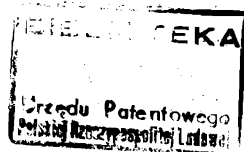


Warszawa, 10 listopada 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23820.

Kl. 23 b, 1/01.

Pape & Co. Gesellschaft mit beschränkter Haftung
(Rahlstedt, Niemcy).

**Sposób wytwarzania ciekłych węglowodorów ze smoły, żywicy kwaśnej
i tym podobnych materiałów.**

Patent dodatkowy do patentu Nr 20399.

Zgłoszono 13 lutego 1933 r.

Udzielono 7 września 1936 r.

Pierwszeństwo: 16 lutego 1932 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 16 sierpnia 1949 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania węglowodorów ciekłych ze smoły, żywicy kwaśnej i podobnych materiałów. Sposób ten różni się zasadniczo zarówno od sposobów koksowania, służących do otrzymywania koksu w postaci zwartej, jako też od sposobów krakowania, w których szczególnie nacisk kładzie się na uniknięcie powstawania większych ilości pozostałości koksowych.

Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do użytkowywania bezwarto-

ściowych i nader uciążliwych smół kwaśnych lub żywic kwaśnych wszelkiego rodzaju, stanowiących odpadki, powstające podczas rafinowania produktów ropy naftowej. Dzięki wynalazkowi udało się uzyskać z tych materiałów lekkie węglowodory ciekłe.

Węglowodory, otrzymywane sposobem według wynalazku, stanowią ciekłe paliwa do silników, w rodzaju benzyny o dobrej jakości, nie powodujące stukania.

Znany jest sposób użytkowywania ży-

wicy kwaśnej, w którym organiczne związki siarkowe rozkłada się w obecności powietrza pod działaniem ciepła w podwyższonej temperaturze, przyczem cała zawartość siarki zamienia się na dwutlenek lub trójtlenek siarki. Głównym celem tego sposobu jest dalsza przeróbka powstającej mieszaniny gazów na kwas siarkowy. Substancja organiczna po większej części zostaje zamieniona w koks, a tylko bardzo małe jej ilości można wydobyć w postaci ciekłych węglowodorów. Wartość paliwa, powstającego w tych warunkach, jest nieznaczólna. Znany jest również sposób obróbki żywic kwaśnych, w którym żywice te ogrzewa się stopniowo i ostrożnie tak, aby uniknąć powstawania piany.

Patent Nr 20 399 podaje już sposób wytwarzania ciekłych węglowodorów z żywic kwaśnych, zgazowywanych bez dostępu powietrza w temperaturze od 700 do 800°C w retorcie; powstałe pary węglowodorowe oczyszczano sposobami znanymi i skraplano. Okazało się, że sposób ten nadaje się bardzo dobrze nie tylko do obróbki żywic kwaśnych, lecz również do obróbki smoły i innych materiałów podobnych, stanowiących odpadki, powstające np. podczas przerabiania olejów lub węgla. W ten sposób otrzymuje się wysokowartościowe paliwo do silników, którego właściwości fizyczne i chemiczne są zbliżone do właściwości dobrej benzyny krakowej.

Sposób według wynalazku polega na stosowaniu niezwykle szybkiego ogrzewania materiału wyjściowego w komorze zgazowywania, której silnie ogrzane ścianki oddziałują na materiał wyjściowy przez promieniowanie ciepła. W celu powiększenia powierzchni, promieniującej ciepło, i zmniejszenia grubości ogrzewanych warstw, stosuje się w przestrzeni zgazowywania dodatkowe obmurowania, ogrzewane również do wysokiej temperatury.

Szybkie ogrzewanie materiału wymaga stosowania w przestrzeni zgazowywania

małej ilości tego materiału oraz krótkiego okresu czasu pozostawiania tego materiału w przestrzeni reakcyjnej. Okazało się, że przy odpowiednim doborze warunków pracy każdy materiał można w bardzo krótkim czasie zgazować tak, iż powstają tylko stałe i suche pozostałości.

Korzystnym okazało się wprowadzenie do komory zgazowania materiału w stanie dobrze rozdrobnionym; rozdrabnianie może być uskuteczniane przez rozpylanie materiału ciekłego lub materiału przedtem rozpuszczonego zapomocą dysz lub innych znanych narzędzi pomocniczych.

