

Warszawa, 7 grudnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10g 9/14

TEKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22204.

Kl. 23 b, 1/04.

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

Sposób krakowania olejów węglowodorowych.

Zgłoszono 24 listopada 1932 r.
Udzielono 7 października 1935 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy krakowania olejów węglowodorowych w wysokich temperaturach i pod ciśnieniami wyższymi od atmosferycznego i umożliwia otrzymywanie z dużą wydajnością lekkich destylatów, nadających się jako paliwo do silników, niepowodujące stukania.

Sposobem według wynalazku krakuje się oleje w wysokociśnieniowej komorze reakcyjnej, poczem pozostałe produkty ciekłe przeprowadza się z tej komory do innej komory, pracującej pod niższym ciśnieniem, w której pozostałość powyższa zostaje skoksowana. Część ciekłą w czasie przeprowadzania jej ze strefy reakcyjnej wysokiego ciśnienia do strefy koksowania o niższym ciśnieniu przepuszcza się z dużą szybkością przez wężownicę ogrzewczą, w

której ogrzewa się ona do temperatury, wystarczającej do przeprowadzenia jej w koks. Koksowanie nie zachodzi jednak w samej wężownicy, mimo że panuje w niej temperatura, wystarczająca do spowodowania koksowania, ponieważ, jak wspomniano, stosuje się duże szybkości przepływu; koksowanie zachodzi dopiero w komorze do koksowania, znajdującej się pod ciśnieniem niższym od ciśnienia w komorze reakcyjnej.

Postępowanie, przy którym ciekłą pozostałość ogrzewa się do temperatury koksowania w rurowej wężownicy ogrzewczej, przy szybkości przepływu, wystarczającej do zapobieżenia osadzaniu się koksu w tej wężownicy, a potem wprowadza się tę pozostałość do nieogrzewanej komory kokso-

wania, w której następuje koksovanie, jest pozbawione trudności, pojawiających się zwykle przy koksovaniu ciężkich olejów o dużej skłonności do tworzenia smoły, która ogrzewa się do wysokich temperatur w węzownikach ogrzewczych. Przy zastosowaniu dużych szybkości i silnego ogrzewania w węzownicy ogrzewczej istnieje możliwość ogrzania oleju do pożądaney temperatury koksovania bez dania mu wystarczającego czasu na osadzanie koksu wewnątrz węzownicy ogrzewczej.

Krakując oleje sposobem według niniejszego wynalazku, uniką się również nagromadzania się osadów w komorze reakcyjnej wysokiego ciśnienia, a co zatem idzie — zbyt daleko idącego rozkładu olejów i tworzenia się koksu w strefie reakcyjnej. Zastosowanie niższego ciśnienia w komorze koksovania, najlepiej 1 — 2 atmosfer, ułatwia również w dużej mierze stosowanie kilku takich komór koksovania na zmianę i umożliwia prowadzenie procesu krakowania w sposób ciągły.

Próby wykazały, że ciekłą pozostałość, przeprowadzaną z komory reakcyjnej do komory koksovania, najlepiej jest ogrzewać w węzownicy ogrzewczej do temperatur od 485°C do 510°C, przyczem czas przepływu pozostałości przez węzownicę powinien być krótszy, niż dwie minuty, a nawet krótszy, niż jedna minuta. W tych warunkach nie następuje szkodliwe osadzanie się koksu w węzownicy ogrzewczej.

W innym wykonaniu wynalazku niniejszego produkty krakowania, zarówno ciekłe, jak i w stanie pary, odprowadza się razem z wysokociśnieniowej komory reakcyjnej i prowadzi przez węzownicę ogrzewczą do komory koksovania, utrzymywanej pod niższym ciśnieniem. W tym przypadku można w węzownicy ogrzewczej ogrzać produkty do wyższej nieco temperatury, a także zastosować wyższe ciśnienie i dłuższy czas ogrzewania, niż w przypadku przeprowadzania samej tylko pozo-

stałości ciekłej. W rezultacie otrzymuje się w ten sposób nieco mniejszą ilość koksu, mniejszą ilość części lotnych i produkty lekkie z nieco większą wydajnością.

Schematyczny rysunek przedstawia jedną z postaci urządzenia do wykonywania sposobu według wynalazku niniejszego.

