

## O działalności naukowej i technicznej Profesora Ignacego Mościckiego w dziedzinie technologii bituminu naftowego

Prof. dr. KAZIMIERZ KLING i WACŁAW LEŚNIAŃSKI

Pomimo tego, że sukcesy technologiczne, zdobyte na terenie międzynarodowym w elektrotechnice i elektrochemii zapewniły profesorowi Mościckiemu, po Jego powrocie ze Szwajcarii do kraju, nazwisko jednego z najwybitniejszych fachowców w tych dziedzinach, to jednak szeroki horyzont Jego myśli nie pozwolił Mu ograniczyć się do tych tylko specjalności.

Głęboka wiara, że ze zmagania się wojennych wyłoni się ta czy inna forma niepodległości Polski, nastraja Go już w czasie wojny wyjątkowo ochotnie do pracy na tych odcinkach przemysłu, które opierają się na krajowych surowcach, a tem samem dają możność doskonalenia własnych swoistych działów przemysłu.

To też nie dziw, że przebywając stale we Lwowie, głównym ośrodku przemysłu naftowego, nie odmawia Swego zainteresowania się jego problemami.

Informowany o aktualnych zagadnieniach naftowych przez ruchliwego i pełnego inicjatywy ś. p. inżyniera Władysława Szaynoka bierze na stół swej skromnej podówezas pracowni<sup>1)</sup> jeszcze w r. 1916 kilka tematów, które dzięki wrodzonej intuicji technologicznej udaje Mu się szybko i pomyślnie rozwiązać.

Podsuwa Mu to myśl szerszą. Przywołując już z zagranicy inicjatywę stworzenia w kraju placówki naukowo badawczej<sup>2)</sup>, która służyła krajowemu przemysłowi, widzi obecnie korzystną chwilę realizacji Swej myśli i organizuje Spółkę „Metan”, ograniczając się w niej narazie do szerszych ram pracy nad zagadnieniami naukowo-technicznymi, opartymi na gazie ziemnym i ropie naftowej. Nie rezygnuje jednak nigdy z szerszej podstawy i po kilku latach doprowadza do przekształcenia skromnej spółki na stowarzyszenie społeczne — Chemiczny Instytut Badawczy — mające już dotychczas za sobą szereg lat owocnej pracy w wielu dziedzinach polskiego przemysłu chemicznego. Godnem jednak przypomnienia — zwłaszcza obecnie — jest fakt, że Chemiczny Instytut Badawczy bierze swój początek z „Metanu”, a temsamem z przemysłu naftowego.

<sup>1)</sup> zajętej przeważnie przez Szpital wojskowy.

<sup>2)</sup> por. odczyt profesora Ignacego Mościckiego p. t. „O powstaniu Chemicznego Instytutu Badawczego i jego zadaniach z punktu widzenia rozbudowy przemysłu chemicznego w Polsce” wygłoszony na nadzwyczajnym posiedzeniu Pol. Tow. Chemicznego dnia 1 czerwca 1922 r. *Przemysł Chem.* 6, 173 (1922).

Z okazji trzydziestoletniego jubileuszu pracy naukowej i technicznej profesora Mościckiego chcemy w niniejszym artykule zestawzić ważniejsze Jego prace z dziedziny bituminu naftowego, przypadające głównie na okres lwowski od r. 1916 do chwili Jego wyboru na Prezydenta Rzeczypospolitej. Poczujemy się do tego obowiązku i z tej racji, że w ciągu wielu lat, specjalnie w dziale prac naftowych byliśmy bliskimi Jego współpracownikami, korzystając z Jego głębokiej wiedzy i tej niecodziennej, niespopolitej twórczej intuicji.

Z ważniejszych działów prac naftowych profesora Mościckiego dają się wyróżnić:

- 1) prace nad problemem rozdzielania naturalnych emulsyj ropnych,
- 2) prace nad dystalacją zachowawczą,
- 3) prace nad metodą otrzymywania gazoliny z gazów ziemnych drogą absorbcyjną,
- 4) inne prace, jak nad chlorowaniem metanu, ekstrakcją wosku ziemnego, pirogenetycznym rozkładem węglowodorów naftowych i t. p.

### I. Prace nad rozdzielaniem emulsyj wodno-olejowych.

Prace te wynikły z realnej potrzeby ratowania olbrzymich, w tysiące wagonów idących, ilości ropy naftowej w formie t. zw. „kału ropnego” t. j. emulsji naturalnej, które wobec braku dotychczas racjonalnej metody ich regeneracji stanowiły przykry odpad przy produkcji ropy i najczęściej usuwane były do rzek. Zanieczyszczanie rzek spowodowały jeszcze w czasach austriackich ustawowy nakaz budowy t. zw. „łapaczek”, które część kału ropnego chwytaly do pewnego rodzaju zatok obok urządzonych. Coroczne wylewy zabierały zazwyczaj nagromadzony kał i przyczyniały się do jego trwałego usuwania.

Problem racjonalnego oczyszczania naturalnej emulsji ropnej został przez profesora Mościckiego w r. 1917 ku zupełnemu zadowoleniu sfer przemysłowych pomyślnie rozwiązany i przysporzył zagłębiu borysławskiemu olbrzymie ilości ropy zdatnej do dalszej przeróbki<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> Fabryka Olejów Mineralnych w Drohobyczu używała w swych instalacjach przerabiających „kał ropny” z łapaczek na rzece Tyśmienicy i Łoszeni w latach 1917 — 1932: 11430 t ropy. Pozatem poważne ilości ropy uzyskiwała firma „Gazolina”.



Spółka „Metan”, a później „Chemiczny Instytut Badawczy”, któremu oddał profesor Mościcki odpowiednie patenty, czerpał z nich przez szereg lat poważne dochody licencyjne. Zaznaczyć jednak należy, że wobec prostoty metody szereg przedsiębiorców prywatnych wykorzystywał patenty na własną rękę, tak, że cyfry przeróbki oficjalnej nie są miarą tych ilości ropy, które dzięki patentom profesora Mościckiego zostały istotnie uratowane.

