

URZĄD PATENTOWY



C 10g 37/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 22312.

Kl. 23 b, 1/05.

Houdry Process Corporation
(Dover, Delaware, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób traktowania węglowodorów ciężkich.

Zgłoszono 10 lipca 1933 r.

Udzielono 26 października 1935 r.

Pierwszeństwo: 11 lipca 1932 r. dla zastrz. 1 i 2; 20 lipca 1932 r. dla zastrz. 3 (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób traktowania węglowodorów ciężkich w celu ich przemiany w produkty, nadające się bezpośrednio do użytku jako paliwo do silników spalinowych. Sposobem według wynalazku można w procesie ciągłym w jednej tylko aparaturze wytwarzać trwałe paliwo silnikowe, wykazujące w wysokim stopniu własność niewywoływania stukania.

Dobre paliwo do silników spalinowych powinno, jak wiadomo, oprócz trwałości wykazywać własność niewywoływania stukania przy spalaniu w silniku, a także winno być pozbawione przykrej woni oraz żywic lub produktów, mogących wytwarzać żywice. Sposobem według wynalazku moż-

na otrzymywać paliwo, posiadające wszystkie wymienione zalety.

Sposobem według wynalazku wyjściowe węglowodory ciężkie poddaje się krakowaniu w obecności katalizatora lub bez katalizatora, poczem uzyskane produkty rafinuje się i polimeryzuje, przyczem środek rafinujący dobiera się w ten sposób, że stanowi on jednocześnie katalizator podczas polimeryzacji. Aby polimeryzacja i rafinowanie mogły odbywać się jednocześnie, należy usunąć z produktów krakowania (przed ich rafinowaniem) gazy stałe i nieskrapalające się pary. W urządzeniu do rafinowania przerabia się wyłącznie produkty stosunkowo lekkie, lecz pozbawione gazów stałych i nieskrapalających

się par, przyczem uzyskuje się spolimeryzowany produkt, trwały i odpowiednio oczyszczony.

W celu uzyskania pożądaney trwałości można poza tem w niektórych przypadkach poddać produkty przed ich wprowadzeniem do przyrządu do rafinowania procesowi stabilizacji, dzięki któremu zostają oddzielone takie lekkie składniki, których prężność pary przekracza przyjęte naogół granice.

Można również zastosować do rafinowania przyrząd polimeryzujący, w którym mogą być polimeryzowane również węglowodory, zawarte w oddzielonych gazach. W tym przypadku należy gazy te poddać wstępnemu oczyszczaniu przed doprowadzeniem do przyrządu do rafinowania.

Sposób według wynalazku można przeprowadzać pod ciśnieniem atmosferycznym, bądź też pod ciśnieniem nieco wyższym.

Na rysunkach przedstawiono schematycznie dwie postacie urządzenia do wykonywania sposobu według wynalazku.

Urządzenie, przedstawione na fig. 1, jest opisane poniżej w zastosowaniu do traktowania takich produktów, jak surowe ropy naftowe lub pozostałości po destylacji, przyczem produkty traktowane nie powinny zawierać siarki.

Ciężki węglowodór, mający ulec przeróbce, doprowadza się najkorzystniej w stanie ogrzanym przez rurę 2, zaopatrzoną w zawór. Rurą 4 można, ewentualnie, doprowadzać jednocześnie wodę lub parę wodną. Węglowodór i woda względnie para wodna przechodzą następnie przewodem 6 do podgrzewacza rurowego 8, skąd pary i nieodparowaną część ładunku skierowuje się przez przewód 10 do rozdzielacza 12. W rozdzielaczu 12 część nieodparowana zostaje oddzielona od par i odpływa rurami 14 i 18, a następnie poprzez wymiennik ciepła 16, do zbiornika 20, po-

łączonego z atmosferą. Pary, uchodzące z rozdzielacza 12, przechodzą rurą 24 do komór do krakowania 30 i 32. Komory te pracują na zmianę tak, że zależnie od tego, która z komór jest czynna, kieruje się pary bądź przewodem 26, bądź też przewodem 28. Przewód 22, zaopatrzony w zawór, umożliwia, w przypadku całkowitego odparowania w podgrzewaczu rurowym 8, ominięcie rozdzielacza 12 i przeprowadzenie par wprost z podgrzewacza do komór do krakowania. Po opuszczeniu komór do krakowania produkty, znajdujące się, praktycznie biorąc, w stanie pary, przechodzą przez jeden z przewodów 34 lub 36, zaopatrzonych w zawory, do rury 38, a stamtąd przez wymiennik ciepła 40 przechodzą przez rurę 42 do dolnej części kolumny frakcyjnej 44, w której następuje oddzielenie produktów o wyższym punkcie wrzenia od produktów o niższym punkcie wrzenia. Produkty najcięższe ściekają z kolumny rurami 46 i 50, poprzez wymiennik ciepła 48, do zbiornika 52, połączonego z atmosferą.

