

Warszawa, 20 lipca 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C 106 55/072

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21635.

Kl. 26 a, 4.

Universal Oil Products Co.
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób pirogenetycznego rozkładu i koksowania mieszanin drobno rozdzielonego stałego materiału węglatego i olejów węglowodorowych oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.

Zgłoszono 22 września 1933 r.

Udzielono 12 czerwca 1935 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu pirogenetycznego rozkładu i koksowania mieszanin oleju węglowodorowego i stałego lub półstałego materiału węglatego, takiego jak węgiel, torf, węgiel brunatny, łupek bitumiczny i podobne materiały, w celu wytwarzania koksu o małej zawartości składników lotnych, gazu, lekkich destylatów, przeznaczonych np. na paliwo do silników, oraz pośrednich produktów ciekłych, które mogą być poddawane dalszemu rozkładowi w tem samem lub oddzielnem urządzeniu albo mogą być zbierane jako końcowy produkt przeróbki materiałów wyjściowych. Najodpowiedniejszą mieszaniną do przeróbki jest węgiel z olejem.

Według wynalazku niniejszego stosuje się pirogenetyczny rozkład i koksowanie mieszanin drobno rozdzielonego stałego materiału węglatego i oleju węglowodorowego, przy czem stosuje się najpierw temperatury, w których koksowanie przeważnie nie zachodzi, poczem ogrzany materiał wprowadza się do strefy koksowania, w której pary oddzielają się od nielotnej pozostałości, a pozostałość zostaje skoksowana we względnie cienkiej warstwie na powierzchni, ogrzanej do odpowiednio wysokiej temperatury. Wydzielone składniki lotne poddaje się następnie frakcjonowanemu skraplaniu i oddzieleniu od gazów.

Sposób według wynalazku niniejszego

najlepiej jest wykonywać tak, aby koksowanie odbywało się w większej liczbie pracujących na zmianę pieców koksowniczych. Mieszanina surowców, złożona z oleju i stałego materiału węglistego, zostaje najpierw ogrzana w węźownicy, najlepiej do temperatury łagodnego krakowania oleju, lecz niedostatecznej do spowodowania zbytniego osadzania się koksu; następnie tak ogrzaną mieszaninę wprowadza się na silnie ogrzany podkład, wykonany najlepiej z odpowiedniego przewodzącego ciepło i nietopliwego materiału, takiego jak węglík krzemu (karborund), stopiony tlenek glinu, krzemian glinu, odpowiednio ogniotrwała glina (szamoty) lub cegła. Na powierzchni tej pozwala się osiadać powstającemu koksowi we względnie cienkiej warstwie o pożądanej grubości, którą można następnie usunąć za pomocą hydraulicznego stępora lub w jakikolwiek inny odpowiedni, dobrze znany sposób. Konstrukcja tego typu pieców koksowniczych pozwala na stosowanie wyższych temperatur, aniżeli to zazwyczaj jest dopuszczalne w metalowych komorach koksowania, bez konieczności stosowania ścian, wykonanych z kosztownych stopów metalowych. Przy zewnętrznym ogrzewaniu takich komór trudno jest otrzymać jednolity produkt koksowy, z powodu nikłego przewodnictwa cieplnego koksu. W piecach takich, jak powyżej opisano, ciepło doprowadza się bezpośrednio do dolnej powierzchni podkładu, wykonanej z ogniotrwałego materiału o dużym przewodnictwie cieplnym, i przenosi się bezpośrednio przez ten podkład do substancji, przeznaczonych do koksowania, przy czym wytwarzający się koks zbiera się na tym podkładzie. Tego typu strefy koksowania, mogące pracować przy ciśnieniu zmniejszonym, ciśnieniu atmosferycznym i ciśnieniu lekko zwiększonym, dają się łatwo oczyszczać z koksu przy zastosowaniu hydraulicznych stęporów w sposób, podobny do używanego przy zwykłych retortach koksowniczych, wskutek czego czas trwania procesu

nie jest ograniczony pojemnością retort koksowniczych.

