

4 lipca 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C109, 9/14

Nr 1644.

Kl. 23 b 5.

Standard Oil Company
(San Francisco, California, Stany Zjednoczone Ameryki).

**Sposób wytwarzania olejów, wrzących w temperaturach niskich, z olejów
lub frakcyj o punkcie wrzenia wyższym.**

Zgłoszono 15 grudnia 1921 r.

Udzielono 21 lutego 1925 r.

Wynalazek dotyczy produkcji węglowodorów o niskim punkcie wrzenia z wyżej wrzących olei lub destylatów i polega na procesie, który pozwala wytwarzać jednorodny płynny olej węglowodorowy w sposób ciągły bez osiadania w retorcie węgla, węglowodorów stałych lub ciał smolistych. Wszystkie powstające wskutek rozszczepiania węglowodory stałe i ciała smoliste pozostają w roztworze lub w zawieszeniu w rozpuszczalniku i w tym stanie mogą być usunięte z przyrządu.

Przy rozkładaniu oleju w celu wyprodukowania substancji węglowodorowych o niskim punkcie wrzenia substancje te powstają stopniowo i na razie mają konsystencję smolistą, poczem dopiero wskutek

dalszego rozkładu ciał smolistych powstają związki węglowe w stanie bardziej stężonym. O ile przy powstawaniu substancji smołowych i dalszej ich redukcji na węgiel, mamy możliwość regulowania procesu i podtrzymywania powstających frakcyj o wysokim punkcie wrzenia w roztworze, reakcję można prowadzić w sposób ciągły i bez wydzielania się węgla.

Utrzymując w aparacie taką ilość rozpuszczalnika w stosunku do przerabianego oleju, by natychmiast po rozkładzie cząstkowym rzeczono oleju na olej o punkcie wrzenia niższym, pcmieniony rozpuszczalnik utrzymywał powstałe frakcje w roztworze, można usuwać te frakcje bez osiadania ich w aparacie.

Poniżej przytaczamy szczegółowy opis jednej z najpraktyczniejszych postaci wykonania niniejszego wynalazku.

Proces polega na utrzymywaniu w aparacie stałej objętości oleju przerabianego i na ciągłym odciąganiu, w miarę ich wytwarzania, frakcyj nisko wrzących, odprowadzaniu pozostałości, zawierających węglowodory stałe lub mazie w roztworze lub zawieszeniu, i podtrzymywaniu stałego ciśnienia i temperatury.

W metodach stosowanych obecnie, rozszczepianiu olejów ziemnych towarzyszy wydzielanie się węgla, stałych węglowodórów oraz ciał smolistych. Wewnątrz aparatu grzejnego źródła.

Wydzielanie się i gromadzenie tych ciał na powierzchni ogrzewalnej retorty utrudnia przewodnictwo ciepła przez ścianki metalowe, przyprawiając nie tylko o straty ciepła, lecz i powolne niszczenie metalu, dzięki wysokiej temperaturze ścianek, co przyspiesza zużycie całego aparatu. Aparat tego rodzaju można wprawdzie od czasu do czasu wyłączać w celu oczyszczania jego powierzchni od osadów, uniemożliwia to jednak prowadzenie procesu sposobem ciągłym, pochłania wiele czasu i obniża wydajność aparatu.

Olej przerabiany znajduje się w zbiorniku, wytrzymującym określone ciśnienie i bezpośrednio ogrzewanym, bądź też wpływa z podobnego zbiornika i przechodzi przez pomocniczy aparat grzejny. W każdym z tych wypadków proces nie posiada ciągłości i odbywa się z wydzielaniem węglowodórów stałych, które co czas jakiś usuwać należy kosztem przerwy w pracy urządzenia.

W nowym przyrządzie dla uniknięcia tych kłopotliwych zabiegów, zbierające się w retorcie węglowodory stałe i mazie zabiera doprowadzany doń bez przerwy rozpuszczalnik, który utrzymuje te substancje w roztworze lub w zawieszeniu, nie pozwalając im osiadać na ściankach aparatu.

