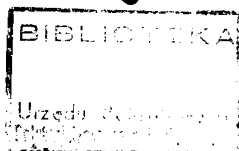


12 lutego 1932 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10g 9/142



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15213.

Kl. 23 b 5.

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

Sposób rozszczepiania oleju.

Zgłoszono 17 kwietnia 1929 r.
Udzielono 4 grudnia 1931 r.

W myśl niniejszego wynalazku w celu frakcjonowania lub rozszczepiania węglowodorów przerabiany olej ogrzewa się do temperatury rozszczepiania, np. w węzownicy, poczem wprowadza go się do komory, w której oddziela się pary. Pary po oddzieleniu poddaje się deflegmacji, przy czem skropliny wprowadza się zpowrotem do strefy rozszczepiania, albo też można te skropliny wyprowadzać nazewnątrz, nie prowadząc ich ponownie do strefy ogrzewanej.

W znanych procesach tego rodzaju można odróżnić dwie fazy, a mianowicie reakcję główną, w której wydzielają się produkty lżejsze i cięższe, oraz reakcję po-

boczną, przy której wskutek polimeryzacji lub podobnego działania wydzielają się nadmierne ilości produktów, jak mułek lub koks; ta reakcja poboczna zachodzi głównie w cięższych produktach otrzymanych przy reakcji pierwszej.

Doświadczenia wykazały, że główna reakcja rozszczepiania przebiega szybciej, niż szkodliwa polimeryzacja produktów cięższych, przy czem główna reakcja jest w zasadzie ukończona, gdy olej opuszcza strefę ogrzewaną i wchodzi w strefę oddzielania par. Doświadczenia te wykazały, że można uzyskać pożądaną ilość produktów o niskiej temperaturze wrzenia i że płynne produkty o wyższej temperaturze

wrzenia mogą mieć pożądaną skład przy odpowiedniej regulacji temperatury, czasu przebywania oleju w strefie ogrzewanej i ciśnienia w tejże strefie, oraz przy odprowadzaniu pewnej ilości ciepła z oleju opuszczającego strefę ogrzewaną. W myśl niniejszego wynalazku odbywa się wyżej wspomniana regulacja przez obniżanie ciśnienia przy usuwaniu oleju ze strefy ogrzewanej, przyczem niżka ciśnienia nie może przekraczać pewnych określonych granic.

Jeżeli olej po opuszczeniu strefy ogrzewanej i wejściu do strefy oddzielania par pozostaje pod działaniem niezmiennego ciśnienia i temperatury, to cięższe produkty reakcji głównej wydzielają nadmierne ilości produktów polimeryzacji, jak koks i muł, przyczem zachowywanie niezmiennych temperatury i ciśnienia nie przyczynia się bynajmniej do powiększenia ilości użytecznych produktów, jak np. gazolina, otrzymywanych z lżejszych produktów reakcji głównej.

W myśl niniejszego wynalazku jest zatem regulacja temperatury, prędkości dopływu oleju i ciśnienia przy przeróbce oleju w strefie ogrzewanej zabiegiem bardzo ważnym, jeżeli przebieg reakcji głównej i pobocznej ma być taki, aby ilości mułu i koksu, powstające gdy olej opuszcza strefę ogrzewaną, nie przekraczały dopuszczalnych granic.

Olej poddaje się reakcji termicznej ściśle kontrolowanej i regulowanej, a następnie wprowadza go się do strefy oddzielania par pod ciśnieniem zmniejszonym. Zmniejszenie ciśnienia przy wyjściu z strefy ogrzewanej ułatwia oddzielanie lżejszych produktów reakcji głównej od cięższych, a jednocześnie produkty te oziębiają się wskutek niżki ciśnienia. Niżka ciśnienia działającego na produkty reakcji opuszczające strefę ogrzewaną, jest środkiem zapobiegającym powstawaniu nadmiernych ilości mułu i koksu.

