśnieniem bez poddawania ścianek wielkiej komory reakcyjnej bezpośredniemu działaniu płomienia. W myśl tej metody olej oraz wodór ulegają nagrzewaniu podczas szybkiego przepływu mieszaniny przez nagrzaną węzownicę, reakcja zaś zachodzi w wielkiej nieogrzewanej komorze. Część cieczy można odciągnąć z komory celem ponownego przepuszczenia jej przez komorę grzejną z wodorem i ponownego wprowadzenia do komory reakcyjnej. Ciepło udziela się mieszaninie reakcyjnej w

ten właśnie sposób bez konieczności bezpośredniego nagrzewania ścianek komory.

Urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku przedstawia załączony rysunek, na którym fig. 1 uwidocznia urządzenie według wynalazku w schematycznym przekroju pionowym, zaś fig. 2 — podobny widok odmiany urządzenia.

Przedstawiona na fig. 1 komora reakcyjna 1, odporna na działanie wodoru w wysokich temperaturach i pod wysokiem ciśnieniem, zaopatrzona jest w izolację cieplną 2, oraz na dnie w przegrodę 3. Wężownica grzejna 4 zmontowana jest w piecu 5. Olej doprowadza się do węzownicy przez rurę 6 zapomocą pompy 7; może on płynąć przez węzownicę, przez rurę 8, zawór

8a i odbieranie 9 na dno komory reakcyjnej, lub też, można go pompować naprzemiennie przez przewody boczne 6a, 6b do przewodu odbiorczego 17, opisanego poniżej. Zawór 6c na przewodzie 6 służy do kierowania przepływu do przewodu bocznego całkowicie lub częściowo.

Wodór, albo zawierający odpowiednie jego ilości gaz, wprowadza się do urządzenia przez rurę 10. Ta ostatnia połączona jest z rurą 11, zaopatrzoną w zawór 11a i prowadzącą do wymiennika ciepła, np. węzownicy 12 z rurą wypustową 13. Przewód 14, zaopatrzony w zawory 14a, 14b, łączy rury 11 i 13 z mieszałem 15, do którego dopływa olej z rury 6. Mieszadło 15 stanowi urządzenie, wprowadzające olej i gaz w bezpośrednie zetknięcie, i może niem być np. wieża z przegrodami porowatymi lub podziurawionymi płytami. Drugi przewód boczny 16, 16b łączy rurę 13 bezpośrednio z przewodami 9 i 17. Zawory 16a i 16c regulują odpowiednio przepływ przez przewód boczny do przewodów wymiennych.

Z dna komory reakcyjnej olej płynie zpowrotem przez przewody 17, 17a pod działaniem pompy 18 do wpustowego przewodu olejowego 6, a stąd do węzownicy 4.

Gazy i pary odprowadza się z komory reakcyjnej: przez przewód 19; a następnie prowadzi się je przez wymiennik ciepła 12 do częściowego skraplacza 20 przez przewód 21; poczem otrzymane skropliny odprowadza się przez przewód 22 do przewodu 17a albo na zewnątrz urządzenia przez przewód 23. Pozostałe gazy albo pary płyną przez przewód 24 do drugiego skraplacza: częściowego 25, z którego dalsze skropliny odprowadza się przez przewód 26 i chłodnicę 27. Końcowy skraplacz 28 otrzymuje gazy lub pary ze skraplacza 25 przez przewód 28a. Skropliny, powstałe w wymienniku 12, płyną przez przewód 12a do przewodu 22.

Przewód 30, prowadzący od końcowego skraplacza 28, zaopatrzony jest w zawór 29,

regulujący ciśnienie. Przewód ten prowadzi do bębna 31, z którego usuwa się ciecz przez przewód 32 do chłodnicy 33.

Świeży olej stosuje się korzystnie jako środek wymiany ciepła w węzownicach 34, 35, umieszczonych odpowiednio w skraplaczach 20, 25. Cały zespół zaopatrzony jest w zawory regulujące przepływ w sposób wyjaśniony w dalszym opisie.

Zapomocą przewodu 38 można włączyć do obiegu również zbiorniki lub wieże oczyszczające 36 i 37, przyczem przez przewód 38 przepływa wodór lub inne gazy z bębna 31. W zbiorniku 36 gaz, zawierający wodór, przemywa się roztworem alkaliów w celu usunięcia siarkowodoru oraz zanieczyszczeń tego typu. W zbiorniku 37 gaz przepłukuje się środkiem pochłaniającym, jak np. naftą, zdolnym do pochłaniania metanu lub innych węglowodorów, zawartych w gazie. Oczyszczony wodór ze zbiornika 37 wprowadza się zapomocą pompy 39 do przewodu wodorowego, a stąd przez wymiennik ciepła 12 do przewodu 13.