Jedną z cech nowego pomysłu stanowi ciągle usuwanie węglowodórów stałych i ciał smołowych z aparatu za pomocą wprowadzania, łącznie z olejem przerabianym, odpowiedniej nie rozkładającej się substancji, a więc np. oleju, który jest względnie stałym w temperaturze i przy ciśnieniu, przy jakim się proces odbywa, wobec czego wydzielające się podczas rozkładu przerabianego oleju stałe węglowodory i mazie pozostają w zawieszeniu lub w roztworze i nie mogą osiadać na ściankach przyrządu.

Rozpuszczalnikiem może być jakikolwiek olej węglowodorowy niewrażliwy na temperatury i ciśnienie stosowane w procesie, np. destylat tak zwany odporny na ciepło ropy kalifornijskiej, wrzącej w temperaturze względnie niskiej i zawierającej stosunkowo dużo naftenów i węglowodórów aromatycznych, albo jedna z wrzących nisko frakcyj podobnej ropy, albo jakikolwiek inny olej niewrażliwy na ciśnienie i temperatury, stosowane przy przeróbce oleju rozszczepianego.

Metoda nie jest bynajmniej związana ze stosowaniem określonego jakiegoś rozpuszczalnika, który może powstawać przy samym procesie albo pochodzić z innego źródła. Wymieniane rozpuszczalniki służą jedynie za przykłady olejów, nadających się do celów metody.

Poniżej podajemy szczegółowy opis metody w związku z rysunkiem, przedstawiającym w postaci schematycznej urządzenie, jakie służy do jej realizacji.

Rozpuszczalnik mieści się w zbiorniku 1, obsługiwanym przez pompę 2 za pomocą przewodu 3 z zaworem 4, który łączy zbiornik 1 z komorą 5, zwaną wyparnicą. Pompa odsadkowa 6 od strony ssącej połączona jest rurą 7 z wyparnicą 5, od strony tłoczącej zaś rurą 8, która prowadzi od retorty, posiadającej postać węzownicy 9, umieszczonej w piecu 10. Przewód 11 łączy węzownicę 9 z wyparnicą. Olej przerabiany mieści się w zbiorniku 12. Pompa 13 po-

łączona jest przewodem 14 ze zbiornikiem 12, przewodem zaś 15 z doprowadzającym rozpuszczalnik przewodem 3. Wyparnica 5 posiada przewód parowy 16 z deflegmatorem 17 połączonym z chłodnicą 18. Zbiornik 19 połączony jest z chłodnicą, zawór zaś 20 służy do odprowadzania skroplin do naczynia. Wyparnica posiada rurę wylotową 21, która prowadzi do chłodnicy 22. Chłodnica wypróżnia się przez zawór 23 do zbiornika 24, a rura 26 posiada lej 25. Trójnik 27 prowadzi przez wyparnicę 5 do przewodu 7 na stronie ssącej pompy 6. Przerabiany olej i rozpuszczalnik ściekają do leja 25, rurą 26 przechodzą do trójnika 27 i łącznie z odciągiem z wyparnicy 5 do przewodu ssącego 7 pompy. Trójnik łączy rurę 26 i przewód ssący 7; trzeci otwarty wylot trójnika zanurzony jest w płynie wyparnicy 5. Przestrzeń parowa nie powinna rozciągać się poniżej prowadzącego do wyparnicy 5 otworu trójnika. Przestrzeń parowa wyparnicy zajmuje mniej więcej $\frac{1}{3}$, płyn $\frac{2}{3}$ objętości wyparnicy, co zapewnia działanie ssące pompy.

Proces prowadzimy w sposób następujący.

Przed zapoczątkowaniem pracy wyparnica 5 zostaje wypełniona olejem do właściwego poziomu z pozostawieniem odpowiedniego miejsca na przestrzeń parową. Olej napływa ze zbiornika 1 przy czynnej pompie 2 przewodem 3, łącznie z rozpuszczalnikiem, stanowiącym olej praktycznie nierozszczepiający się, czyli olej niewrażliwy na stosowane przy przeróbce ciśnienia i temperatury, zależnie od właściwości oleju, z którego otrzymać mamy przez destylację frakcję niskowrzącą. Po wprowadzeniu do wyparnicy 5 rozpuszczalnika puszczamy pompę obiegową 6, która wprawia rozpuszczalnik w ruch w obwodzie, utworzonym przez wyparnicę 5, trójnik 27, rurę 7 pompy 6, rurę 8, węzownicę grzejną 9 i rurę 11 oraz wyparnicę 5.