Olej surowy, idący do przeróbki, doprowadza się przewodem 1, zaopatrzonym w zawór 2, do pompy 3, która go tłoczy przewodem 4, skąd skierowuje go się albo przez przewód 5, zawór 6 i przewód 7 bezpośrednio do węzownicy ogrzewczej 8, albo przez przewód 9 i zawór 10 do kolumny frakcyjnej 11, albo też przez przewód 21 i zawór 22 do kolumny frakcyjnej 13.

Węzownica ogrzewcza 8 jest umieszczona w piecu 14 jakiegokolwiek odpowiedniej postaci. W węzownicy tej olej zostaje ogrzany do temperatury krakowania, najlepiej pod ciśnieniem znacznie wyższym od atmosferycznego. Olej opuszcza węzownicę ogrzewczą 8 przewodem 15, zaopatrzonym w zawór 16, i przechodzi do komory reakcyjnej 17.

Komorę 17 najlepiej jest utrzymywać również pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego i dobrze ją izolować lub, jeśli potrzeba, ogrzewać od zewnątrz, ażeby przeciwdziałać nadmiernej stracie ciepła oleju przez promieniowanie ścian komory. Komora reakcyjna powinna być utrzymywana w takiej temperaturze, aby w niej zachodziło dalsze krakowanie oleju, wprowadzanego z węzownicy ogrzewczej 8, w szczególności jego składników, znajdujących się w stanie pary.

Z komory 17 odprowadza się, jak wspomniano, produkty ciekłe i produkty w stanie pary, bądź razem, bądź też oddzielnie. W pierwszym przypadku wszystkie produkty opuszczają komorę przewodem 20, w drugim przypadku odprowadza się pary przez przewód 18 i zawór 19 do kolumny frakcyjnej 11, podczas gdy tylko pozostałość ciekłą odprowadza się prze-

wodem 20. Można również oddzielić pary od ciekłej pozostałości w komorze 17 tylko częściowo. Odprowadza się wtedy ciekłą pozostałość wraz z częścią par przewodem 20, a pozostałe pary osobno przewodem 18.

Ciekłe pozostałości, odprowadzone z komory 17 przewodem 20, przechodzą przez zawór 33 do pompy 26, która tłoczy je przewodem 27, zaopatrzonym w zawór 28, do węzownicy ogrzewczej 34, umieszczonej w piecu 35. Jeśli w węzownicy ogrzewczej 34 nie potrzebne jest ciśnienie wyższe, aniżeli w komorze 17, można pominąć pompę 26. Pozostałość olejową, doprowadzoną do węzownicy ogrzewczej 34, poddaje się w niej dalszemu możliwie szybkiemu ogrzewaniu. Ogrzaną pozostałość olejową odprowadza się z węzownicy ogrzewczej 34 przewodem 36 i wprowadza do jednej z dwóch komór koksowania 32 lub 32', przewodem 30 lub 30', zaopatrzonym w zawór 31 względnie 31'.

W przypadku, gdy całość lub część wytworzonych par usuwa się z komory 17 przewodem 20 wraz z ciekłą pozostałością, postępuje się podobnie, jak w przypadku przeróbki samej pozostałości ciekłej.

Komory koksowania 32 i 32' są jednokowe. Utrzymuje się je pod ciśnieniem niższym zasadniczo od ciśnienia, panującego w komorze 17. W komorach tych koksuje się pozostałość ciekłą, doprowadzaną z komory 17. Można stosować jedną komorę koksowania lub większą ich liczbę, przyczem najlepiej jest stosować dwie komory na zmianę. Jedną komorę, uprzednio wypełnioną koksem, można czyścić i przygotowywać do ponownego użytku podczas pracy drugiej komory. Komory 32 i 32' są zaopatrzone w przewody wypustowe 43, 43', zaopatrzone w zawory 44, 44'. Przewody te mogą również służyć do wprowadzania pary wodnej, wody lub innego środka chłodzącego do komory po wyłączeniu jej z obiegu, aby przyspieszyć jej ochłodzenie i umożliwić prędkie oczyszczenie.

Wytworzone pary usuwa się z komory 32 przez przewód 45 i zawór 46, a z komory 32' przez przewód 45' i zawór 46', i kieruje bądź przez przewód 47, zaopatrzony w zawór 48, do kolumny frakcyjnej 13, bądź też przez przewód 49, zaopatrzony w zawór 50, i przewód 18 do kolumny frakcyjnej 11 razem z parami z komory 17.