W myśl niniejszego wynalazku zatem, podtrzymując odpowiednią różnicę ciśnień pomiędzy strefą ogrzewania i strefą rozdzielania przerabianego oleju, oraz podtrzymując odpowiednią temperaturę przejściową pomiędzy temi strefami, otrzymuje się w strefie rozdzielania jako pozostałość ciecz, która po dostatecznie szybkim usunięciu z tej strefy zawiera bardzo mało mułu i w zasadzie tylko bardzo mało koksu.

Czas trwania okresu, w którym ciecz o większym ciężarze właściwym pozostają po głównej reakcji w strefie oddzielania, gdzie ciśnienie jest zmniejszone, ma wpływ na stopień polimeryzacji tychże cieczy. Długość tego okresu reguluje się zależnie od ilości cieczy, znajdującej się w strefie oddzielania. Od ilości cieczy znajdującej się w tej strefie oddzielania, rodzaju przerabianego oleju i szybkości, z jaką odbywa się przeróbka, zależy czas trwania okresu pozostawania cieczy o większym ciężarze właściwym w strefie oddzielania i określanie wysokości poziomu cieczy, jaka w tej strefie musi być utrzymywana.

W urządzeniu przedstawionem na rysunku ilość cieczy znajdującej się stale w strefie oddzielania jest niewielka.

W każdym razie musi być zachowany właściwy stosunek pomiędzy ilością materiału doprowadzanego w jednostce czasu, temperaturą i ciśnieniem w strefie ogrzewanej, spadkiem ciśnienia przy przejściu do strefy oddzielania, oraz czasem pozostawania produktów cięższych w strefie oddzielania.

Próby wykazały, że naogół przy przyspieszaniu reakcji w strefie ogrzewania przez zwiększenie spadku ciśnienia przy przejściu oddzielania par albo przez skracanie czasokresu, w którym cięższe ciecz pozostają w strefie oddzielania, albo też przez stosowanie obu środków można osiągnąć pewnego rodzaju stan równowagi.

Pozostałość, którą się usuwa z strefy oddzielania, najlepiej zaraz oziębiać do

temperatury, poniżej której dalsze reakcje uboczne, lub polimeryzacja, są niemożliwe.

Sposób według wynalazku może być ewentualnie ograniczony do wytwarzania wyłącznie płynnych produktów przy jednoczesnym zapobieganiu polimeryzacji produktów cięższych, gdy się kontroluje dokładnie własności tych cięższych produktów przy usuwaniu ich z właściwego procesu przeróbki. Stwierdzanie tych własności wykazuje, czy warunki przeprowadzania procesu są w właściwy sposób regulowane. Badanie własności produktów cięższych opiera się na przykład na tej zasadzie, że zawartość mułu w tych cieczach nie powinna przewyższać 6%, a najlepiej nie powinna wynosić ponad 2%, przyczem zawartość mułu wyznacza się znaną metodą wirówkowo benzolową.

Dalsze próby wykazały, że w pewnych przypadkach, utrzymując równą temperaturę przejściową pomiędzy obiema strefami i powiększając spadek ciśnienia pomiędzy temi strefami, można odparować w strefie oddzielania wszystkie składniki lotne oleju, tak że w strefie tej pozostają tylko nielotne składniki stałe.

Naogół należy przyjąć, że każda zmiana spadku ciśnienia pociąga za sobą również zmianę temperatury w strefie oddzielania, a tem samem zmianę parowania. Czynniki te muszą się wzajemnie równoważyć, przyczem należy jeszcze wziąć w rachubę szybkość odprowadzania składników cięższych ze strefy oddzielania i wówczas można otrzymać pożądane wyniki.

Na rysunku przedstawiono schematycznie urządzenie do przeprowadzenia procesu w myśl niniejszego wynalazku.