W sposobie według wynalazku wielkość kropli, intensywność promieniowania i czas pozostawiania materiału w przestrzeni reakcyjnej należy dobierać w ten sposób, aby ziarenka pozostałości opuszczały przestrzeń zgazowywania w stanie dostatecznie odgazowanym. Czas pozostawiania materiału w przestrzeni zgazowywania oraz przelot kropli przez tę przestrzeń można regulować również wprowadzaniem gazów, nieoddziałujących szkodliwie na zgazowywany materiał.

Znamienną cechą wynalazku jest również to, że krople wtryskiwane, znajdujące się pośrodku retorty, najbardziej oddalone od ścian promieniujących, zostają dostatecznie silnie ogrzane. Wymiar kropli powinien być tak duży, aby promieniowane ciepło nie zostało pochłonięte przed osiągnięciem przez krople środka retorty; z drugiej zaś strony sprawność sposobu wymaga, aby dopuszczalna wielkość kropli oraz dopuszczalna przeciętna wydajność przestrzeni zgazowywania były jak najlepiej wykorzystane.

Przykład. Jako retorta do zgazowywania służy stojąca rura żelazna o 40 centymetrowej średnicy wewnętrznej i 3 metrowej wysokości. Do retorty, rozgrzanej do 750°C, wdmuchuje się od góry zapomocą dyszy rozpylającej roztopioną smołę z ropy naftowej (Petrolpech) w przeciętnej

ilości 60 kg na godzinę. Wielkość kropli wynosi 0,1 mm, a czas pozostawiania materiału w przestrzeni zgazowywania — 1 sek. W retorcie panuje ciśnienie atmosferyczne. Do regulowania rozpylania i poruszania materiału w przestrzeni zgazowywania służą gazy wylotowe, powstające podczas rozkładu materiału i niedające się skroplić.

Według odmiany sposobu przeróbkę materiału dzieli się na 2 okresy, w pierwszym odbywa się zgazowywanie, w drugim — krakowanie produktów gazowych bez uprzedniego ich skraplania, przyczem temperaturę, czas trwania przelotu i kształt komory do krakowania można obierać niezależnie od warunków zgazowywania. Ponieważ warunki zgazowywania i krakowania różnią się od siebie, przeto rozdzielanie obróbki cieplnej na dwa okresy umożliwia otrzymywanie lepszych wyników. Zależnie od potrzeby, przestrzeń zgazowywania i przestrzeń krakowania mogą być umieszczone w dwóch osobnych piecach lub w jednym piecu.

Korzystne jest również oddzielanie ziarn, powstających w przestrzeni zgazowywania, przed wlotem materiału do przestrzeni krakowania; do tego celu służą znane urządzenia. Najlepiej jest doprowadzać do oczyszczania ziarenka w stanie suchym, a oczyszczacz utrzymywać w stanie gorącym tak, aby pary smoły nie mogły się na nim skroplić. Przy małej zawartości popiołu zatrzymany skoksowany produkt jest cennym produktem ubocznym.

Przeróbkę smoły można przeprowadzać, stosując ciśnienie normalne lub wyższe. Produkty uboczne kieruje się zpowrotem do retorty albo zużywa się je w inny sposób. Ten sposób krakowania dotyczy zwłaszcza olejów ciężkich i destylatów smolnych lub dziegiowych. W przypadku użycia materiałów wyjściowych, których ogrzewanie nie zamienia ich w ciecz bez ujemnego wpływu na te materiały, domie-

szka olejów może przyczynić się do ułatwienia rozpylania.

W celu uniknięcia tworzenia się związków siarki, zwłaszcza kwasu siarkawego, w czasie przeróbki żywicy kwaśnej lub smoły kwaśnej w rozpalonej do czerwoności retorcie, żywicę tę przed zgazowywaniem miesza się z nadmiarem domieszek zasadowych w obecności wody, a mieszaninę tę ogrzewa się do wrzenia dopóty, aż zostanie ukończone wydzielanie się dwutlenku węglowego. Dzięki temu zyskuje się całkowite zobojętnienie materiału; powstałe gazy odprowadza się jednolitym strumieniem bez szkodliwego tworzenia się piany. Podczas zobojętniania tworzy się emulsja z wody i żywicy; mimo to jednak udaje się oddzielić mechanicznie z zobojętnionej mieszaniny nadmiar wody tak, że zobojętnioną już żywicę doprowadza się w celu dalszej obróbki do rozpalonej retorty prawie bez zawartości wody. Do zobojętniania używa się np. gaszonego wapna, kredy, dolomitu, magnezu lub węgla sodowego.