Pewny szczególny sposób wykonywania wynalazku niniejszego obejmuje poddanie surowej mieszaniny oleju węglowodorowego i drobno rozdzielonego materiału węglistego częściowemu rozkładowi w węźownicy, ogrzanej do temperatury, w której koksowanie jeszcze nie zachodzi, następnie wprowadzenie tak ogrzanego materiału do większej liczby pieców koksowniczych, pracujących na zmianę, w których pozostałości z węźownicy są przerabiane na koks, przy czym koks zostaje całkowicie odgazowany na wysoko ogrzanym ogniotrwałym podkładzie; odprowadzenie powstałych par z pieców koksowniczych; oddzielenie od tych par wysoko wrzących, ciężkich składników, oraz poddanie pozostałych par dalszemu frakcjonowaniu, przy czym frakcje, wrzące wyżej od lekkich destylatów końcowych, a niżej od składników ciężkich, tworzących koks, zostają skroplone jako frakcje średnie; wreszcie skroplenie odfrakcjonowanych par o pożądanej górnej granicy wrzenia oraz zebranie i oddzielenie powstającego destylatu i gazu. Składniki ciężkie, tworzące koks, wydzielone z par, wytworzonych w piecach koksowniczych, można, gdy to jest pożądane, wyprowadzić z obiegu, w celu przechowywania lub dalszej ich przeróbki w inny dowolny sposób, lecz najlepiej jest skierować je zpowrotem do dalszej przeróbki w tem samem urządzeniu i doprowadzić je bezpośrednio do pieców koksowniczych lub domieszać do surowej mieszaniny. Średnie frakcje kondensatu, zebrane osobno z par, pochodzących z pieców koksowniczych, można również wyprowadzić z obiegu i przechowywać. Najlepiej jest skierować je zpowrotem do węźownicy, w celu dalszej przeróbki. Te średnie, czyli względnie lekkie frakcje są zazwyczaj idealne jako dobrze krakujący się surowiec i jako taki mogą być użyte w tej samej lub innej przeróbce.

Odmianę wykonania powyżej opisanego

sposobu stanowi doprowadzenie frakcji średnich kondensatu lub, na życzenie, całego kondensatu, zebranego z par, pochodzących z pieców koksowniczych, do węzownicy, w celu ponownego ich rozkładu oraz wprowadzenie otrzymanych gorących przetworów do pieców koksowniczych, w którym to przypadku najlepiej jest doprowadzać całą mieszaninę surową, złożoną z oleju węglowodorowego oraz drobno rozdzielonego stałego lub półstałego materiału węglistego, albo część tej mieszaniny skierować bezpośrednio do pieców koksowniczych bez przeprowadzania jej przez węzownicę. Ten ostatnio wymieniony sposób pozwala na szybszy rozkład materiału w węzownicy zwłaszcza wtedy, gdy tylko średnie frakcje doprowadza się do niej, przyczem otrzymuje się zwiększone ilości paliwa silnikowego, posiadającego w wysokim stopniu właściwość zapobiegania stukaniu w silniku.

Na rysunku przedstawiono układ aparatów, służących do wykonywania sposobu według wynalazku niniejszego. Ropa, pozostałości ropne, olej opałowy, smołę węglową, pak lub inny ciężki olej węglowodorowy doprowadza się przewodem 1 z zaworem 2 do pompy 3, zapomocą której dostarcza się go przez przewód 4 i zawór 5 do mieszalnika 6, w którym zostaje on dodany do innych składników surowca i ściśle z nimi wymieszany. Węgiel lub inny odpowiedni stały lub półstały materiał węglisty wprowadza się do mieszalnika, najlepiej w postaci drobno rozdzielonej oraz w odpowiednim stosunku ilościowym do oleju surowego, przez lej załadowniczy 7 lub przez inne odpowiednie urządzenie. Mieszalnik 6 jest zaopatrzony w mieszało 8 jakiegokolwiek odpowiedniej budowy, zapomocą którego materiał węglisty zostaje dobrze rozdzielony w całej masie oleju. Oleje, wytworzone podczas samego procesu, mogą być dodawane do materiałów w mieszalniku. Zmieszane ze sobą materiały surowe zostają odprowadzone z mieszalnika przez przewód 9 i zawór 10 do pompy 11,

