

6 maja 1929 r.



C10g 9/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 9833.

Kl. 12 o 26.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania cennych niskowrzących węglowodorów płynnych i gazowych z olejów mineralnych, roślinnych, smoły i produktów podobnych.

Zgłoszono 22 kwietnia 1927 r.

Udzielono 4 stycznia 1929 r.

Pierwszeństwo: 6 maja 1926 r. dla zastrz. 1—4; 11 czerwca 1926 r. dla zastrz. 5—8 (Niemcy).

Zapomocą znanych sposobów rozszczepiania z wysokowrzących węglowodorów można otrzymać węglowodory niżejwrzące, skoro podlegające rozszczepieniu węglowodory przepuścić, ewentualnie pod ciśnieniem, w temperaturze około 500—600° przez rury, retorty i t. d. Przy sposobach tych w komorach reakcyjnych osadzają się znaczne ilości węgla, które utrudniają pracę i zmuszają do częstszego opróżniania aparatów.

Obecnie wykryto, że niedogodność powyższą można usunąć i przeprowadzić z dobrą wydajnością wysokowrzące węglowodory w węglowodory niżejwrzące i gazy cenne. Skoro rozszczepianie prowadzić w obecności znajdującego się w cieczy przerabianej ciała grzejjego, ogrzane-

go do temperatury wyższej od temperatury wrzenia cieczy przerabianej, na które skierowuje się stale lub od czasu do czasu strumień zawierających tlen gazów, jako to powietrza, lub wodoru albo innych pozbawionych węgla gazów lub par, jako to pary wodnej lub amonjaku ogrzanych najkorzystniej, np. do temperatury około 500°. W ten sposób zapobiega się osadzaniu węgla na ciele grzejjem, a ponadto osiąga się znaczne zwiększenie naboju (aparatu). Ciało grzejjne w stosunku do obrabianej ilości cieczy może posiadać wymiary nieznaczne i może się składać np. z krótkiego odcinka rury, utrzymywanej w temperaturze żaru za pomocą ogrzewania wewnętrznego, lub też z pręta, taśmy zwoju drutu z metalu lub

innego przewodnika, jak np. węglik krzemowy, grafitu, węgla i t. d., które zapomocą elektrycznego ogrzewania utrzymuje się w temperaturze żaru czerwonego lub białego. Ciało grzejne może się również składać z ziarenek węgla lub kulek metalowych, umieszczonych między elektrodami, przyczem ziarna lub kulki można utrzymywać w ruchu. W przypadku stosowania gazów, zawierających tlen lub pary wodne lub też, skoro obrabia się ciecze, zawierające tlen lub siarkę, ciało grzejne musi być wykonane z tworzywa, któreby nie było atakowane ani przez tlen ani też przez siarkę. Do tego celu nadają się np. chromonikiel, żelazo chromoniklowe i stopy kobaltowe. Skoro węglowodory rozkłada się w temperaturze bardzo wysokiej, np. w obecności ogrzanego do temperatury białego żaru ciała grzejnego, natenczas to ostatnie nie powinno być z metalu, który może tworzyć węglík, gdyż ciało grzejne z łatwościąby się rozłożyło. W tym przypadku stosuje się celowo węgliki już wytworzone, jak np. węglík krzemowy.

Żarzące się miejsce grzejne, w którym przy rozkładaniu się węglowodorów wydzielają się gwałtownie gazy, można umieścić wewnątrz ciekłej masy przerabianej, lub w ścianie naczynia, przyczem należy miejsce grzejne izolować. Wewnątrz cieczy lub na ściankach naczynia można, rozumie się, umieścić więcej miejsc grzejnych. Węgiel o ile się wydziela osadza się w najniższej położonem miejscu naczynia reakcyjnego, skąd można go z łatwością usunąć.

Przy przeprowadzaniu sposobu powyższego w praktyce, łatwość miarkowania temperatury ciała grzejnego, którą mierzy się jak zwykle najkorzystniej w sposób ciągły, stanowi znaczną korzyść.

Temperaturę ciała grzejnego, umieszczonego w cieczy, można np. przy użyciu platyny szybko doprowadzić od temperatury niższej od żaru czerwonego do

temperatury żaru białego, wdmuchując parę wodną i do najjaśniejszego żaru białego — przy użyciu grafitu. Rodzaj powstających w rozmaitych temperaturach produktów, a przede wszystkim otrzymywanych jednocześnie gazów, jest bardzo różny. W temperaturze niskiej, np. licząc okrągło w temperaturze 500°, tworzą się przeważnie oleje o temperaturze wrzenia od 80 do 300°, gaz zaś składa się przeważnie z olefin, zawiera natomiast mniej metanu, w temperaturze zaś 700-1000° — ilość wyżejwrzających węglowodorów się zmniejsza i gaz zawiera przeważnie metan.