W piecu 1 znajduje się węzownica 2, umieszczona w osobnej komorze 4, odgrodzonej od komory opałowej 3. Świeży olej płynie przewodem 5 i przez zawór 6, poczem pompa 7 włącza go przewodem 8 przez zawór 9 do węzownicy 2. Przy odpow-

wiedniem ustawieniu zaworów 9 i 10 w przewodzie 11 można cały ładunek świeżego oleju lub jego część, wprowadzać do górnej części deflegmatora 12.

Węzownicę 2 łączy przewód 14 ze znacznie większą komorą 13, która stanowi w tym przypadku strefę oddzielania. W przewodzie tym znajduje się zawór 15, regulujący ciśnienie. Z dolnej części komory 13 odchodzą z punktów znajdujących się na różnych wysokościach przewody odpływowe 16, 16', 16".

Pary, oddzielone w komorze 13, uchodzą z jej górnej części przez przewód 17, zawór 18 do deflegmatora 12. Składniki niedostatecznie rozszczerzone skraplają się w deflegmatorze, a skropliny odpływają z dolnej części deflegmatora przez przewód 19, zawór 20 do pompy 21, która tłoczy je znowu do węzownicy 2. Powrotne odprowadzanie skroplin nie jest jednak niezbędne, tak że całą ilość skroplin lub ich część można wyprowadzać nazewnątrz zapomocą przewodu 22 i zaworu 23'. Jeżeli skroplin nie wprowadza się zpowrotem do węzownicy 2, to zamiast świeżego oleju, który tutaj styka się w deflegmatorze bezpośrednio z parami, używa się innego środka chłodzącego, zapomocą którego wywołuje się częściowe skraplanie par. Można by, na przykład, przeprowadzać surowy olej przez zamkniętą rurę węzową, któraby oziębiała pary w deflegmatorze, poczem olej ten odpływałby wprost do węzownicy grzejnej 2.

Pary uchodzą z deflegmatora 12 przewodem 24 i przez zawór 25, poczem wchodzą do skraplacza 26, z którego skropliny i nieskroplone gazy gromadzą się w zbiorniku 27. Zbiornik 27 jest wykonany w znany sposób, mianowicie jest zaopatrzony w przewód odpływowy 28 z zaworem 29 dla cieczy, w przewód odpływowy 30 z zaworem 31 dla gazu i w drugi przewód odpływowy 32, w którym jest włączony zawór 33 i pompa 34', wprowadzająca część destylatu do górnej części deflegmatora 12.

Pozostałość, usunięta z komory 13, przepływa przewodem 35 do oziębiarki 36, która może być wykonana w postaci urządzenia do wymiany ciepła lub w dowolny inny sposób; należy tu również sposób oziębiania przez obniżanie ciśnienia.

Olej, podlegający rozszczepianiu w węzownicy grzejnej 2, płynie do komory 13 pod ciśnieniem niższym od ciśnienia panującego w węzownicy 2, a do spowodowania tej niżki ciśnienia służy zawór 15.

Zniżka ciśnienia spowodowana przez zawór 15 może być tak znaczna, że w komorze 13 panuje zasadniczo ciśnienie większe od atmosferycznego tylko o tyle, ażeby produkty parowania uchodziły z dostateczną szybkością, albo też ciśnienie panujące w komorze 13 może znacznie przewyższać ciśnienie atmosferyczne. Ciśnienie w strefie oddzielania reguluje się w każdym razie przez odpowiednie nastawianie zaworów po stronie wylotu par.

Zniżka ciśnienia spowodowana przez zawór 15 wywołuje również niżkę temperatury oleju, a obniżenie temperatury zapobiega, lub przynajmniej opóźnia reakcje uboczne lub polimeryzację. Komorę 13, względnie znajdujący się w niej olej, można też z zewnątrz ogrzewać lub oziębiać, zależnie od tego, jakie zamierza się osiągnąć wyniki, co zależy również od własności surowego oleju, albo od własności produktów ostatecznych.