która tłoczy je przez przewód 12 i zawór 13 do węzownicy 14. Jeżeli surowiec jest ciężki i lepki, może się okazać konieczne ogrzewanie płynnego surowca oraz mieszaniny surowców lub tylko mieszaniny surowców; w tym celu przewody lub mieszalnik otacza się płaszczem parowym lub ogrzewa w jakimkolwiek inny odpowiedni znany sposób. Ciepło, konieczne do tego celu, można uzyskać z samego procesu, stosując wymienniki ciepła, lub w inny sposób.

Węzownica 14 jest umieszczona w piecu 15 jakiegokolwiek odpowiedniej budowy, w celu ogrzania materiału surowego do pożądanej temperatury, najlepiej pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego. Gdy przeprowadza się przez węzownicę oleje ciężkie lub stały albo półstały materiał węglisty, to wielkość węzownicy, szybkość przepływu materiałów przez nią i stopień jej ogrzewania obiera się najlepiej tak, aby żądana temperatura w węzownicy została osiągnięta w takim czasie, iż nie zostanie spowodowane szkodliwe tworzenie się koksu i osadzanie się go w węzownicy; najlepiej jest stosować w tym celu silne ogrzewanie węzownicy w piecu oraz utrzymywanie w niej dużej szybkości przepływu oleju. Ogrzane materiały przechodzą z węzownicy 14 przez przewód 16, zawór 17 i przewody 18, 21, 21', i 21'', regulowane odpowiednimi zaworami 22, 22' i 22'', do pieca koksowniczego 20.

Piec koksowniczy 20 składa się (najlepiej) z większej liczby komór koksowniczych 23, 23' i 23'', które mogą pracować na zmianę, w celu umożliwienia ich oczyszczania oraz w celu uczynienia procesu ciągłym. Rozumie się, że można zastosować dowolną liczbę podobnych komór koksowniczych. Każda z tych komór koksowniczych posiada pomost 24, zbudowany (najlepiej) z odpowiedniego ogniotrwałego materiału o wysokim przewodnictwie cieplnym (np. węgliku krzemu, stopionego tlenku glinu, krzemianu glinu lub podobnych materiałów), ogrzewanego od dołu do wysokiej temperatu-

ry przez spalanie jakiegokolwiek środka opałowego w komorach paleniskowych 25. Ogrzane produkty wprowadza się z węzownicy 14 na górną powierzchnię wysoko ogrzanego pomostu lub podkładu jednej komory lub większej ich liczby, w których olej zostaje skoksowany, przyczem koks osiada na powierzchni pomostu względnie cienką warstwą o grubości mniej więcej 6 cali (150 mm), poczem pomost grzewa się jeszcze przez pewien czas, w celu odgazowania koksu do pożądanego stopnia, przyczem, podczas tego okresu odgazowywania koksu, olej kieruje się do innej komory koksowniczej, poczem wreszcie usuwa się warstwę odgazowanego koksu zapomocą stępora hydraulicznego lub w jakikolwiek inny odpowiedni sposób. Pary, wytworzone w komorach koksowniczych, są odprowadzane przewodami 26, 26' i 26'', zaopatrzonemi w zawory 27 względnie 27' i 27'', i przechodzą przewodem 28 do kolumny frakcyjnej 29. W dolnej części kolumny ciężkie składniki par, które tworzą obficie koks, gdy się je poddaje ponownej przeróbce, smoła i podobne substancje zostają oddzielone od niżej wrzących składników tych par. Te niżej wrzące składniki frakcjonuje się dalej, w celu oddzielenia frakcji średnich, wrzących wyżej, aniżeli lekki destylat końcowy, a niżej od opisanych składników ciężkich.