Urządzenie, przedstawione na fig. 2, na ogół jest podobne do urządzenia według fig. 1, lecz wykazuje następujące różnice. Komora reakcyjna 40 zaopatrzona jest w łopatki mieszałkowe 41 odpowiednio zmontowane, przyczem górny koniec mieszała uszczelniony jest przy pomocy dławicy wysokoprężnej 42. W komorze tej umieszczony jest ogrzewacz elektryczny 43. Z węzownicy 4 przez przewód 8 oraz rozpylacz 44 wyładowuje się olej do komory 40; zaś gaz zawierający wodór doprowadzany jest przez rozpylacz 45, połączony z rurą 46, komunikującą się z przewodem 14.

Wtórna komora reakcyjna 47 zastosowana jest w celu uzupełnienia bębna 40, który w dalszym ciągu będzie nazywany pierwszą komorą reakcyjną. Komora reakcyjna wtórna zawiera przegrody 48 lub inne odpowiednie podpory, na których znajduje się przepuszczalna masa katalityczna 49. Przez przewód 50 płyną produkty z

górnej części komory 40 do dolnej części komory 47, gdzie wypływają przez rozpylacz 51. Wodór doprowadzany jest z przewodu 13 przez przewód 52 (zaopatrzony w zawór), bezpośrednio poprzez przewód 53 do rozpylacza 54, albo lepiej przez przewód 55 i ogrzewacz 55' do tegoż rozpylacza.

Zapomocą przewodu 56 płyną produkty z górnej części komory wtórnej 47 do wymiennika ciepła 12. Przewód 56 połączony jest zapomocą bocznego przewodu 57, zaopatrzonego w zawór, z przewodem 50, tak iż cała ilość lub część materiału, odpływającego z komory 40, może płynąć bezpośrednio do wymiennika 12. Spust 58 znajduje się w dnie komory 47.

Urządzenie według fig. 1 działa w sposób następujący.

Olej, jak np. surową ropę naftową, zredukowaną surową ropę (reduces crude), pozostałości, porafinacyjne i podobne produkty wtłacza się przez przewód 6 do węzownicy 4, w której ogrzewa się go w temp. 399°—510°C. Następnie olej ten w tej temperaturze i pod ciśnieniem około 50 do 100 atm lub więcej (korzystnie około 200 atm) przez rury 8 i 9 wprowadza się na dno komory reakcyjnej 1. Tutaj styka się on dokładnie z wodorem, wprowadzanym przez przewód 16. Kierunek przepływu wodoru oznaczono strzałkami pierzastymi, zaś kierunek przepływu innych środków — strzałkami gładkimi. Zamiast wprowadzać wodór w ten sposób, można jeszcze postępować inaczej, a mianowicie prowadząc wodór bezpośrednio przez rury 10, 11, 14 do mieszadła 15, posługując się przytem odpowiednimi zaworami regulującymi 11a, 13a, 14a, 14b i 16c. Albo też można doprowadzać wodór przez przewód 11 wymiennika ciepła 12 i przewody 13 i 14 do mieszadła 15, przy czem zawory 11a, 13a, i 14b są otwarte, a zawór 14a — zamknięty.

Znajdujący się w obiegu kołowym wodór można użyć do regulowania temperatury i reakcji. Aby uniknąć możliwości ko-

ksowania w przewodzie 17 można wprowadzać stosunkowo zimny olej lub skropliny z wymiennika 12 lub 20 przez rurę 6a, a strumień wodoru może przechodzić do przewodu 17 przez przewód boczny 16b.

Najlepiej jest ogrzewać wysoko sprężony wodór w wymienniku 12, gdzie rury, przez które przepływają gorące produkty, są otoczone z zewnątrz przez wodór wysoko sprężony. Można oczywiście stosować i inne środki ogrzewania.

W celu otrzymania lepszych jeszcze wyników, należy w komorze reakcyjnej 1 albo w węzownicy 4 umieścić substancje katalityczne. Katalizatorami mogą być mialko rozdrobnione tlenki metali ciężkich, np. 90% tlenku chromu i 10% tlenku molibdenu. Katalizator utrzymywany jest w zawieszeniu w cieczy w komorze reakcyjnej 1 zapomocą oleju płynącego przez przewody 17, 17a, 6, 8 i 9. Dopływający olej wznosi się ponad przegrodę 3 i stale miesza ładunek.