Stosując jako ciało grzejne grafit, który najlepiej zastosować w postaci pyłu, i który ogrzewa się zapomocą prądu o niskim napięciu, otrzymuje się przeważnie gaz o znacznej procentowej zawartości acetyleny i nieznaczną ilość ciekłych węglowodorów.

Sposób daje się przeprowadzić również pod ciśnieniem. Jako produkty, nadające się do przeróbki, wchodzi w grę szczególnie smoły i oleje mineralne, jak również inne bitumy i ich produkty destylacji przekształcenia i pozostałości. Zapomocą sposobu niniejszego można również przerabiać inne ciekłe w temperaturze wyższej, produkty, jak i produkty zwierzęcego lub roślinnego pochodzenia, np. oleje.

W dalszym ciągu wykryto, że można również produkty wyjściowe w postaci pary przepuszczać, najkorzystniej ze znaczną szybkością, przez ogrzane do wysokiej temperatury ciało grzejne z metalu lub innego tworzywa, którego rozszerzalność w kierunku przepływu par gorących może być nieznaczną, w kierunku zaś prostopadłym do przepływu — stosunkowo wielką. Pożądaniem jest, lecz nie jest to rzeczą konieczną, aby ciało grzejne było opłókiwane od czasu do czasu lub stale powietrzem, wodorem lub gazami wydzielającymi ten ostatni, jako to parą wodną, amo-

njakiem i tym podobnemi substancjami gazowemi. Można również stosować obsługiwane mechanicznie urządzenia oczyszczające, zapomocą których możnaby z łatwością usuwać, nie przerywając pracy, osadzający się ewentualnie węgiel. Produkty w postaci pary ochładza się poza ciałem grzejnem, najkorzystniej w ten sposób, aby się skraplały tylko węglowodory wyżejwrzące, podczas gdy gazy utworzone podczas procesu i zawierające znaczne ilości olefin i niżejwrzających węglowodorów doprowadza się do drugiej węzownicy chłodniczej, gdzie te ostatnie zostają skroplone. Wydzielone uprzednio wyżejwrzące węglowodory można odparować i doprowadzić ponownie do ciała grzejnego. Zasobne w olefiny gazy, uchodzące z drugiej węzownicy chłodniczej po skropleniu niskowrzących węglowodorów w celu odzyskania zawartej w nich w postaci pary benzyny, przepuszcza się przez ciało porowate, jak np. węgiel aktywowany. Olefiny gazowe, jak acetylen, propylen i t. d., można przeprowadzić w temperaturze wyższej pod ciśnieniem w benzynę i benzen.

Rysunek wyjaśnia bliżej powyższy sposób.

W wysokim emaljowanym warniku *A*, napełnionym w przybliżeniu do $\frac{1}{3}$ swej wysokości naftą amerykańską, wrzącą w temperaturze 170—270°, znajduje się ciało grzejne *B*, składające się z kilku równoległych rurek chromoniklowych, które utrzymuje się zapomocą przepuszczania przez nie gazów gorących w temperaturze, licząc okrągło, 700°. Przez okienko *F* można obserwować ciało grzejne. Pod tem ostatniem umieszcza się tarczę, która osłania ciało *B* od wytrysków wrzącego oleju.

Z par oleju, które przeszły przez ciało grzejne, rozkładając się częściowo w chłodnicy *D*, którą utrzymuje się w temperaturze, licząc okrągło, 100° skrapla się węglowodory wyżejwrzące, które ściekają

zpowrotem do warnika. Utworzona benzyna lekka i gazy, zawierające olefiny, uchodzą do chłodnicy *E*, w której benzyna ulega skropleniu. Z materiału wyjściowego 45% (licząc w liczbach okrągłych) przechodzi w benzynę, wrzącą w granicach 70—170°; pozostałość przechodzi w gaz, składający się z 64% acetylenu, propylenu, butylenu, 5% wodoru, 21% etanu i metanu i 10% azotu. Ciało grzejne nawet po dłuższej pracy nie pokrywa się węgłem.