Odfrakcjonowane pary lekkiego destylatu końcowego odprowadza się razem z gazami, wytworzonemi przy pirogenetycznym rozkładzie i koksowaniu, z górnej części kolumny frakcyjnej 29 przez przewód 30 i zawór 31 do skraplacza 32, w którym się je chłodzi i skrapla. Powstały destylat i gazy odpadkowe przechodzą przez przewód 33 i zawór 34 do odbieralnika 35, w którym się one zbierają i rozdzielają. Gaz można usuwać z odbieralnika przez przewód 36 i zawór 37. Destylat można odprowadzać z odbieralnika przez przewód 38 i zawór 39 i magazynować lub przerabiać dalej. W razie potrzeby, część destylatu, zebranego w od-

bieralniku 35, można w znany sposób skierować zpowrotem do górnej części kolumny frakcyjnej 29, w celu wzmożonego chłodzenia par, tworzenia flegmy i utrzymania pożądaney temperatury par u wylotu kolumny frakcyjnej. W ten sposób można regulować górną granicę wrzenia lekkiego destylatu końcowego.

Przy wykonywaniu sposobu niniejszego stosuje się w komorach koksowniczych najlepiej ciśnienia niższe od atmosferycznego lub próżnię. Ażeby uniknąć przytem przechodzenia gorących par z pieca koksowniczego przez pompę próżniową lub sprężarkę, utrzymuje się zmniejszone ciśnienie również i w dalszych częściach aparatury, to jest w kolumnie frakcyjnej, skraplaczu i odbieralniku. W tym celu przewidziano, jak to uwidoczniono na rysunku, pompę lub sprężarkę 40, która ssie gazy z odbieralnika 35 przez przewód 41 i zawór 42 i odprowadza je przez przewód 43 i zawór 44 do gazometru lub gdziekolwiek, według życzenia.

Wysoko wrzące, łatwo koksujące się składniki: oleje, smoły i podobne substancje, oddzielone z par, pochodzących z pieca koksowniczego, w kolumnie frakcyjnej 29, która służy równocześnie jako oddzielacz smoły, usuwa się z dolnej części tej kolumny przez przewód 45 i zawór 46 do pompy 47. Pompa ta tłoczy te oleje przewodem 48 i odprowadza je z aparatury w całości lub w części przez przewód 49 i zawór 50 do magazynowania lub do dalszej innej, nieopisywanej tutaj przeróbki. Najlepiej jednak jest odprowadzić pewną część lub całość tych materiałów przewodami 48 i 51 do dalszej przeróbki, a mianowicie: przez przewód 52 i zawór 53, przewód 18 i przewody 21, 21' i 21'' oraz odnośne zawory 22, 22' i 22'' do komór koksowniczych, albo przez przewód 54, zawór 55 i przewód 12 bezpośrednio do węzownicy 14, albo wreszcie przez zawór 56 w przewodzie 51 oraz przez przewód 70 do mieszalnika 6.