Ilość katalizatora może się zmieniać w szerokiej granicach. Przy użyciu mieszaniny tlenku chromowego i molibdenowego, okazuje się korzystnem stosowanie jej w ilości $\frac{1}{3}$ objętości oleju, zawartego w danej chwili w komorze reakcyjnej.

Materiały węglowe, zdolne do uwodorniania, zwłaszcza węgle bitumiczne, można zmieszać z olejem na płynną masę i poddawać ją uwodornianiu albo destylacji.

Najkorzystniej jest stosować wodór czysty. Szybkość jego dopływu wynosi zwykle 1500—2250 m³ na 1 m³ doprowadzonego oleju, jednakże można ją zmieniać. Wodór oddzielony od uwodornionego produktu w bębnie 31 oczyszcza się w zbiornikach 36, 37 i zawraca do urządzenia zapomocą pompy 39.

W opisanej postaci urządzenia olej, wodór i katalizator krążą razem przez węzownicę 4, oczywiście jednak olej może krążyć z wodorem i bez katalizatora. Celem otrzymania wysokich wydajności bardzo trwałych produktów należy, aby wodór i katali-

zator znajdowały się jednocześnie w węźownicy. Wtryskiwanie sprężonego wodoru i oleju dostarcza więcej energii do przeprowadzenia strumienia oleju przez węźownicę 4.

Porcje świeżego oleju w stosunku do ilości oleju kierowanego zpowrotem można zmieniać stosownie do potrzeby. Korzystnie jest zachować stosunek między temi ilościami, wynoszący od 1 : 1 do 1 : 3. Świeży olej, lub pewną tylko jego część, ogrzany zwykle do 371°—427°C, prowadzi się korzystnie razem z olejem zawracającym przez węźownicę 4. Do ogrzewania świeżego oleju, nieprzeprowadzonego przez węźownicę zwrotną, stosuje się węźownice grzejne, zachowując odpowiednie warunki w celu zapobieżenia koksowaniu.

Urządzenie według fig. 2 działa w sposób następujący. Wtórna komora reakcyjna 47 otrzymuje wszystkie lub część produktów z górnej części komory reakcyjnej 40. Produkty te wznoszą się jednocześnie z dodatkowo doprowadzonym wodorem przez warstwy materiału katalitycznego 49, na przykład uprzednio opisanego katalizatora. Wodór doprowadzany do komory 47 ogrzewa się uprzednio do temperatury około 343—482°C w ogrzewaczu 55'. Ilość wodoru, płynąca do komory 47, powinna być kilkakrotnie większa od ilości, doprowadzanej do komory 40. Obie komory reakcyjne utrzymuje się w jednakowej temperaturze i pod jednakowym mniej więcej ciśnieniem, mianowicie około 200 atm przy 399°—510°C, aczkolwiek w wielu przypadkach temperaturę w komorze 47 utrzymuje się wyżej, niż w komorze 40.

Ładunek komory 40 może być poruszany zapomocą mieszańca 41, a ciepło można doprowadzać z zewnątrz zapomocą ogrzewacza elektrycznego 43. Narządy te potrzebne są w specjalnych warunkach, zwykle zaś obieg powrotny wystarcza, aby wywołać odpowiednie mieszanie i ogrzewanie. W komorze reakcyjnej 40 przypuszczalnie odby-

wa się rozszczepianie i uwodornianie fazy ciekłej, zaś faza gazowa ulega rozszczepieniu i uwodornieniu głównie w komorze 47. Stwierdzono, że przy zastosowaniu drugiej komory reakcyjnej 47 znacznie wzrasta wydajność lekkich olejów, przyczem naftę otrzymuje się z chłodnicy 27, a gazolinę z chłodnicy 33. Frakcję, odpowiadającą olejowi gazowemu można odciągać z przewodu 23, lecz kieruje się ją zwykle zpowrotem przez przewód 17a. Rozumie się, że skraplanie cząstkowe oraz odbieranie gazów można zastąpić w miarę potrzeby bardziej złożoną rektyfikacją.