Problem rozdzielania emulsyj olejowych znalazł swój wyraz w trzech patentach: w patencie podstawowym z 17 lutego 1917 r., w patencie o dociskaniu gazu obojętnego z dnia 29 marca 1918 r. i w patencie uwzględniającym metodę ciągłą z 30 marca 1918 r.

Opis patentu podstawowego<sup>4)</sup> brzmi:

„Trudności wydzielenia wody z emulsyj oleju skalnego lub innych emulsyj olejowych usiłowano dotychczas usuwać przez ogrzewanie. Jednak w większości wypadków, nawet przy bardzo długim czasie odstawiania, wydzielenie fazy wodnej zachodziło tylko w sposób niezupełny.

Przedmiot niniejszego wynalazku opiera się na tem, że zmniejszenie lepkości cieczy, potrzebne do szybkiego i zupełnego wydzielenia fazy wodnej, da się osiągnąć dopiero w temperaturze wyższej, którą jednak można uzyskać tylko pod ciśnieniem większem od atmosferycznego.

Aby wywołać ten stan zmniejszonej lepkości, ogrzewa się zatem emulsję w naczyniach zamkniętych do temperatur przenoszących 100° C pod ciśnieniem conajmniej 1 atmosfery ponad ciśnienie atmosferyczne, utrzymuje się ją w tych warunkach przez pewien czas, a następnie oziębia conajmniej poniżej temperatury odpowiadającej punktowi wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym, poczem można kolejno odbierać wydzielone fazy, wodną i olejową.

Oddzielanie wody może odbywać się przez podgrzewanie w kotłach albo przez wprowadzenie pary wodnej pod ciśnieniem do naczynia, w którym zachodzi reakcja rozdzielania. Czas potrzebny do rozdzielania zależy od składu emulsji i od wielkości zawieszonych w niej cząstek wody. Proces oddzielania można skrócić przez mieszanie emulsji w stanie zmniejszonej lepkości, poczem zawartość zbiornika pozostawia się w spokoju do oddzielenia.

Przykład. Emulsję ropy naftowej świeżo z szybu добыта ogrzewa się bez zmieszania do temperatury odpowiadającej ciśnieniu

8 atmosfer. Po 4 godzinach ogrzewania następuje rozdzielanie emulsji na 56% roztworu soli i 44% ropy (oleju skalnego). Także ogrzewanie do temperatury odpowiadającej ciśnieniu 5 do 6 atmosfer daje ten sam rezultat, jednakże oddzielanie przy równoczesnem mieszaniu wymaga wówczas około 10 godzin czasu.

Zastrzeżenia patentowe: Metoda oddzielania wody lub roztworów wodnych z emulsji oleju skalnego i innych emulsyj olejowych przez ogrzewanie, tem znamienna, że emulsje ogrzewa się do temperatur przenoszących 100° przy równoczesnem zastosowaniu ciśnienia conajmniej 1 atmosfery ponad ciśnienie atmosferyczne, ewentualnie przy równoczesnem mieszaniu”.

Widać z powyższego opisu, że warunkiem pomyślnego rozwiązania problemu jest użycie zwiększonego ciśnienia, umożliwiającego w podwyższonej temperaturze takie zmniejszenie lepkości fazy olejowej i takie zmiany warunków napięcia powierzchniowego fazy dyspersyjnej, że w tych zmienionych warunkach następuje stosunkowo szybkie rozwarstwienie się obu faz, olejowej i solankowej. Przy dalszej jednak krytyce myślowej procesu przychodzi profesor Mościcki do wniosku, że do racjonalnego i możliwie dokładnego rozdzielania się faz przyczyni się zapewne nie należytego spokoju, zwłaszcza w okresie oziębiania rozdzielonych faz, którego nie uzyskuje się przez zwykłe studzenie po uchyleniu źródła ogrzewania. Stąd wylania się druga myśl dodatkowa o potrzebie ustawicznego utrzymywania nadciśnienia podczas okresu stygnięcia przez dociskanie jakiegoś obojętnego gazu.

Treść tej nowości jest ujęta w opisie patentowym<sup>5)</sup> w ten sposób:

„Powszechnie znane są trudności usuwania wody lub wodnych roztworów z emulsyj oleju skalnego, olejów mineralnych i olejów ze smoły pogazowej albo usuwanie ciał stałych zawieszonych w olejach.