Opisany pierwszy okres przeróbki węglowodorów umożliwia otrzymywanie u wylotu kolumny frakcyjnej produktu stosunkowo lekkiego, który poddaje się następnie rafinowaniu. W celu uskutecznienia tej czynności pary produktu, opuszczające kolumnę frakcyjną, są kierowane przez rurę 54 do skraplacza 56, skąd mieszanina węglowodorów ciekłych i gazowych odpływa przez rurę 58 do oddzielacza gazów 60. Z oddzielacza część ciepla przepływa rurą 62, zaopatrzoną w zawór, do zbiornika 64, podczas gdy gazy stałe i pary nieskroplone uchodzą rurą 61 i zbierają się w gazomierzu. Rura 61 posiada odgałęzienia, które umożliwiają, jak to będzie poniżej opisane, wyzyskiwanie mieszaniny gazów i par do regenerowania katalizatora w przyrządzie do rafinowania.

Część produktu, zebranego w zbiorniku 64, może być w znany sposób użyta do re-

gulowania temperatury w kolumnie frakcyjnej 44; w tym celu zbiornik 64 jest połączony za pośrednictwem pompy 68 i rury 70, zaopatrzonej w zawór, z górną częścią powyższej kolumny, w której ciecz zostaje rozprowadzona zapomocą rozdzielacza 72. Oczyszczana ciecz zostaje przeprowadzona bezpośrednio ze zbiornika 64 rurami 74 i 87 do podgrzewacza rurowego 86, który stanowi część przyrządu do rafinowania. Ciecz ze zbiornika 64 można również kierować do podgrzewacza 86 bardziej złożoną drogą, a to w celu poddania jej wstępnemu podgrzaniu przez wymianę ciepła z produktami, wychodzącymi z przyrządu do rafinowania. W tym przypadku ciecz przepływa rurami 76, 78, 80 i 84, poprzez dwa wymienniki ciepła 110 i 82 i dochodzi do tego samego miejsca aparatury, co i rura 87.

Przyrząd do rafinowania składa się z podgrzewacza rurowego 86 i komór katalitycznych 94 i 96, które naprzemian pracują lub są poddawane regeneracji. Komory powyższe są wypełnione katalizatorem polimeryzującym i są połączone z podgrzewaczem rurowym zapomocą przewodu 88 i odgałęzień 90 i 92, zaopatrzonych w zawory. W komorach 94 i 96 odbywa się polimeryzacja produktów, które wypływają z kolumny frakcyjnej, pozbawione uprzednio gazów trwałych i nieskroplonych par. Przyrząd do rafinowania jest połączony z drugą kolumną frakcyjną 106, do której, zależnie od tego, która komora w danej chwili pracuje, wpływają produkty spolimeryzowane bądź przez rurę 98, bądź też przez rurę 100 i następnie przez przewód 102. Po przepłynięciu przez wymiennik ciepła 82 wpływają one rurą 104 do kolumny frakcyjnej. Produkty ciężkie zbierają się w dolnej części kolumny 106 i spływają stąd rurami 108 i 112 do zbiornika 114, przyczem na drodze tych produktów można ustawić wymiennik ciepła 110. Pary produktów lżejszych uchodzą

przewodem 116 od skraplacza 118, a stamtąd do oddzielacza gazów 122, z którego ciecz zostaje następnie przeprowadzona rurą 124 do zbiornika 126. Część produktów ciekłych, zebranych w zbiorniku 126, można zastosować do regulowania temperatury w kolumnie frakcyjnej; w tym celu zbiornik 126 jest połączony za pośrednictwem pompy 130 i rury 132 z górną częścią kolumny 106, w której ciecz zostaje rozprowadzona zapomocą rozdzielacza 134. Większa część produktów, zebranych w zbiorniku 126, przepływa rurą 136 do zbiornika 138, połączonego z atmosferą. Produkty, nieskroplone w rozdzielaczu 122, uchodzą rurą 123.