W tym przypadku ciało grzejne można ogrzewać zapomocą elektryczności, najkorzystniej stosują w tym celu prąd elektryczny o niskiem napięciu i bardzo znacznej sile. Ciało grzejne może posiadać inny kształt. Należy baczyć, aby ciecz nie opryskiwała ciała grzejnego, w przeciwnym bowiem razie na tem ostatniem osadza się węgiel, zmniejszając przewodnictwo ciepła, wskutek czego wydajność węglowodorów niskowrzących spada. Skoro jednak węgiel osadzi się na cieple grzejnem, co można stwierdzić przy pomocy obserwacyjnego okienka, natenczas, nie przerywając procesu, kieruje się na ciało grzejne strumień powietrza, wodoru, pary wodnej lub amonjaku. Osad węglowy, jak również skorupę, utworzoną z mineralnych składników ropy naftowej, można również podczas pracy usunąć mechanicznie, dzięki stosunkowo nieznacznym wymiarom i możliwie masywnej budowie ciała grzejnego.

Przy procesie rozszczepiania szkodliwemu osadzaniu się węgla, szczególnie w postaci skorupy koksowej, można również zapobiec, utrzymując węgiel w cieczy w postaci nieszkodliwej dla procesu, a mianowicie w postaci drobnosproszkowanej, częściowo w postaci koloidu, w ten sposób, iż ciało ciekłe ogrzewa się zapomocą ruchomych powierzchni ogrzewalnych lub ruchomych ciał grzejných. Można np. stosować mieszało, którego łopatki ogrzewa się zapomocą prądu niskiego napięcia lub

zapomocą elektrycznej indukcji. W tym przypadku korzystnie jest mieszadłu nadać kształt możliwie prosty, a to w tym celu, aby można było założyć przyrząd zgarniający, któryby uniemożliwiał tworzenie się skorupy węglowej. Proces można prowadzić również zapomocą ogrzewania zewnętrznego; np. naczyniu, w którym uskutecznia się rozszczepianie, można nadać kształt poziomego, obrotowego walca, z jednej strony którego doprowadza się, z drugiej zaś strony odprowadza podlegający przeróbce olej. W walcu, który można wykonać np. z chromu niklowego, utrzymuje się zapomocą obrotu walca kulki metalowe, np. z chromu niklowego w ciągłym ruchu, wskutek czego osadzanie się węgla na ruchomych ściankach walca jest niemożliwe.

Wydzielający się węgiel przy podobnej metodzie pracy znajduje się w ciekłym tworzywie obrobionem w postaci drobno-sproszkowanej, częściowo w postaci koloidu. Po usunięciu węgla pozostałe produkty można poddać ponownej przeróbce termicznej.

Okazało się dalej, że korzystnie jest, aby powierzchnie ogrzewalne, względnie ciała grzejne, jak również ścianki wewnętrzne naczyń, w którym przerabia się smołę i oleje mineralne, były wykonane z tworzywa, które po zetknięciu się z olejami nie ładowało się elektrycznością o znaku przeciwnym do tej, jaką ładuje się zawieszony w oleju węgiel, gdyż natenczas węgiel osadzałby się na nich. Jak się okazało do tego celu nadają się np. metale, które w warunkach reakcji nie tworzą siarczków, tlenków i węglików.

Ponieważ podczas badania rzeczonych zawiesin węglowych, względnie roztworów koloidalnych węgla w olejach okazało się, że cząsteczki węgla naładowane są w oleju dodatnio, można więc tę ich własność wykorzystać do ich usunięcia; w tym celu ciecz poddaje się działaniu przeciwnego

ładunku elektrycznego, mianowicie styka się ją z masą posiadającą ładunek odwrotny. Jako masę podobną stosuje się najodpowiedniej ciała, które przy zetknięciu się z olejem ładują się ujemnie, jak krzemiany i tlenki, jak np. porcelana bezszkliwa, szamot, masa Marynardt'a, azbest i tym podobne materiały, ponadto siarczki, jak np. siarczek żelaza i t. d. Ciecz zawierającą węgiel przepuszcza się przez przesącz z podobnej masy. Naładowane dodatnio cząsteczki węgla osadzają się na ciałach naładowanych ujemnie i tworzą skorupę. Można również ciała rzeczzone, w stanie niezbyt drobnym, dodać do cieczy i następnie usunąć wraz z osadzonem na nich węglem zapomocą przesączenia.

Można postępować np. w sposób następujący. Z aparatem, służącym do rozszczepiania lub uwodorniania, łączy się zapomocą przewodów doprowadzających i odprowadzających dwie naprzemian używane skrzynki przesączowe, w których w każdej znajduje się służące do usuwania drobnych cząsteczek węgla sito gęste i składające się z tlenków lub krzemianów masa filtracyjna, np. wata azbestowa. Podlegający rozszczepianiu względnie uwodornianiu produkt, ewentualnie podczas obróbki, przepompowuje się przez przesącz i doprowadza w stanie oczyszczonym zpowrotem do aparatu rozszczepiającego. Skoro jeden z przesączów zostanie wyczerpany, natenczas się go wyłącza i oczyszcza, włączając jednocześnie drugi. W ten sposób można zapobiec osadzaniu się węgla w aparacie i ten ostatni używać bez przerwy miesiącami.