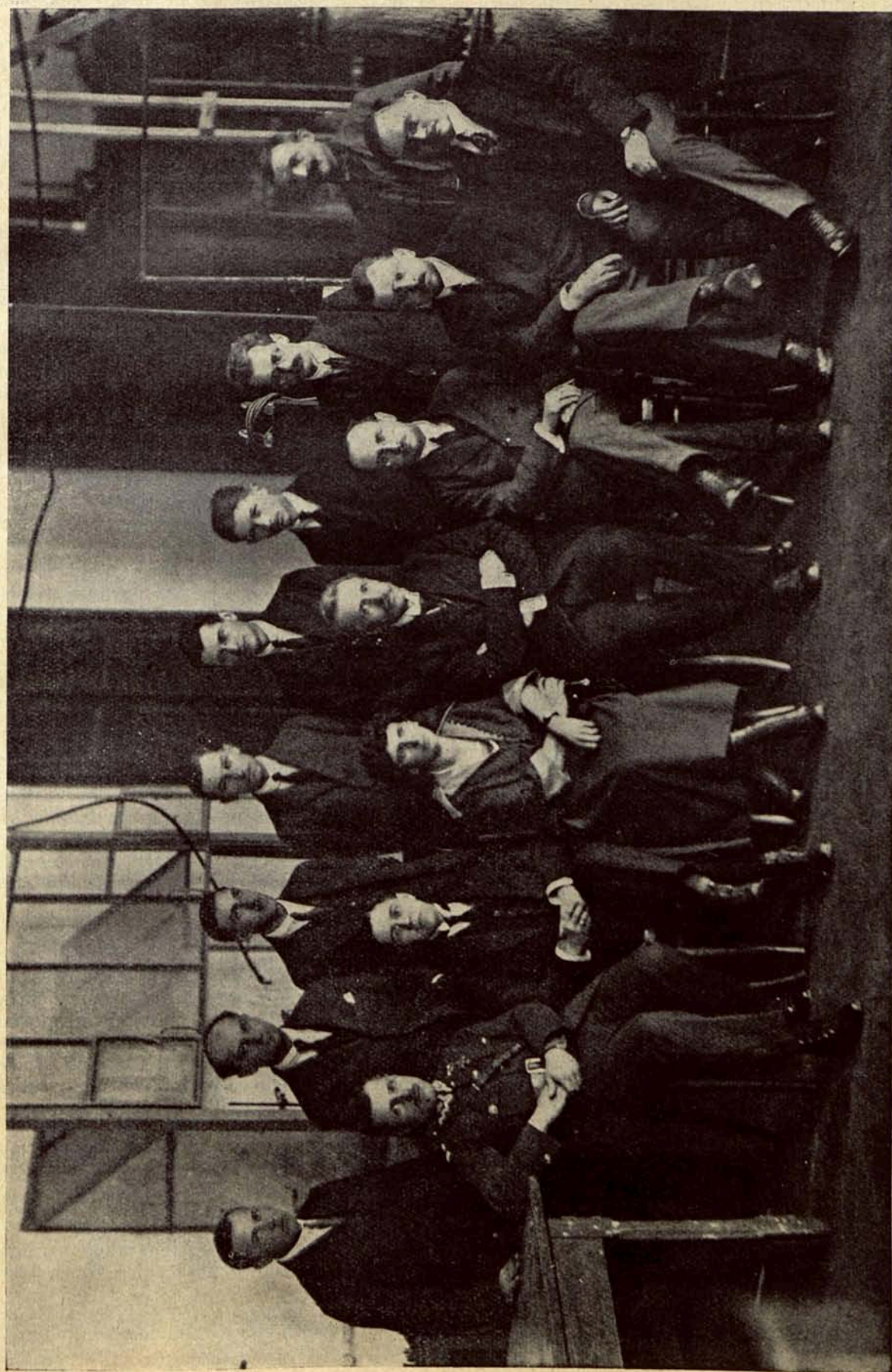
Próbowano już oczyszczać oleje w ten sposób, że ogrzewano zanieczyszczone oleje do wyższych temperatur, stosując równocześnie ciśnienie wyższe od atmosferycznego, przy czem odpowiednio przez to zmniejszona lepkość umożliwia oddzielanie zanieczyszczeń.

Praktyczne wykonanie tego postępowania, według którego zemulgowany i zanieczyszczony olej ogrzewa się w zbiorniku do wyższej temperatury pod ciśnieniem wyższem od atmosferycznego, utrzymuje się go

<sup>4)</sup> „Metan” S-ka z ogr. odp. Lwów. „Metoda oddzielania wody lub roztworów wodnych z emulsyj oleju skalnego i innych emulsyj olejowych” P. Nr. 164 k. 23 c) z pierwszeństwem austrijackiem z 17 lutego 1917 r.

<sup>5)</sup> „Metan” S-ka z o. o. Ignacy Mościcki i Kazimierz Kling Lwów. „Metoda oczyszczania oleju skalnego, olejów mineralnych, olejów ze smoły pogazowej lub t. p.” P. Nr. 160 Kl. 23 b) z pierwszeństwem austrijackiem z dn. 29 marca 1918 r.





Profesor Ignacy Mościcki w gronie swoich współpracowników we Lwowie w roku 1922.



w temperaturze tej przez pewien czas, następnie ochładza się conajmniej do temperatury odpowiadającej temperaturze wrzenia wody pod ciśnieniem atmosferycznym i odbiera oddzielone fazy materiału wyjściowego, wykazuje następujące wady:

1. Metoda ta wymaga pozostawienia ogrzanego pod ciśnieniem oleju przez pewien okres czasu w zupełnym spokoju dla sedymentacji i rozdzielenia się faz. Jednak przez oziębianie się wypełnionej parami wolnej przestrzeni ponad olejem zachodzi powolne skraplanie pary; pociąga to za sobą wyparowanie fazy wodnej, skutkiem czego wznoszące się ku górze bańki pary wodnej mieszają fazę olejową i zakłócają ten niezbędny dla rozdzielenia spokój cieczy.

2. Najmniejsze nieszczelności armatury powodują obniżenie ciśnienia w aparacie, a przez to również wywołują daleko idące zakłócenia wymaganego spokoju; przy dłuższym używaniu aparatu zakłócenia takie tylko z trudnością dadzą się uniknąć.

3. Podobne zakłócenia spokoju cieczy ma miejsce wtedy, gdy przyspieszy się opróżnianie aparatu, chcąc uniknąć pochłaniającego wiele czasu wyczekiwania, aż temperatura zwłaszcza fazy wodnej opadnie conajmniej do 100°.

4. W niektórych wypadkach jak np. przy przeróbce tych emulsyj smoły pogazowej, u których ciężar gatunkowy fazy olejowej jest ten sam lub prawie ten sam co ciężar gatunkowy fazy wodnej, bywa korzystniej opróżniać aparat wtedy, gdy odpowiednio ogrzana smoła, jako oddzielona oleista faza dzięki swemu wyższemu współczynnikowi rozszerzalności, znajduje się ponad fazą wodną. Przy dotychczas znanej metodzie taki sposób postępowania nie jest jednak możliwy bez zastosowania specjalnych środków i bez naruszenia spokoju.

Wszystkie trudności te i braki usuwa nowa metoda oparta na następującym wynalazku. Istotną cechą tego wynalazku jest zwiększenie i ustawiczne utrzymywanie ciśnienia wyższego od atmosferycznego w przestrzeni wolnej zapomocą dowolnego gazu np. powietrza ściśniętego etc. i to zarówno w czasie spokoju, jak w stadium opróżniania aparatu, co zapewnia, nawet przy odpuszczaniu płynów w stanie ogrzanym, zachowanie zupełnego spokoju cieczy, niezbędnego dla oddzielenia i odstania się.