W niektórych przypadkach stosowanie kolumny frakcyjnej 106 nie jest konieczne; wówczas produkty z komór do rafinowania kieruje się rurami 140 i 116 wprost do skraplacza 118 z pominięciem kolumny.

Olej surowy, którym zasila się urządzenie według fig. 1, znajduje się w zbiorniku 146, skąd pobiera go pompa 150, połączona za pośrednictwem rury 148 z tym zbiornikiem, i tłoczy przez rury 152 i 154 oraz poprzez wymiennik ciepła 40 do rury 156. Olej przechodzi, ewentualnie, następnie przez wymiennik ciepła 16 i dostaje się do przewodu zasilającego 2, a następnie po nieznacznym podgrzaniu przez rurę 6 do podgrzewacza rurowego 8.

Olej zasilający można również kierować z rury 152 wprost do przewodu 156 poprzez otwarty zawór 155 z pominięciem wymiennika ciepła 40.

Można również olej surowy tłoczyć wprost ze zbiornika 146 do przewodu 2 przez rurę 158. Podgrzewacz rurowy 8 zasila się również cieczą ze zbiorników 114, 52 i 20. Uskutecznia się to bądź zapomocą oddzielnych pomp, bądź też pompa 150 obsługuje wszystkie zbiorniki. Komór do krakowania, jak również komór do rafinowania stosuje się, jak wspomniano, odpowiednią liczbę tak, aby gdy jedna z komór

pracuje, w innych równocześnie mogła się odbywać regeneracja katalizatora. W komorach do krakowania 30 i 32 najlepiej jest zastosować materiał kontaktowy, opisany w patencie francuskim Nr 750443. Katalizator, stosowany w komorach 94 i 96, musi jednocześnie odgrywać rolę czynnika polimeryzującego. W komorach 30 i 32 stosuje się temperatury, wahające się w granicach $425^{\circ} \div 550^{\circ}\text{C}$; w komorach 94 i 96 utrzymuje się temperatury $200^{\circ} \div 350^{\circ}\text{C}$. Czynnik regenerujący wprowadza się do komór do krakowania 30, 32 przewodem *a*, do komór zaś do rafinowania 94 i 96 przewodem *b*. Gazy, powstające podczas regeneracji, uchodzą rurami *a*¹ względnie *b*¹.

Na fig. 2 przedstawiono schemat innej postaci urządzenia do wykonywania sposobu według wynalazku. W urządzeniu według fig. 2 produkty po opuszczeniu kolumny frakcyjnej *a* przed rafinowaniem zostają poddane procesowi stabilizacji. Również gazy trwałe, oddzielone od produktów ciekłych przed stabilizacją, zostają w tym urządzeniu przeprowadzone, po odpowiednim oczyszczeniu (głównie usunięciu siarkowodoru), do przyrządu rafinującego, w którym polimeryzujący materiał kontaktowy polimeryzuje niektóre składniki, zawarte w tych gazach.

Części, które w urządzeniu, przedstawionem na fig. 2, odgrywają tę samą rolę, co i w urządzeniu, przedstawionem na fig. 1, zostały oznaczone temi samymi cyframi. Liczby większe od 200 zostały zastosowane do oznaczenia tych części urządzenia, których brak na fig. 1. Część urządzenia, służącą do krakowania, przedstawiono na fig. 2 w postaci uproszczonej jako zespół 8, 13.

Pary z komory do krakowania 13 zostają skierowane przez rurę 38 do kolumny frakcyjnej 44, przyczem produkty ciężkie, oddzielone w komorze 13, odpływają rurami 15 i 18 poprzez wymiennik ciepła

16 do zbiornika 20 tak samo, jak w urządzeniu według fig. 1.