Frakcje pośrednie, uzyskane przy frak-

cjonowania tych białych par, pochodzących z pieców koksowniczych, odprowadza się z kolumny frakcyjnej 29, jako jeden strumień boczny lub cięższych licząc np. przez przewód 57 i zawór 58 do kolumny pomocniczej 59, w której poddaje się je ponownemu wzmianowi zapotrzebowaniu wodnej, doprowadzanej przez przewód 60 i zawór 61, lub w inny odpowiedni sposób, do celu odparowania cięższych składników lekkiego destylatu koksowego oraz w celu mieszania frakcji średnich z olejami wszelkich porwanych przez nie gazów. Pary, wywołane przez ponowne wzmianę frakcji średnich, wradają do kolumny frakcyjnej 29 przez przewód 62 i zawór 63. Frakcje średnie, pozostałe po procesie powrotnego gotowania, przechodzą z kolumny pomocniczej 59 przez przewód 64 i zawór 65 do pompy 66. Oczywiście, poddawanie frakcji średnich ponownemu wzmianowi jest słofne w najmniejszym stopniu i może być, dla zyczenia, opuszczone. Pompa 66 tłoczy frakcje średnie albo przez przewód 67 i zawór 68, bezpośrednio do mieszalnika, lub jakiegokolwiek innej przeróbki, albo do dalszej przemiany ich w węzownicy 74. W tym przypadku frakcje średnie przechodzą przez przewody 67 i 70 albo przez przewód 71, zawór 72 i przewód 73 bezpośrednio do węzownicy 74, albo też przez zawór 73 w przewodzie 70 do mieszalnika 6, w którym mieszają się z innymi składnikami złożonego surowca, doprowadzanego do węzownicy 74. Frakcje średnie z kolumny frakcyjnej 29 mogą być, w pewnych okolicznościach, opisywanego sposobu pracy jedynym strumieniem, doprowadzanym do węzownicy 74. W tym przypadku mieszaninę surowców z mieszalnika 6, odprowadzającą ewentualnie także węglowodory, może być, w razie potrzeby, kierowana do węzownicy 74, przez przewód 75 i zawór 76, albo też przez zawór 73 w przewodzie 70 do mieszalnika 6, w którym mieszają się z innymi składnikami, wytwarzanymi w węzownicy 74, oraz z niektórymi

mieszaninami, zestawie następująco: doprowadzając do pieca koksowniczego. Można też, oczywiście, frakcje średnie, ogrzane w węzownicy 74, mieszaninę surowców z mieszalnika 6, wprowadzać osobno do pieca koksowniczego. Jeżeli do węzownicy 74 doprowadzamy mieszaninę surowców, to najlepiej jest stosować w niej temperaturę rozkładu od 454° do 482°C oraz ciśnienie, znaczące, wyższe od atmosferycznego, wynoszące np. od 6,5 do 135 atm lub około tego ciśnienia, temperaturę 55° ciśnienie atmosferyczne, wylotu węzownicy. W komorach koksowniczych stosuje się ciśnienie, znaczące niższe od atmosferycznego, i np. znane, jednak stosować również ciśnienie atmosferyczne, lub wyższe. To samo ciśnienie, stosowane w piecach koksowniczych, należy zastosować do stosowania w dalszych częściach aparatury, służących do frakcjonowania, skraplania, odlekania, skraplania. Jeżeli do węzownicy 74 doprowadzamy mieszaninę surowców, wraz ze skraplaczem z kolumny frakcyjnej, to można stosować temperaturę rozkładu wyższą, niż w przypadku doprowadzania samej mieszaniny surowców, wynoszącą np. od 465° do 500°C. Jeżeli do węzownicy 74 doprowadza się same tylko frakcje średnie z kolumny frakcyjnej, to temperaturę w węzownicy należy obniżyć, aby wylotu węzownicy temperatura wynosiła np. 452° do 500°C, lub około tego, a ciśnienie najlepiej od 1,5 do 55 atm lub więcej. Temperatura w piecach koksowniczych może wynosić np. od 482° do 600°C lub więcej. W razie potrzeby, która się zebrała na podkładzie, można odgazywać dalej w temperaturze 670°C lub wyższej, w tym samym piecu koksowniczym, przy czym strumień mieszaniny materiału z węzownicy należy skierować do innej komory koksowniczej, w której w odpowiedniej temperaturze. Jako przykład wykonania sposobu podług wynalazku, niniejszego, może posłużyć przeróbka surowca, złożonego z mieszaniny równych części wagowych sprasowanego węgla długopłomienego o dużej zawartości