W przypadku, gdy frakcjonowanie par, pochodzących ze strefy koksowania, przeprowadza się oddzielnie w kolumnie frakcyjnej 13, ciężkie ich składniki, wymagające dalszej przeróbki, które skraplają się przy tem frakcjonowaniu, zbierają się w dolnej części kolumny frakcyjnej 13 razem z pewną ilością surowego oleju, doprowadzaną, jak wspomniano, do kolumny przewodem 21, zaopatrzonym w zawór 22. Odciek ten, sam lub też wraz z podgrzanym olejem surowym, odprowadza się z kolumny frakcyjnej 13 przewodem 51, zaopatrzonym w zawór 52, do pompy 53, która go tłoczy dalej przewodem 54, skąd może on przejść albo przez zawór 55 i przewód 7 bezpośrednio do węzownicy ogrzewczej 8 w celu powtórnej przeróbki, albo też przewodem 23 przez zawór 24 do kolumny frakcyjnej 11.

Produkty w stanie pary, posiadające wymagany końcowy punkt wrzenia, odprowadza się z górnej części kolumny frakcyjnej 13 przewodem 57, zaopatrzonym w zawór 58, i poddaje skraplaniu w chłodnicy 59, z której skroplony destylat i gazy przechodzą przewodem 60, zaopatrzonym w zawór 61, do odbieralnika 62. Gazy, nie dające się skroplić, można wypuścić z odbieralnika 62 przez przewód 63 i zawór 64. Destylat można odprowadzić z tego naczynia przez przewód 65 i zawór 66.

Pary z komory reakcyjnej 17, doprowadzane do kolumny frakcyjnej 11, albo pary ze strefy koksowania, albo też oba te rodzaje par poddaje się w kolumnie frakcjonowaniu. Składniki cięższe, niedostatecznie przemienione, skraplają się przytem jako odciek, zbierający się w dolnej części

kolumny frakcyjnej wraz z olejem surowym oraz odciekiem z kolumny frakcyjnej 13, doprowadzanym ewentualnie, jak wspomniano, przewodem 23. Odciek ten, sam lub zmieszany z olejem surowym albo odciekiem z kolumny 13, odprowadza się z dolnej części kolumny frakcyjnej 11 przewodem 67, zaopatrzonym w zawór 68, do pompy 69, która tłoczy go przewodem 70 przez zawór 71 i przewodem 7 do węzownicy ogrzewczej 8 w celu ponownej przeróbki.

Produkty w stanie pary o wymaganym końcowym punkcie wrzenia odprowadza się z górnej części kolumny frakcyjnej 11 przewodem 72, zaopatrzonym w zawór 73, i poddaje skraplaniu w chłodnicy 74, z której skroplony destylat oraz gazy przechodzą przewodem 75, zaopatrzonym w zawór 76, do odbieralnika 77. Gazy, nie dające się skroplić, można wypuścić z odbieralnika 77 przez przewód 78 oraz zawór 79. Destylat można odprowadzić z tego naczynia przez przewód 80 i zawór 81. W razie potrzeby część destylatu, zebranego w odbieralniku 77 albo w odbieralniku 62, może być w znany sposób przy pomocy urządzeń, nieuwidoczniionych na rysunku, wprowadzona zpowrotem do górnej części kolumny frakcyjnej 11 albo kolumny frakcyjnej 13, albo też częściowo do jednej, częściowo do drugiej.

Surowy olej względnie odcieki z kolumn frakcyjnych, doprowadzane do węzownicy ogrzewczej 8, podgrzewa się w niej najlepiej do temperatur od 470°C do 525°C z zastosowaniem ciśnienia wyższego od atmosferycznego, które, mierzone u wylotu węzownicy ogrzewczej, wynosi $7 \div 35$ atmosfer lub więcej. Zwiększone ciśnienie tego samego rzędu może być stosowane w komorze reakcyjnej i dopiero w dalszych częściach urządzenia zostaje ono obniżone. Komora koksowania powinna pracować pod ciśnieniem niższym od ciśnienia, utrzymywanego w komorze reakcyjnej. Zwykle

w komorze koksowania utrzymuje się ciśnienie od 7 atmosfer aż do ciśnienia atmosferycznego. W przypadku, gdy tylko ciekłą pozostałość olejową prowadzi się do komory koksowania, można pozostałość tę ogrzać w węzownicy ogrzewczej 34 do temperatur od 484°C do 510°C przy ciśnieniu do 14 atmosfer lub nawet większym. Jeżeli ogrzewa się razem pary i pozostałość z komory reakcyjnej przed ich wprowadzeniem do strefy koksowania, to mogą one być podgrzane do temperatur od 485°C do 540°C najlepiej przy ciśnieniu od 7 do 20 atmosfer lub większym, aczkolwiek niższe ciśnienia, aż do atmosferycznego, mogą być również stosowane, jeśli użycie tak niskich ciśnień nie powoduje osadzania się koksu w węzownicy 34.