Następnie ogrzewamy węzownicę 9, a

również masę rozpuszczalnika, poczem za pomocą pompy 13 doprowadzamy ze zbiornika 12 przez rury 14, 15 i 3 pewną ilość przerabianego oleju do wyparnicy 5, podnosząc odpowiednio ciśnienie pary, by doprowadzić temperaturę do punktu odpowiadającego rozszczepieniu.

Przerabiany olej ze zbiornika 12 ciągnie pompa 13 przewodami 14 i 15 do przewodu 3, gdzie miesza się on z rozpuszczalnikiem, dopływającym do tego przewodu ze zbiornika 1 za pośrednictwem pompy 2. W aparatach typu przedstawionego mieszanina przerabianego oleju z rozpuszczalnikiem przechodzi z przewodu 3 przez zawór 4 do przewodu parowego 16, gdzie stanowi środek czyszczący dla uchodzących z wyparnicy 5 oparów, skraplając frakcje oparów wrzące wyżej i spadając wraz z niemi do leja 25, skąd przez rury 26 przechodzi do przewodu ssącego 7 pompy 6, która włącza je do przewodu 8 i węzownicy 9, gdzie mieszanina doprowadzana zostaje do temperatury rozkładu na frakcję wrzące wyżej i niżej. Po rozpadnięciu się przerabianego oleju na owe frakcje, rozpuszczalnik rozpuszcza frakcje wrzące wyżej i zapobiega dalszemu ich rozkładowi, przyczem frakcje wrzące niżej uchodzą. Z węzownicy 9 produkty przeróbki przechodzą do wyparnicy 5. Frakcje lotniejsze wyparowują i płyną do przewodu parowego 16. Opary w przewodzie 16 po opisanem powyżej oczyszczeniu uchodzą do deflegmatora 17, który posiada taką temperaturę, że nieskroplony przy oczyszczaniu a nie rozkładający się olej, wydzielony podczas destylacji, skrapla się i opada powrotnie do leja 25. Frakcje niskowrzące opuszczają deflegmator 17 i przechodzą do chłodnicy 18, skraplają się i ściekają do odbieralnika 19.

Zawieszone w rozpuszczalniku węglowodory i smoły opuszczają wyparnicę przez zawór 21, chłodnicę 22 i zawór 23 i przechodzą do odbieralnika 24 w takim tempie, by nasycanie rozpuszczalnika węglo-

wodorami ciężkimi i smołami nie przekraczało granicy stężenia, ponad którą rozpuszczalnik traciłby zdolność rozpuszczania tych substancji wysoko wrzących, przesycając się natomiast węglowodorami ciężkimi. Przy przesyceciu rozpuszczalnika następuje wydzielanie się węglowodorów stałych i dalszy ich rozkład na węgiel. Stopień stężenia (rozpuszczalnika i wytworzonych z przerabianego oleju wyżej wrzących frakcji), dopuszczalny bez obawy wydzielania się ciał stałych i smolistych, zależy od własności stosowanych olei. Tak np. zawartość węgla w pozostałości nie powinna dziesięciokrotnie przenosić zawartości tego ciała w oleju świeżym. Są to jednak dane przybliżone i zmienne w zależności od natury stosowanych olejów.

Przy rozkładzie pewnych olejów naftowych powstaje dostateczna ilość nierozkładającego się oleju typu nienasyconego, który służyć może do utrzymania w roztworze lub w zawieszeniu węglowodorów stałych i mazi, zapobiegając wydzielaniu się tych ciał na metalowych ściankach retorty. W takim razie dodawanie rozpuszczalnika z zewnątrz staje się zbędnym. Dodawanie przeto rozpuszczalnika z zewnątrz nie stanowi bynajmniej cechy znamiennej wynalazku.