Jako przykład dokładności opisanej metody mogą służyć doświadczenia poczynione przy regeneracji zużytych olejów smarowych. Po ukończeniu procesu odbiera się z aparatu całą wodną fazę, potem szlam, a następnie warstwę oleju zawierającą w postaci zawie-

sin substancje asfaltowe, które tworzą się z samego oleju smarowego przez proces asfaltowania się w czasie ruchu maszyn. Nakoniec odchodzi całkowicie zregenerowany olej, który pod względem jakości odpowiada zupełnie olejowi świeżemu, a nawet przy niektórych gatunkach przewyższa go.

Dzięki nowej metodzie osiąga się zarazem skrócenie czasu napełniania aparatu, a to przez odpuszczanie poszczególnych faz w stanie ogrzanym, albo przez energiczne chłodzenie wewnętrzne.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda oczyszczania oleju skalnego, olejów mineralnych, smoły lub t. p. tem znamieną, że poddany czyszczeniu materiał podgrzany do wyższej temperatury pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, utrzymuje się w tej temperaturze przez pewien okres czasu dla oddzielenia zanieczyszczeń, a następnie oziębia się, przyczem do przestrzeni parowej wtłacza się dowolny gaz obojętny, np. powietrze lub t. p. aby uniemożliwić proces gotowania i odparowania, wywołany przez oziębianie się przestrzeni parowej albo przez nieszczelności armatury.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, tem znamieną, że do przestrzeni parowej wtłacza się dowolny gaz, np. powietrze lub t. p. jeszcze przed rozpoczęciem procesu oziębiania, a to w tym celu, aby umożliwić odpuszczanie oddzielnych faz oczyszczonego materiału w stanie podgrzanym bez obawy spowodowania procesu gotowania i odparowywania przy zwiększeniu przestrzeni parowej".

Z obu opisów patentowych wynika, że treścią nowości była metoda oczyszczania emulsyj metodą najprostszą, perjodyczną, kiedy ogrzewało się „kał ropny” w szczelnych kotłach wytrzymujących parę atmosfer nadciśnienia i oziębiało bez dociskania obojętnego gazu lub dociskając go podczas okresu stygnięcia.

Wprowadzona na terenie borysławskim metoda perjodyczna prof. Mościckiego, zwana też „metodą Metanową” przyjęła się szybko, zapoczątkowana przez ówczesną rządową Fabrykę Olejów Mineralnych w Drohobyczu, która jako obecny „Polmin” stosuje ją dotychczas dla kału ropnego chwytanego w swych „łapaczkach”. Bliższe szczegóły metody perjodycznej znajdują się w artykule profesora Mościckiego<sup>6)</sup>, który ukazał się w roku 1917, a który w obecnym rekapitulacyjnym zestawieniu Jego prac w ważniejszych ustępach przytaczamy:

„O ile ropa naftowa i jej frakcje są w wodzie nader trudno rozpuszczalne, o tyle łatwo

<sup>6)</sup> Prof. I. Mościcki i Dr. K. Kling. O wodnych emulsjach olejowych i ich rozdziale. *Metan* I, 121 (1917).



tworzą z wodą lub z roztworami wodnymi mniej lub więcej trwałe emulsje.

Jest rzeczą fizycznie usprawiedliwioną, że o ile uda się jedną fazę ciekłą rozbić na bardzo drobne kuleczki, wówczas przy nader dużej krzywiznie ich powierzchni zmienia się tak napięcie powierzchniowe, iż tworzy się — przy odpowiedniej lepkości obu faz — trwała emulsja.

Łatwość emulgowania się rop i ich frakcji wyższych tłómaczą też i właściwym ich składem chemicznym, odnosząc ją do obecności małych ilości mydeł naftenowych.

Emulsje surowej ropy są albo naturalne, wydobywające się z szybów wraz z ropą, lub też tworzą się sztucznie (np. przez wprowadzanie pary nieszczelnymi rurami przy ogrzewaniu zbiorników, przedgrzewaczy i t. p.).

Emulsje naturalne występują w mniejszych lub większych ilościach we wszystkich prawie terenach, obfitujących w ropę naftową.

Tego rodzaju emulsje naturalne zawierają najczęściej nie wodę słodką, ale słoną, wykazującą skład solanek, towarzyszących pokładowi naftowemu.

Rozważania geologiczne pozwalają wnosić, że gros emulsji naturalnej występuje na granicy między solanką, układającą się w horyzontach niższych, a górną warstwą ropną, jako od niej lżejszą.

Tak zwane zawadnione szyby, przy których dochodzimy już do granicy ropno-wodnej obfitować też muszą w naturalne emulsje, co stwierdzają u nas należycie szyby tustanowickie.

W gwarze borysławskiej określają tamtejszą naturalną emulsję nazwą „kału ropnego”, emulsję natomiast lekkich rop zachodnio-galicyskich określają niejednokrotnie nazwą „czerwonicę”, pochodzącą od rdzawo-czerwonej barwy tej emulsji.

Tak „kał” jak „czerwonicę”, zawierające 40 — 60% solanki, ze względu na trudności przy procesie dystylacji w rafineryach (szumienie, przerzucanie, nagryzanie ścian kotłów z powodu wydzielającej się soli i t. p.) uważano najczęściej za materiał odpadkowy i jako taki usuwano do rzek.

Do emulsyj sztucznych zaliczyć też należy wszelkie emulsje dystylatów ropnych. Tworzą się one tem łatwiej, im wyższy jest ciężar gatunkowy frakcji, a tem samem jej lepkość. Znaną jest uporeczywość tworzenia się emulsyj wyższych frakcji olejowych przy procesie rafinacji.

Do niepożądanych i przykrych zjawisk w technice zaliczyć należy też emulgowanie się

olejów smarowych, spotykających się z parą wodną w maszynach i turbinach parowych. Tam to olbrzymie ilości drogiego oleju smarowego w stosunkowo krótkim czasie emulgują się z łatwością z wilgotną parą wodną, tworząc drobną zawiesinę o kilkudziesięciu niekiedy procentach wody.

Nie brakło też w technice rozlicznych metod polecanych do regeneracji tak naturalnych jak sztucznych emulsyj olejowych, wszystkie jednak znane dotychczas cechuje kosztowność lub niekompletność działania.

Dla odwadniania zemulgowanej ropy zalecają należyte przedgrzewanie węzownicami parowymi lub gorącymi pozostałościami, co niewątpliwie działa do pewnego stopnia, dalekie jest jednak od zupełności.