Poniżej opisano dla przykładu przebieg przeróbki oleju parafinowego o ciężarze właściwym 0,910 g/cm³. Materiał ten, wraz z odciekiem z urządzenia, ogrzewano w węzownicy ogrzewczej 8 do temperatury około 482°C przy ciśnieniu, wynoszącym blisko 20 atmosfer. Praktycznie to samo ciśnienie utrzymywano w komorze reakcyjnej. Pozostałość ciekłą odprowadzano z dolnej części komory reakcyjnej w miarę jak się zbierała i przeprowadzano ją do komory koksowania poprzez węzownicę ogrzewczą 34, w której podgrzewano ją do temperatury wylotowej około 490°C pod ciśnieniem około 15 atmosfer. W komorze koksowania utrzymywano ciśnienie około 2 atmosfer. Pary, powstające w urządzeniu, poddawano frakcjonowaniu, a otrzymany odciek kierowano zpowrotem do węzownicy ogrzewczej 8.

Licząc na wagę przerobionego surowca, otrzymano około 59% lekkiego destylatu, który po powtórnej destylacji dał około 40% paliwa do silników o końcowym punkcie wrzenia 205°C, około 18% koksu, zawierającego w przybliżeniu 13% części lotnych, około 6% pozostałości ciekłej oraz około 17% gazów i strat. Tej pozostałości

ciekłej, tworzącej się w początkowym okresie podgrzewania przerabianych olejów, używa się jako paliwa, lecz w razie przechowania jej w stanie gorącym (w zbiornikach izolowanych) i ponownego skierowania do urządzenia dla dalszego krakowania oraz następującego powtórnego ogrzewania i koksowania, wydajność destylatu wzrasta do 61,5%, koksu — w przybliżeniu do 20%, gazy zaś i straty wynoszą w przybliżeniu 18,5%. Wydajność paliwa do silników wzrosła przy ostatniej przeróbce do mniej więcej 42%. Jak wspomniano już, przeróbkę olejów sposobem według wynalazku można prowadzić w sposób prawie ciągły, bez przerywania pracy, przez czas znacznie dłuższy, niż przeróbkę olejów znanymi sposobami, a to dzięki zastosowaniu kilku komór koksowania, pracujących na zmianę. Przy przeróbce olejów według przykładów, podanych wyżej, stosowano dwie komory koksowania, pracujące na zmianę, i każda z nich została cztery razy wypełniona koksem, zanim zatrzymanie procesu stało się konieczne w celu oczyszczenia węzownic ogrzewczych. Proces prowadzono bez przerwy przez 234 godzin i otrzymano o 46% więcej paliwa do silników w porównaniu z ilością, którą można było otrzymać z tej samej ilości surow-

ca tego samego typu przy zastosowaniu innych znanych sposobów przeróbki.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób krakowania olejów węglowodorowych przez poddawanie surowego oleju, ewentualnie wraz z odciekami z kolumn frakcyjnych, działaniu ciepła w wysokiej temperaturze przy ciśnieniu wyższym od atmosferycznego w węzownicy ogrzewczej oraz łączącej się z nią komorze reakcyjnej i następne przeprowadzanie z komory reakcyjnej wszystkich produktów lub też tylko ciekłej pozostałości do oddzielnej komory koksowania, utrzymywanej pod wyższym ciśnieniem, znamienny tem, że produkty z komory reakcyjnej prowadzi się do komory koksowania poprzez dodatkową węzownicę ogrzewczą, w której produkty zostają ogrzane do temperatury koksowania, przyczem stosuje się taką szybkość przepływu produktów przez węzownicę, aby w węzownicy tej nie wydzieliał się koks.

Universal Oil Products Co.

Zastępca: Inż. W. Suchowiak,

rzecznik patentowy.