Niepodobna podać w liczbach ściślejszych granic temperatury i ciśnienia, w jakich należy prowadzić opisane powyżej procesy, gdyż granice te rozszerzają się stopniowo wraz z udoskonaleniami technicznymi stalowego materiału, z jakiego wykonywa się części aparatury, a zwłaszcza węźownice grzejne oraz komory reakcyjne. Obecnie przybliżone granice temperatury wynoszą od 370—650°C, a granice stosowanego ciśnienia mniej więcej od 50 do 1000 atm, aczkolwiek w pewnych przypadkach uwodornianie prowadzi się pod ciśnieniami niższymi od 50 atm. Rzecz jednak prosta, że granice te można będzie rozszerzać w przyszłości i wynalazek niniejszy można stosować również i w odmiennych warunkach temperatury i ciśnienia.

Do wykonywania sposobu niniejszego można oczywiście posługiwać się odmiennymi urządzeniami, nie przekraczając granic wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób ciągły wytwarzania cennych produktów z oleju lub z zawiesin zawierających węgiel materiałowy w oleju, nadającym się do uwodorniania, znamieny tem, że poddawane uwodornianiu olej lub zawiesinę materiałowy węglowy w oleju przepuszcza się w sposób ciągły, z dodatkiem

wodoru lub gazu zawierającego skuteczne ilości wolnego wodoru, przez węžownicę, nagrzewaną np. spalinami, poczem wprowadza się olej tudzież gaz do komory reakcyjnej, utrzymywanej w ten sposób w temperaturze około 370—650°C pod ciśnieniem 50—1000 atm.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że wraz z mieszaniną uwodorniane-
go materiału i wodoru przepuszcza się przez węžownicę grzejną katalizator, składający się z mialko rozdrobnionego materiału sta-
łego, naprzykład mieszaniny tlenku chromu z tlenkiem molibdenu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że do komory reakcyjnej wodór wprowadza się poza tem oddzielnie.

4. Sposób według zastrz. 1—3, zna-mienny tem, że część materiału odciąga się z komory reakcyjnej bez obniżania ciśnie-nia, przepuszcza przez węžownicę grzejną w mieszaninie z wodorem i ponownie kie-ruje do komory reakcyjnej.

5. Sposób według zastrz. 1—4, zna-mienny tem, że temperaturę w strefie reak-cyjnej utrzymuje się mniej więcej w grani-cach 425—510°C przy ciśnieniu wyższem od 100 atm.

6. Sposób według zastrz. 1—5, zna-mienny tem, że stosuje się dwie komory reakcyjne, przyczem reakcja w pierwszej z nich zachodzi w fazie naogół płynnej z odciąganiem z komory tej produktów gazo-
wych i parowych, poddawanych w drugiej komorze reakcyjnej w fazie parowej od-działywaniu wodoru podgrzanego do tem-peratury wyższej od temperatury pary ole-ju, wpuszczanej do tejże komory.

7. Urządzenie do uwodorniania olejów lub innych zawierających węgiel materia-
łów, nadających się do uwodorniania we-

dług zastrz. 1—6, znamienne tem, że połą-
czona z komorą reakcyjną (1) węžownica grzejna (4) umieszczona jest w piecu (5), przyczem pompy (18, 19) służą do wpro-wadzenia mieszaniny uwodornianego mate-
riału oraz wodoru przez węžownicę grzejną do komory reakcyjnej (1).

8. Urządzenie według zastrz. 7, zna-mienne tem, że posiada przewód (17) do odciągania części zawartości komory reak-cyjnej (1) i przeprowadzania jej przez wę-
žownicę grzejną (4).

9. Urządzenie według zastrz. 7 i 8, zna-mienne tem, że posiada wysokoprężny wy-mieniacz ciepła (12), przewód (19) do od-pływu gazów i par z komory reakcyjnej (1) do wymiennicza (12), przewód (11) tudzież pompę (39) do przeprowadzania wodoru pod wysokiem ciśnieniem przez wymieniacz (12) do komory (1) i wreszcie skraplacz (20) do odzyskiwania produktu uwodornia-nia.

10. Urządzenie według zastrz. 7—9, znamienne zastosowaniem drugiej komory reakcyjnej (47), pomiędzy pierwotną komo-rą reakcyjną a wysokoprężnym wymienia-czem, z przewodem (50), do wprowadzania gazów i par z komory reakcyjnej pierwotnej do komory reakcyjnej wtórnej, i przewodem (56), który łączy komorę wtórną (47) z wysokoprężnym wymienniczem (12).

11. Urządzenie według zastrz. 10, zna-mienne tem, że posiada grzejnik (55'), przez który wodór wprowadza się do wtór-nej komory reakcyjnej (47).

Standard Oil
Development Company.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