części lotnych oraz smoły węglowej. Do węzownicy 14 doprowadzano tę mieszaninę oraz ciężkie oleje, tworzące obficie koks i frakcje średnie, z kolumny frakcyjnej i oddzielacza smoły. Tę mieszaninę poddawano w węzownicy 14, ogrzanej do takiej temperatury, iż u wylotu węzownicy temperatura wynosiła w przybliżeniu 482°C, a ciśnienie około 13,5 atm, poczem mieszaninę doprowadzano do pieców koksowniczych, pracujących pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego i w temperaturze bliskiej 622°C. Wytworzony koks odgazowywano dalej w temperaturze bliskiej 816°C. Uzyskano, jako destylat z kolumny frakcyjnej, paliwo do silników o górnej granicy wrzenia około 204°C. Na 907,2 kg surowego materiału przerabianego otrzymano około 545 kg koksu o małej zawartości części lotnych, w przybliżeniu 208 l paliwa do silników o dużej właściwości zapobiegania stukaniu w silnikach i około 20% wagowych gazu, nadającego się do opalania. Użycie oleju naftowego, jako nośnika węgla, zwiększa wydajność paliwa do silników, a zmniejsza wydajność koksu i gazu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób pirogenetycznego rozkładu i koksowania mieszanin drobno rozdzielonego stałego materiału węglistego i olejów węglowodorowych, znamieny tem, że mieszaninę wyjściową poddaje się najpierw rozkładowi w warunkach, niepowodujących zasadniczo koksowania, poczem ogrzane produkty rozkładu doprowadza się do strefy koksowania, w której pary oddzielają się od nie-lotnej pozostałości, która zostaje następnie skoksowana we względnie cienkiej warstwie na silnie ogrzanej powierzchni, przyczem pary, wytworzone w komorze koksowniczej, poddaje się frakcjonowanemu skraplaniu, w celu wydzielenia z gazów lekkich produktów lotnych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że strefę koksowania utrzymuje się pod

ciśnieniem mniejszem od atmosferycznego.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że podczas frakcjonowanego skraplania produktów destylacji wydziela się frakcje średnie, które wrą w wyższej temperaturze, niż końcowy lekki destylat, oraz jeszcze wyżej od nich wrzące składniki — oddzielnie, poczem obie te frakcje lub jedną z nich kieruje się zpowrotem do dalszej przeróbki.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 3, znamienna tem, że frakcje średnie i cięższe lub tylko frakcje średnie poddaje się, niezależnie od mieszaniny wyjściowej, pirogenetycznemu rozkładowi w wysokiej temperaturze pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, poczem produkty tego rozkładu miesza się z częścią mieszaniny wyjściowej lub z całą jej ilością, doprowadzaną bezpośrednio do strefy koksowania.

5. Sposób według zastrz. 3 lub 4, znamieny tem, że wysoko wrzące składniki, otrzymane jako skropliny przy frakcjonowaniu produktów koksowania, kieruje się zpowrotem do strefy koksowania do dalszej przeróbki.

6. Sposób według zastrz. 3 lub 4, znamieny tem, że wysoko wrzące składniki, otrzymane jako skropliny, pochodzące z frakcjonowania par, kieruje się zpowrotem do ponownego rozkładu razem z mieszaniną wyjściową.

7. Sposób według zastrz. 3, znamieny tem, że frakcje średnie, otrzymane jako skropliny, pochodzące z frakcjonowania par, kieruje się zpowrotem do ponownego rozkładu razem z mieszaniną wyjściową.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że rozkład pirogenetyczny i koksowanie mieszaniny wyjściowej wykonywa się w sposób ciągły, przyczem doprowadzanie mieszaniny ogrzanej ze strefy ogrzewania do strefy koksowania przerywa się, gdy warstwa koksu, wytwarzana na ogrzanym podkładzie w komorze koksowania, osiągnie pewne maksimum, poczem strumień ogrzanej

mieszaniny kieruje się do sąsiedniej komory koksowania bez przerywania ogólnej ciągłości procesu.

9. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 8, znamienne tem, że składa się z mieszalnika (6), węzownicy ogrzewczej (14), większej liczby komór koksowniczych (20), kolumny frakcyjnej (29) :

chłodnicy (32), połączonych ze sobą odpowiednimi przewodami, służącemi do doprowadzania przerobionych produktów do poszczególnych aparatów urządzenia.

Universal Oil Products Co.

Zastępca: Inż. W. Suchowiak,

rzecznik patentowy.