Przykład. 10 kg kredy miesza się z 20 l gorącej wody i dodaje powoli, ciągle mieszając, 20 kg żywicy kwaśnej, otrzymanej podczas rafinowania oleju smarowego. Po ustaniu burzliwego tworzenia się gazu miesza się w dalszym ciągu na ciepło dopóty, aż ustanie wydzielanie się gazów. Po ostygnięciu produktu nadmiar wody dekantuje się, a zobojętnioną żywicę kwaśną uwalnia się od reszty wody przez wytłaczanie.

Dobrem okazuje się niekiedy mieszanie zobojętnionej żywicy kwaśnej z innymi materiałami, dającymi się krakować, a to przed wprowadzeniem jej do retorty; osiąga się bowiem wtedy lepsze wyzyskanie wysokowartościowych węglowodorów, niż podczas obróbki bez dodatku olejów. Ponadto, wskutek dokładnego zmieszania zobojętnionej żywicy kwaśnej z dostateczną ilością olejów, otrzymuje się ciekłą i ruch-

liwą emulsję, dającą się pompować rurami i rozpraszać dyszami. Jako dodatków do smoły używa się dowolnych olejów ciężkich, zwłaszcza zaś olejów ciężkich, otrzymywanych podczas obróbki żywicy kwaśnej w retortach.

Przykład. Zobojętnioną żywicę kwaśną miesza się na ciepło z olejem ciężkim; stosunek mieszaniny wynosi 120 kg oleju na 100 kg surowej żywicy kwaśnej, zawartej w produkcie zobojętnionym. Powstaje przytem emulsja, która w temperaturze 90°C jest niezmienna i pozostaje ciekła.

Przy przeróbce tym sposobem siarka w smole kwaśnej zostaje unieszkodliwiona, bo wiąże się z pozostałościami w retorcie; wyjątek stanowi mała ilość siarkowodoru, absorbowana po skropleniu ciekłych paliw zapomocą znanych oczyszczaczy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania ciekłych węglowodorów ze smoły, żywicy kwaśnej i tym podobnych materiałów, w którym materiał wyjściowy bez dostępu powietrza ogrzewa się i zgazowuje w retorcie, ogrzanej do czerwoności, znamieny tem, że materiał wyjściowy, wtryskiwany do komory zgazowywania zapomocą dysz, poddaje się ogrzewaniu przeważnie przez promieniowanie ciepła silnie ogrzanych ścianek retorty.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, przy którym przerabiane węglowodory zostają poddane rozszczepieniu, znamienna tem, że proces jest prowadzony w dwóch okresach, przyczem w pierwszym okresie materiał wyjściowy poddaje się zgazowywaniu, w drugim zaś otrzymane pary kieruje się do drugiego pieca, w którym odbywa się ich krakowanie.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że średnicę retorty i wielkość

kropli tak się dobiera, by w komorze zgazowywania osiągnąć równomierną przeróbkę całego materiału.

4. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że przed krakowaniem z gorącego strumienia gazu oddziela się ziarnka pozostałości.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że ciężkich olejów, odpadających podczas przeróbki, dodaje się do materiału wyjściowego.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że czas przelotu kropeł materiału przerabianego lub powstających par przez przestrzeń zgazowywania reguluje się przez wprowadzanie nieszkodliwych gazów lub par.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że gazy, odpadające podczas przeróbki produktów zgazowania, a niedające się skroplić na ciekłe materiały pędne, są zużytkowywane do rozpylania materiału wyjściowego lub powtórnie wcielane do procesu w innym miejscu.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że żywicę kwaśną miesza się z nadmiarem związków zasadowych w obecności wody, np. z gaszonem wapnem lub węglanem wapnia, przyczem mieszaninę tę podgrzewa się do temperatury wrzenia wody i po zobojętnieniu kwasów oddziela się oczyszczoną żywicę od nadmiaru wody drogą mechaniczną.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tem, że żywicę kwaśną, po jej zobojętnieniu, a przed wprowadzeniem do retorty, miesza się z taką ilością oleju, aby przez upłynnienie żywicy ułatwione było wtryskiwanie tej mieszaniny do retorty.

Pape & Co. Gesellschaft
mit beschränkter Haftung.
Zastępca: Dr. techn. A Bolland,
rzecznik patentowy.