W każdym razie niżka temperatury przy przejściu oleju z strefy ogrzewania 2 do strefy oddzielania 13 musi być, dość znaczna, bez względu na jakość oleju lub sposób przeróbki, bo temperatura oleju w tem stadium powinna się różnić o tyle od temperatury rozszczepiania, aby można zapobiec powstawaniu nadmiaru mułu i koksu. Zniżka temperatury oleju przy przejściu ze strefy ogrzewania do strefy oddzielania jest zatem ważna i najlepiej jest, jeżeli odbywa się jednocześnie ze niżką ciśnienia. W tym celu zaopatrzone jest u-

rządzenie w przewod 37 z zaworem 38, za pomocą którego dodaje się do oleju opuszczającego węzownicę 2 jakąś ciecz chłodzącą, najlepiej węglowodor. Ilość i temperaturę cieczy chłodzącej można regulować w ten sposób, ażeby obniżanie temperatury i ciśnienie dawało pożądane wyniki.

Ciecz chłodzącą można również dodawać do ciekłej pozostałości w komorze 13, poczem najlepiej używać do tego celu oleju; doprowadzanie cieczy chłodzącej do komory 13 na rysunku nie przedstawiono.

Poniżej podano przykłady liczbowe objaśniające bliżej sposób rozszczepiania oleju według wynalazku, oraz jego wartość praktyczną.

W pewnym przypadku zastosowano spadek ciśnienia 20,7 kg na cm². Przerabiany olej miał ciężar właściwy 27,5°Bé i był doprowadzany do deflegmatora 12 w takiej ilości, że olej płynący do węzownicy grzejnej 2 zawierał jedną część oleju świeżego na 7,7 części powrotnych. Temperatura przejściowa między węzownicą grzejną i strefą oddzielania wynosiła około 485°C; w węzownicy podtrzymywano ciśnienie około 21,8 kg na cm², które spadło w komorze 13 do ok. 1,09 kg na cm².

Otrzymany w ten sposób sprężony destylat wynosi ilościowo 68,5% świeżego oleju i zawiera około 58% gazoliny w odniesieniu do oleju świeżego, o temperaturze wrzenia 225°C. Olej nieodparowany usuwano szybko z komory 13 i zaraz go oziębiano. Temperatura, przy której usuwano ten olej wynosiła około 315°C, przyczem na każde 120 l oleju otrzymywano około 85 g koksu. Pozostały olej, odprowadzony z komory 13, poddano próbie wirówkowo-benzolowej, po przetrzymaniu go przez 24 godziny przy temperaturze około 100°C, przyczem stwierdzono zawartość mułu tylko 0,8%. Przez „muł” należy rozumieć wszystkie materiały nierozpuszczalne w benzolu.

Parowanie oleju po jego przejściu

przez węzownicę grzejną 2 i komorę 13, w których odbywa się rozszczepianie. przeprowadza się zatem w ten sposób, że nieodparowana część oleju wynosi tylko około 30% oleju świeżego, wprowadzonego do urządzenia.

Przy przeprowadzaniu drugiej próby praktycznej przerabiano ten sam olej i temperatura przejściowa pomiędzy węzownicą i komorą 13 wynosiła znów 485°C , lecz spadek ciśnienia pomiędzy węzownicą grzejną i strefą oddzielania wynosi 61 kg na cm^2 . Świeży olej doprowadzano do deflegmatora w takiej ilości, że na każdą część oleju świeżego zawartego w mieszaninie doprowadzanej do węzownicy grzejnej przypadało dziewięć części skroplin powrotnych. W węzownicy grzejnej panowało ciśnienie około 62 kg na cm^2 , a w komorze 13 około $1,09\text{ kg}$. Ilość sprężonego destylatu wynosiła około 35% ilości doprowadzonego oleju świeżego, przyczem destylat ten zawierał około 60% gazoliny, w stosunku procentowym do świeżego oleju, lecz ilość koksu wynosiła w tym przypadku $9\text{ kg na } 120\text{ l}$ przerabianego oleju.