Inna kategoria wyłączności patentowych stara się zwiększyć ciężar gatunkowy fazy wodnej przez sztuczne obciążenie solami, lub t. p. Znane są też metody wskazujące na łatwość rozbijania się emulsyj przy użyciu ostrych sproszkowanych materiałów (ostrego piasku, opilek metalowych i t. p.<sup>7)</sup>.

Nie brak też interesujących, na zgoła innych zasadach opartych metod, jak np. metoda Cottrella polegająca na wprowadzaniu emulsji w silne pole elektrostatyczne, skutkiem czego poruszające się drobne kropelki łatwiej ze sobą się zlewają.

Uznawszy aktualność sprawy łatwego i taniego rozdziału emulsyj ropnych i olejowych, zajęliśmy się nią i przeprowadziliśmy szereg prób, mających na celu rozwiązanie tego ważnego problemu.

Wychodząc z założenia, że zmniejszenie lepkości skutkiem ogrzania sprzyja łączeniu się kropelek wodnych emulsji, poszliśmy dalej w tym kierunku i postanowiliśmy czynić próby rozdziału pod wyższym ciśnieniem w nadziei, że zmniejszenie lepkości przy wyższej temperaturze, odpowiadającej zwiększonemu ciśnieniu, sprzyjać będzie rozdziałowi faz i skróci czas tegoż rozdziału.

Badania eksperymentalne, wykonane na emulsji słodko-wodnej pochodzącej ze zbiorników Miejskich Zakładów Elektrycznych we Lwowie, jakoteż na oryginalnej emulsji naturalnej, słono-wodnej pochodzącej ze szybu „Mamcia” w Borysławiu potwierdziły w zupełności przypuszczenia.

Pierwsze badania przeprowadzone w rurach szklanych, zatopionych w piecu kanonowym z emulsją słodko-wodną pozwalały wnosić, że nasze przewidywania są słuszne.

<sup>7)</sup> Bardzo korzystnie na rozdzielanie się emulsyj działa też dodawanie fenoli, stosowane według doświadczeń i patentów Dr. T. Kuczyńskiego, wprowadzone do przemysłu później w r. 1922. *Przemysł Chem.* 7, 48 (1923).



Rezultaty doświadczeń były bez zarzutu gdyśmy przeszli do badania większych próbek i zamiast rur użyli większego autoklawu laboratoryjnego.

Schodząc coraz niżej z temperaturą i ciśnieniem od ośmiu atmosfer w dół, przekonaliśmy się, że z emulsji naturalnej, pochodzącej ze szybu „Mamcia”, o średniej zawartości solanki 56% oddzielić można w przeciągu 2 godzin już przy użyciu dwu atmosfer nadwyżki ciśnienia prawie całą ilość solanki, tak, że analiza dystylacyjna części ropnej nie wykazywała więcej niż 0,2 — 0,4% wody.

Ogrzewanie porównawcze tej samej emulsji w temperaturze 100° bez użycia nadwyżki ciśnienia nawet przez 12-cie godzin nie wydzieliło więcej niż 1/3 solanki, która i tak pochodziła z większych kropelek, łatwiej się zlewających, podczas gdy dalsze rozdzielanie się emulsji było coraz trudniejsze i powolniejsze.

Do podobnie pomyślnych rezultatów dochodziliśmy również przy badaniu metodą ciśnieniową „czerwonicy” zachodnio-galicyskiej, pochodzącej z Ropienki. Przy zawartości solanki dochodzącej do 70% otrzymywaliśmy po oddzieleniu ropę o zawartości paru dziesiętnych procentu wody (ciśnienie: 2 do 3 atmosfer; czas: 2 godziny).

Trudności w rozdziale kałów naturalnych zachodziły najczęściej tylko wówczas, gdy obok wielkiej ilości gliny w formie delikatnego iłu było tylko niewiele części bitumicznych<sup>8)</sup>.

Próby stosowania na większą skalę fabryczną naszej metody rozdziału kału ropnego, którą zgłosiliśmy do ochrony patentowej dla firmy „Metan” S-ka z o. o. we Lwowie dały bardzo zadowalające wyniki.

Sprawą przeróbki emulsyj naszą metodą zainteresowała się firma „Gaz ziemny” S-ka z o. o. we Lwowie i rozpoczęła przeróbkę kału przy kopalni „Felicja Renata” w wybudowanym do tego celu urządzeniu w Tustanowicach.

Następną, jeszcze na większą skalę urządzoną instalację przeróbki kału ropnego naszą metodą, pochodzącego z „łapaczki” na rzece Łoszeni umieściła drohobycka Fabryka Olejów Mineralnych<sup>9)</sup>.

Blizsze szczegóły nowej metody na tle innych metod stosowanych do rozdziału emulsyj ropnych znaleźć można w artykule Dr. St. Pilata i inż. W. Piotrowskiego<sup>10)</sup>.

W parę miesięcy po wprowadzeniu do przemysłu metody perjodycznej, opracowuje profesor Mościcki projekt uwzględniający dalsze doskonalenie metody przez zastosowanie metody ciągłej do procesu rozdzielania naturalnej emulsji ropnej, która wkrótce zostanie zakupiona przez Karpackie Towarzystwo Naftowe.

Nową myśl patentową<sup>10)</sup> ilustruje przytoczony poniżej opis:

„Znana jest metoda oddzielania wody albo wodnych roztworów z emulsji oleju skalnego, olejów mineralnych i olejów smołowych w ten sposób, że zanieczyszczone oleje ogrzane pod wyższym od atmosferycznego ciśnieniem do wyższej temperatury, utrzymuje się przez pewien czas w tym stanie zmniejszonej lepkości, następnie oziębia się co najmniej do temperatury, odpowiadającej temperaturze wrzenia wody, pod ciśnieniem atmosferycznym, poczem osobno odbiera się oddzielone fazy, przyczem ten sam proces powtarza się zawsze z nową partją oleju. Niniejsza metoda dotyczy ulepszenia znanego sposobu w tym sensie, że proces można wykonywać nie perjodycznie, lecz sposobem ciągłym, przez co oszczędza się czas, pracę i energję cieplną, a zarazem wyzyskuje się lepiej aparaty służące do wykonywania metody.