Pewna ilość rozpuszczalnika uchodzi łącznie z węglowodorami stałymi i smołami. Ta utracona część rozpuszczalnika powinna być uzupełniona.

W charakterze przykładu można przytoczyć stosunek następujący: w pewnych warunkach stosujemy na jedną część objętościową przerabianego oleju 3 do 5 części rozpuszczalnika. Ciśnienie bezwzględne może wynosić 7,4 — 8,4 atm temperatura zaś 745 — 800° F. Wszelako proporcja powyższa, ciśnienie i temperatura zmieniają się w zależności od właściwości przerabianych olejów.

W przykładzie poprzednim opisano początek procesu i doprowadzenie rozpu-

szczalnika do aparatu oraz wprowadzenie przerabianego oleju i wytworzenie odpowiedniego ciśnienia i temperatury. W praktyce można również sporządzić mieszaninę rozpuszczalnika i przerabianego oleju i wprowadzać ją nie tylko na początku destylacji, ale podczas całego przebiegu procesu (sposobem ciągłym).

Rozpuszczalnikiem może być dowolny olej niskowrzący, byle tylko był niewrażliwy na stosowane temperatury i ciśnienia.

Zasilając bez przerwy aparat taką ilością rozpuszczalnika, by objętość zawartego w nim oleju była stała, i, podtrzymując rozkład przy wskazanym ciśnieniu i temperaturze, można wytwarzać jednorodną frakcję przy ciągłej pracy aparatu.

Chociaż powyżej mówiono o rozpuszczalniku i o oleju przerabianym, jako o dwóch różnych materiałach, rzecz jednak oczywista, że nie stanowi to cechy znamiennej wynalazku, również bowiem dobrze przerabiać można jakikolwiek olej pojedynczy, złożony z frakcji, z których jedne rozszczepiają się w pewnej temperaturze i ciśnieniu, drugie zaś nie rozkładają się w tych warunkach i działają w charakterze rozpuszczalnika.

Metoda nie zależy również od stosowania jakiegoś określonego oleju w charakterze rozpuszczalnika. Destylat ropy kalifornijskiej, o którym wyżej była mowa, służył za przykład jedynie oleju nierozkładającego się w pewnych temperaturach i przy pewnych ciśnieniach.

Przedstawiony na rysunku przyrząd również nie ogranicza zastosowań wynalazku i może być dowolnie zmieniany.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania frakcji niskowrzących z olejów ropowych wrzących wyżej, znamieny 1-o obiegiem ciągłym w obwodzie zamkniętym, mieszaniny oleju przerabianego z rozpuszczalnikiem o niższym

punkcie wrzenia, nierozpuszczającego się przy temperaturze i ciśnieniu, potrzebnym do rozkładu oleju przerabianego; 2-o podtrzymywaniem w obwodzie odpowiedniego ciśnienia i temperatury; 3-o odprowadzaniem oparów frakcji przerabianego oleju wrzących niżej, wobec czego frakcje wyżej wrzące zostają w roztworze i mogą być w odpowiedniej chwili wraz z rozpuszczalnikiem usunięte z obiegu celem zabobiegania osiadaniu substancji węglowych w aparacie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny ponadto tem, że nasycony rozpuszczalnik jest stale usuwany z obiegu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że w obwodzie zamkniętym i pod

ciśnieniem oraz w temperaturach mniej wię-cej jednakowych, odpowiadających warun-kom rozkładu wyżej wrzących frakcji krą-żącego w obwodzie oleju, niewystarczają-cych jednak do rozszczepienia frakcji jego wrzących wyżej, frakcje te stanowią roz-puszczalnik produktów rozkładu frakcji wrzących wyżej w celu zabezpieczenia ich od dalszej redukcji na węgiel, przyczem o-pary frakcji wrzących niżej zostają od-prowadzane przy zachowaniu niezmienniej objętości oleju w aparacie i odprowadzeniu rozpuszczalnika, przesyconego rozpuszczo-nemi w nim ciałami.

Standard Oil Company.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.