Naładowane dodatnio cząsteczki węgla, jak się dalej okazało, można usunąć z oleju zapomocą kataforezy. W tym przypadku zamiast dwóch skrzynek filtrowych stosuje się osadzacze, w których są zawieszony jeden lub więcej elektrod naładowanych ujemnie zasilanych prądem stałym wysokiego napięcia, np. 20000 wolt.

Na ściankach osadzacza, które należy uziemić, znajduje się biegun dodatni. Zawierający węgiel olej przepuszcza się zdołu do góry przez elektrody, które celowo jest ukształtować w ten sposób, aby mogły być poruszane przez przepływający olej. Cząsteczki węgla osadzają się na elektrodach w postaci płatków, które opadają na dno naczynia, skąd zmieszane z nieznaczoną ilością oleju usuwa się je jako błoto.

Przykład. Smołę, otrzymaną z węgla brunatnego, z której usunięto związki o charakterze fenolowym, ogrzewa się w warniku glinowym, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną i ogrzanym z zewnątrz do 360° . Zawieszone w smołe ciało grzejne z grafitu ogrzewa się silnym prądem do 750° i opłókuje, dmuchając, nieznaczną ilością wodoru. Odpędza się prawie że bezbarwny olej o temperaturze wrzenia $80-300^{\circ}$. Gaz zawiera 4% CO_2 , 2,5% H_2S , 35% C_nH_{2n} , 5,3% CO , 9% H_2 , 38% CH_4 , C_2H_6 i 6,2% N_2 .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania cennych, w szczególności niskowrzących ciekłych i gazowych węglowodorów ze smoły i olejów mineralnych, jak również ich produktów destylacji, przekształcenia i pozostałości olejów roślinnych i zwierzęcych i produktów podobnych, znamienny tem, że rozkład uskutecznia się zapomocą zanurzonego w cieczy, najkorzystniej w stosunku do ilości tej ostatniej, małego ciała grzejnego, które ogrzewa się znacznie wyżej punktu wrzenia cieczy, lub zapomocą kilku ciał grzejjnych, stosując ewentualnie inny sposób ogrzewania, przyczem ciało grzejne opłókuje się stale lub od czasu do czasu gazami zawierającymi tlen lub wodorem lub podobnemi, pozbawionemi węgla gazami lub parami, które odszczepiają wodór.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wytwarzające się gazy przerabia się na węglowodory ciekłe lub alkohole.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1

i 2, znamienna tem, że podlegające przekształceniu ciała przepuszcza się w postaci pary, celowo ze znaczną szybkością, przez rozżarzone ciało grzejne, mające niewielkie wymiary w kierunku przepływu gazu, przyczem ciało grzejne w razie potrzeby opłókuje się wspomnianemi w zastrz. 1 gazami lub oczyszcza podczas pracy mechanizmu.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że wysokowrzące składniki par przepuszczanych, po oddzieleniu składników niskowrzących, przepuszcza się ponownie przez rozżarzone ciało grzejne.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że ogrzewanie konieczne uskutecznia się, ewentualnie w obecności wodoru lub innych gazów lub par, pod dowolnem ciśnieniem, zapomocą ruchomych powierzchni ogrzewalnych lub ruchomych ciał grzejjnych.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tem, że powierzchnie ogrzewalne i ścianki wewnętrzne aparatów wykonane są z tworzywa takiego, któreby w zetknięciu się ze smołą i olejami mineralnemi posiadały ładunek elektryczny odwrotny do ładunku zawieszonego w smołe lub olejach mineralnych węgla.

7. Sposób usuwania węgla zawieszonego w cieczach obrabianych według zastrz. 1—6, jak również ze smół wszelkiego pochodzenia, olejów mineralnych, ich pozostałości i t. d. podczas ich obróbki termicznej, znamienny tem, że ciekłe ciała poddaje się działaniu ładunku elektrycznego o znaku przeciwnym do znaku ładunku, posiadanego przez zawarty w cieczy węgiel.

8. Postać wykonania sposobu według zastrz. 7, znamienna tem, że zawierająca węgiel ciecz styka się z masą o ładunku przeciwnym lub poddaje ją kataforezie.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