Istota nowej metody polega na tem, że poddaną czyszczeniu emulsję olejową tłoczy się przez ogrzane naczynie, ogrzane przewody rurowe lub t. p., gdzie podgrzewa się ją ponad 100° pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego. Zbiornik będzie napelniał się powoli, przyczem w czasie powolnego wznoszenia się cieczy zachodzi rozdział obu składników tak, że odwodniona faza olejowa może wypływać przez przewidziany na górze zbiornika wentyl ciśnieniowy, zaś faza wodna zbierająca się w dolnej części zbiornika może po odstaniu odpływać przez umieszczony u dołu zbiornika wentyl ciśnieniowy.

Ogrzaną emulsję trzeba wprowadzać do zbiornika tak wolno i w taki sposób ją tam rozprowadzać, by w płynie znajdującym się już wewnątrz zbiornika nie wywoływać żadnych szkodliwych prądów, które mogłyby zakłócać spokój niezbędny dla rozdzielania faz. Osiąga się to najlepiej w ten sposób, że to wprowadzenie emulsji rozkłada się możliwie na cały przekrój zbiornika tak, że wypływ z poszczególnych otworów rozdzielczych może odbywać się tylko powoli.

W czasie wykonywania procesu zawartość zbiornika składa się z następujących warstw:

<sup>8)</sup> Przy próbie kału o zawartości 7,3% iłu, 11,2% ropy, 81,5% solanki, wydzielanie ropy było niezupełne.

<sup>9)</sup> Ueber die Verarbeitung von Rohölemulsionen. Bergbau u. Hütte 161 — 263 (1918). Referat z tego artykułu K. Klinga: O przeróbce emulsji ropnej. Metan 2, 92 — 96 (1918).

<sup>10)</sup> „Metan” S-ka z o. o. Ignacy Mościcki i Kazimierz Kling. Lwów. „Metoda i urządzenie do ciągłego oddzielania wody lub wodnych roztworów soli z emulsyj oleju skalnego lub innych emulsyj olejowych”. P. Nr. 167 Kl. 23 c) z pierwszeństwem austriackiem z dn. 30 marca 1918 r.



W dolnej części zbiornika znajduje się faza wodna; ponad nią jest warstwa emulsji uzupełniana ciągle zapomocą wspomnianych urządzeń dopływowych; ponad nią mamy warstwę emulsji o coraz to mniejszej w kierunku ku górze zawartości wody, podczas gdy w górnej części zbiornika znajduje się olej czysty i odwodniony.

Przy emulsjach olejowych rozdzielających się trudno, które wymagają do rozdzielania dłuższego czasu, umieszcza się najracjonalniej dwa lub więcej zbiorników za sobą.

Niekiedy korzystnie bywa wbudować we wnętrzu zbiornika szereg powierzchni zaporowych, które mają za zadanie przeciwdziałać powstawaniu niepożądanych prądów w sferze emulsji.

Jako takie powierzchnie zaporowe i tłumiące mogą służyć płyty lub tace z otworami, siatki lub t. p.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda oddzielania wody lub wodnych roztworów soli z emulsji oleju skalnego lub innych emulsyj olejowych, tem zamienna, że emulsję olejową, ogrzaną do wyższej temperatury pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, przeprowadza się ciągłym strumieniem przez zbiornik izolowany od strat ciepła, w którym panuje ciśnienie wyższe od atmosferycznego, przyczem ciecz przebywa we wnętrzu zbiornika przez czas potrzebny do rozdzielania i wnosi się w nim ku górze, a równocześnie zapobiega się powstawaniu prądów szkodliwych dla rozdzielania i osadzania się tak, że odwodniona faza olejowa może odpływać stale górą, zaś zbierająca się u dołu faza wodna stale lub periodycznie odpływać u dołu zbiornika.

2. Urządzenie do wykonywania metody według zastrzeżenia 1, tem znamienne, że we wnętrzu zbiornika umieszcza się powierzchnie zaporowe celem zapobieżenia szkodliwym prądom.

Karpackie Towarzystwo Naftowe po zakupieniu licencji buduje w swych warsztatach w Gliniku Marjampolskim szereg aparatów ciągłych i rozpowszechnia je tak na terenach własnego przedsiębiorstwa, jak też sprzedaje je przedsiębiorstwom obcym. Aparaty ciągle systemu prof. Mościckiego zwane „Metanami” znalazły praktyczne zastosowanie w kilkudziesięciu instalacjach. Zakupiły je między innymi takie koncerny i firmy jak: Galicyjskie Karpackie Towarzystwo Naftowe, „Nafta”, „Fanto”, „Dąbrowa”, Gartenberg & Schreier, Naftowy Przemysł Małopolski i inne.

Szczegóły aparatów ciągłych, których wyłączne zastępstwo z wyjątkiem Stanów Zjednoczonych Ameryki posiadało Galicyjskie Karpackie Naftowe Towarzystwo Akcyjne,

dawniej Bergheim i Mac Garvey, podane są w artykule inż. Leona Burka<sup>11)</sup>.

Bliższe omówienie zasady nowej metody ciągłej rozdzielania emulsyj wodno-olejowych znajdujemy w dawniejszym artykule prof. Mościckiego<sup>12)</sup>, który w tym miejscu w najważniejszych ustępach przytaczamy:

„Już poprzednio podano [„Metan” 1, str. 121 i nast. (1917)] krótką wzmiankę o opracowaniu nowej metody rozdzielania emulsyj olejowych i o jej zastosowaniu na większą skalę fabryczną w zagłębiu borysławskim do przeróbki obficie tam występującej naturalnej emulsji ropnej t. zw. „kału ropnego”.

Treścią niniejszego artykułu będzie bliższe omówienie wspomnianej metody, jej zalet i wad, oraz doniesienie o dalszych jej ulepszeniach.

Zanim przejdzie się do krytycznego rozpatrzenia samych metod, warto parę słów poświęcić zjawisku tworzenia się trwałych emulsyj.