Przy drugiej próbie przeróbki zachowano zatem tę samą temperaturę przejściową, lecz spadek ciśnienia podwyższono od $20,7\text{ kg}$ do 61 kg na cm^2 . Wskutek powiększenia spadku ciśnienia nastąpiło prawie całkowite odparowanie wszystkich lotnych składników świeżego oleju. Przy pewnym określonym ciśnieniu pozostaje zawsze niezależnie od temperatury rozszczepiania, stosunkowo znaczna część oleju w samej węzownicy grzejnej w stanie płynnym. Jeżeli potem ten płynny olej wchodzi do komory rozdzielania pod wyższym ciśnieniem, to parowanie w tej komorze będzie tem wydawniejsze, im większa będzie różnica ciśnień pomiędzy węzownicą grzejną i strefą oddzielania.

Omawiany proces można przeprowadzać także w ten sposób, że otrzymuje się tylko płynne produkty, mianowicie desty-

lat, zawierający wiele benzyny albo gazoliny i skropliny powrotne, zawierające nieznacznie mało mułu. Proces ten odpowiada w przybliżeniu pierwszemu przykładowi liczbowemu. Z przykładu tego wynika, że przy temperaturze przejściowej oleju około 485°C trzeba odprowadzać stosunkowo znaczną ilość ciepła przy przejściu oleju do strefy oddzielania. Odprowadzanie ciepła odbywa się przez parowanie, spowodowane przez niższe ciśnienie. Prawdopodobnie przyczyną zmniejszenia się ilości powstającego koksu jest nagły odpływ ciepła z cieczy w komorze 13, przyczem ciepła uchodzi tak wiele, że to wstrzymuje polimeryzację (której wynikiem jest powstawanie mułu i koksu), która nie dochodzi do skutku przed usunięciem skroplin powrotnych z komory 13.

Prawdopodobnie, przy każdej próbie, przy której zasadniczo wszystkie lotne składniki oleju natychmiast parują, właśnie prędkość tego parowania zapobiega powstawaniu mułu i koksu przez polimeryzację, wskutek czego ilość powstającego koksu jest bardzo nieznaczna w porównaniu z ilością koksu powstającego w rurach i kotłach do rozszczepiania oleju. Parowanie jest już zupełnie skończone zanim nastąpi polimeryzacja. Przy rozszczepianiu oleju znanymi metodami otrzymuje się nawet przy małym uzysku gazoliny $18\text{ do } 36\text{ kg}$ i więcej koksu na 120 l oleju świeżego.

W omówionym przykładzie skraplanie par w deflegmatorze 12 nie było całkowite, mianowicie nie odprowadzano tych części, których temperatura wrzenia przekraczała 225°C . Gdyby skroplone w deflegmatorze wszystkie składniki wrzące powyżej 225°C i gdyby te skropliny wprowadzono zpowrotem do węzownicy, to jest do strefy rozszczepiania, to pierwszy przykład byłby wykazal, jak z świeżego oleju można wytwarzać benzynę lub gazolinę i otrzymywać tylko pozostałość płynną o stosunkowo wielkiej wartości handlowej, podczas gdy

gazu i koksu byłoby bardzo mało. W drugim przykładzie otrzymanoby z świeżego oleju destylaty, które posiadałyby zasadniczo wszystkie własności gazoliny lub benzyny, oraz gaz i koks w proporcjach podanych powyżej.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób rozszczepiania węglodorów pod zmniejszonym ciśnieniem, przy którym olej rozkłada się na parę i płynną pozosta-

łość, znamieny tem, że zmniejszenie ciśnienia i szybkość usuwania płynnej pozostałości z przestrzeni parowania reguluje się, usuwając z pozostałości usuniętej taką ilość ciepła, aby maziste lub stałe produkty polimeryzacji pozostałości nie przekraczały uprzednio określonej ilości.

Universal Oil Products Co.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