Gazy, oddzielone w oddzielaczu 60, zostają skierowane przez rurę 61 do pochłaniacza 202 znanego typu, skąd po pozostawieniu w nim produktów, ulegających pochłanianiu, uchodzą przez rurę 203. W pochłaniaczu 202 można stosować rozpuszczalnik, doprowadzany przez przewód 204 i usuwany przez przewód 205 do kolumny destylacyjnej 206, w której pochłonięte pary zostają oddzielone od rozpuszczalnika, który wypływa przez przewód 207. Pary, oddzielone w kolumnie 206, przepływają rurą 208 do skraplacza 209, a stamtąd rurą 210 do oddzielacza 211, skąd znowu produkty ciekłe odpływają rurą 212 do zbiornika 213, podczas gdy oddzielone gazy uchodzą rurami 214, 233 i 234 do zbiornika do gazów. Ciecz, zebrana w zbiorniku 213, odpływa rurą 215 do rury 216, wychodzącej ze zbiornika 64. Produkty ciekłe, wypływające ze zbiorników 64 i 213, zostają skierowane przez rurę 217 do przyrządu stabilizującego 218, w którym następuje oddzielenie węglowodorów niepożądanych, które uchodzą przez rurę 219. Stabilizowany produkt ciekły przepływa rurami 220 i 74 do przyrządu do rafinowania, przyczem w odpowiednich miejscach rozmieszczone są zawory, które umożliwiają ewentualne wyłączenie z obiegu przyrządu stabilizującego.

Inny przyrząd umożliwia oczyszczenie i ewentualne całkowite lub częściowe zużycie gazów, uchodzących rurą 203. W tym celu część gazów zostaje przeprowadzona przez przewód 223 i poprzez wymiennik ciepła 224 do urządzenia oczyszczającego, które składa się z komory do podgrzewania 225 i komór oczyszczających 226 i 227, pracujących naprzemiennie.

Oczyszczone gazy odprowadza się rurami 230, bądź 231, i dalej rurą 232 oraz poprzez wymiennik ciepła 224 do przewo-

du 233. Z przewodu tego część gazów wprowadza się przez odgałęzienia 178 i 180, kolejno lub jednocześnie, do dwóch komór do rafinowania 94 i 96.

Takie przeprowadzanie gazów przez komory do rafinowania powoduje zwiększenie wydajności węglowodorów ciekłych. Zjawisko to da się wytłumaczyć działaniem polimeryzującym katalizatora, zawartego w komorach do rafinowania, a także w nieznacznym stopniu uwodornianiem zapomocą wodoru, wytwarzającego się podczas oczyszczania gazów w komorach 226 i 227. Zastosowanie przyrządu oczyszczającego gazy, jak również odpowiednie rozmieszczenie i połączenie poszczególnych części urządzenia umożliwia również użycie gazów, jako czynników, regenerujących materiał kontaktowy w aparacie do rafinowania tak samo, jak ma to miejsce w przyrządzie do krakowania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób traktowania węglowodorów ciężkich w celu ich przemiany w trwałe produkty lekkie, nadające się bezpośrednio do użytku jako paliwo do silników, przez poddawanie węglowodorów procesowi krakowania w obecności lub nieobecności katalizatora i następne rafinowanie uzyskanych produktów przy pomocy katalizatora, po uprzednim oddzieleniu od nich gazów trwałych, znamieny tem, że mieszaninę gazów i par, pochodzącą z komór do krakowania, przeprowadza się najpierw przez

kolumnę frakcyjną, służącą do oddzielania produktów najcięższych, następnie przez przyrząd do skraplania produktów lekkich, w którym następuje oddzielenie gazów trwałych, a wreszcie skroplone produkty lekkie odparowuje się ponownie i przeprowadza przez przyrząd do rafinowania, zawierający katalizator, który powoduje jednocześnie oczyszczanie oraz polimeryzację produktów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że produkty lekkie, po oddzieleniu od gazów trwałych, wprowadzonych do przyrządu do rafinowania, razem z pozostałymi produktami lekkimi, pochodzącymi z pochłaniacza, odprowadza się do przyrządu stabilizującego przed poddaniem rafinowaniu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że oddzielone gazy trwałe skierowuje się całkowicie lub częściowo do przyrządu oczyszczającego i część oczyszczonych gazów przeprowadza wraz z produktami lekkimi przez komory do rafinowania, dzięki czemu zwiększa się wydajność produktu ostatecznego, przyczem przyrząd oczyszczający jest połączony z przyrządem do rafinowania w ten sposób, że oczyszczone gazy mogą również być użyte w tym przyrządzie do regeneracji katalizatora.

Houdry Process Corporation.

Zastępca: Inż. St. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 1.