Emulsję dwóch nierozpuszczalnych w sobie cieczy możemy uważać jako mieszaninę niejednorodną z obu cieczy, z których przynajmniej jedna znajduje się w stanie daleko posuniętego rozpylenia (dyspersji).

Najważniejszymi czynnikami trwałości emulsyj, są stopień dyspersji i lepkość składników, gdyż od obu tych czynników zależy napięcie powierzchniowe oddzielnych rozpylonych cząstek kształtu kulistego.

To właśnie napięcie powierzchniowe przeciwdziała bezpośrednio zlewaniu się oddzielnych kuleczek, uniemożliwiając samorzutne rozdzielanie się obu faz pod wpływem różnicy gęstości.

Nasze metody rozdzielania trwałych emulsyj korzystają z faktu, że w wyższych temperaturach zmniejsza się napięcie powierzchniowe cieczy. A ponieważ zmniejszenie się napięcia powierzchniowego takich olejów jak olejów ropnych w stopniu wystarczającym do rozdzielania ich trwałych emulsyj wodnych następuje dopiero w temperaturach wyższych niż 100°C, przeto stosujemy nadwyżkę ciśnienia, chcąc przez ogrzanie umożliwić rozdzielanie się obu faz: olejowej i wodnej.

Dotychczas wprowadzone na większą skalę fabryczną urządzenia techniczne do rozdzielania naszą metodą naturalnej emulsji ropnej, składają się w zasadzie z kotła zamkniętego hermetycznie, opatrzonego manometrem, ogrzewanego czyto gazami spalania

<sup>11)</sup> inż. Leon Burek: Opis oczyszczalnika emulsyj ropnych „Metan” systemem ciągłym. Przemysł Chem. 7, 281—289 (1923).

<sup>12)</sup> Prof. I. Mościcki i Dr. K. Kling. „O nowych metodach technicznych rozdziału emulsyj wodno-olejowych”. Przemysł Chem. 4, 2, (1920).



czyto zapomocą pary w sposób bezpośredni lub pośredni.

Odpowiednia armatura, składająca się z rurociągów zasilających i odpustowych dopełnia urządzenia.

Proces rozdzielania odbywa się tutaj w sposób perjodyczny. Napełnia się kocioł do przewidzianej wysokości i nagrzewa jego zawartość do temperatury  $120^{\circ} - 140^{\circ}\text{C}$ , zależnie od jakości emulsji, przyczem ciśnienie wywołane sumą prężności obu faz podnosi się do wysokości 2 — 6 atmosfer. W tym stanie podniesionej temperatury utrzymuje się zawartość kotła przez 2 — 4 godzin zależnie od rodzaju emulsji, co zazwyczaj w zupełności wystarcza do kompletnego rozdzielania emulsji na fazę olejową i wodną.

Nieodzownym warunkiem należytego rozdzielania się obu faz jest jaknajwiększa szczelność kotła i jego armatury, a zwłaszcza tej części, która styka się z fazą parową. Gdyby bowiem para mogła wydostawać się, wywołany skutkiem tego ubytek ciśnienia powodowałby wrzenie dolnej fazy wodnej, a temsamem szkodliwe krążenia w cieczach.

Przy opróżnianiu kotła należy uważać, aby przez nieodpowiednie operowanie wentylami nie spowodować spadku ciśnienia w kotle poniżej prężności par fazy wodnej, a skutkiem tego, aby nie wywołać jej wrzenia i tworzenia się na nowo emulsji. Aby uniknąć tych szkodliwych zaburzeń można przed opróżnieniem kotła ochłodzić fazę wodną poniżej  $100^{\circ}\text{C}$ , albo też cały proces opróżniania przeprowadzić przy sztucznie wytworzonej nadwyżce ciśnienia.

Tyle o metodzie już poprzednio opublikowanej.

Obecnie przechodzimy do sprawozdania z poczynionych ulepszeń, mających na celu wykonywanie procesu rozdzielania emulsyj wodno-olejowych nie perjodycznie, ale sposobem ciągłym, przez co oszczędza się czas, pracę i energię cieplną, a zarazem wyzyskuje się lepiej aparaty, służące do wykonywania tej metody.

Istota nowej metody polega na tem, że poddaną przeróbce emulsję olejową przetłacza się pod ciśnieniem w sposób ciągły przez system podgrzewaczy do większego, najodpowiedniej pionowo ustawionego zbiornika, izolowanego należyte od strat ciepła. W tym zbiorniku emulsja, już poprzednio podgrzana, podnosi się zwolna ku górze. Przekrój i wysokość zbiornika są tak dobrane, że cząstki przepływającej przezeń emulsji muszą pozostawać parę godzin (2 — 4) w podwyższonej temperaturze, wystarczającej do rozdzielania faz. Podczas tego powolnego wznoszenia się cieczy w zbiorniku zachodzi rozdział obu

składników tak, że w górze zbiornika już zupełnie odwodniona faza olejowa wypływa automatycznym wentylem ciśnieniowym, a faza wodna, zbierająca się u dołu odpływa wentylem dolnym.

W czasie trwania procesu zawartość zbiornika, pozostającego w ciągłym choć powolnym ruchu, składa się z następujących warstw: w dolnych częściach zbiornika znajduje się faza wodna, ponad nią warstwa emulsji o coraz mniejszej ku górze zawartości wody, podczas gdy w górnej części zbiornika znajduje się olej czysty i odwodniony.

Jak widzimy z tego obrazu w zbiorniku używanym w tej metodzie brak jest zupełnie fazy parowej w odróżnieniu od metody perjodycznej. Osiąga się to nastawiając automatyczny wentyl odpływowy dla fazy olejowej na ciśnienie wyższe aniżeli suma prężności obu faz ciekłych. Skutkiem takiego urządzenia wyklucza się z góry możliwość wrzenia cieczy, a tem samem zapewnia się pożądany dla procesu rozdzielania się spokój w zbiorniku.

Aby nie dopuścić do zaburzeń, powodowanych niepożądanym krążeniem cieczy pod wpływem różnic temperatury, wewnątrz zbiornika zaopatrzone jest w odpowiednie blaszane przegrody, zmuszające cząsteczki cieczy do przebywania dłuższej drogi. Podczas, gdy górny wentyl w miarę wtłaczania pompą emulsji przepuszcza automatycznie oczyszczony i gorący olej, utrzymując ciśnienie w zbiorniku na stałym poziomie, wentyl dolny tak się nastawia ręcznie<sup>13)</sup> i od czasu do czasu reguluje, aby oddzielona faza wodna utrzymywała pewien przepisany poziom w zbiorniku. Rzecz prosta, że stosunek ilościowy obu faz, wodnej i olejowej nie jest stały i zmienia się z rodzajem emulsji.

Możliwość prowadzenia procesu w sposób ciągły pozwala regenerować dużą część energii cieplnej, użytej do podgrzania emulsji. Jeden z podgrzewaczy emulsji może być użyty jako chłodnica dla gorącej fazy wodnej, drugi dla fazy olejowej, tak że w trzecim podgrzewaczu zasilanym parą wodną pod ciśnieniem trzeba doprowadzić już stosunkowo tylko niewiele świeżej energii cieplnej.

Już z tego ogólnego opisu widzimy, jak wiele zalet wykazuje system ciągły w porównaniu do perjodycznego, a więc dużą oszczędność energii cieplnej, większą wydajność aparatury i większe zautomatyzowanie ruchu procesu przy zupełnym za-

<sup>13)</sup> Oczywiście, że i tutaj można zastosować wentyl regulowany automatycznie, korzystając z różnicy gęstości obu faz. Jednak nie chcąc komplikować mechanizmu urządzenia nie wprowadzamy na razie wentyla automatycznego.



bezpieczeniu oleju od jakichkolwiek strat jego lotniejszych części.

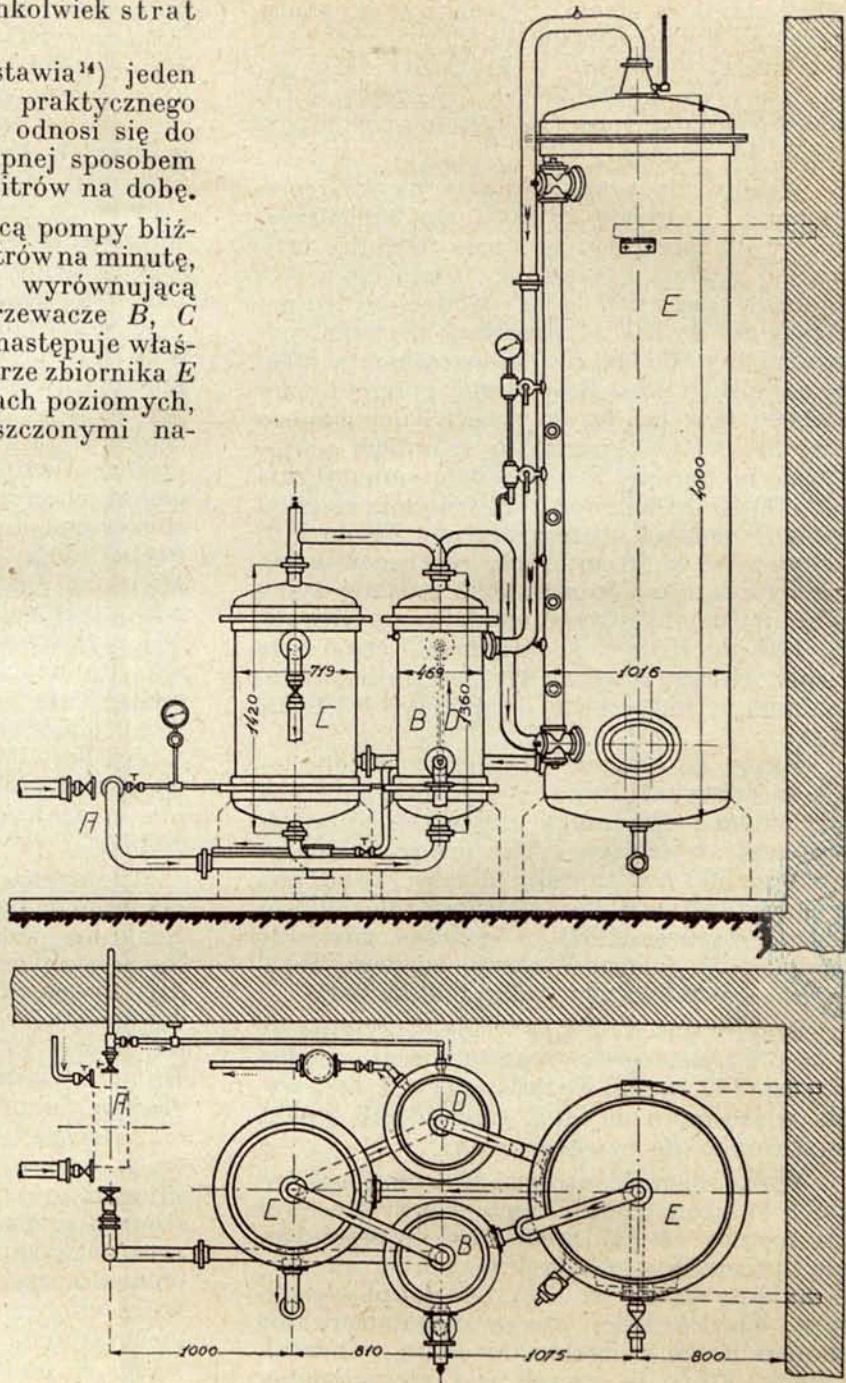
Załączona rycina 1 przedstawia<sup>14)</sup> jeden z przykładów zastosowania praktycznego omawianej ostatnio metody i odnosi się do projektu przeróbki emulsji ropnej sposobem ciągłym o sprawności 25 000 litrów na dobę.

Emulsję tłoczy się zapomocą pompy bliźniaczej *A* o sprawności ok. 18 litrów na minutę, zaopatrzonej w powietrzną wyrównującą ciśnienie kolejno przez podgrzewacze *B*, *C* i *D* do zbiornika *E*, w którym następuje właściwy proces rozdzielania. Wnętrze zbiornika *E* jest wypełnione systemem blach poziomych, opatrzonych otworami umieszczonymi na przemian w środku, to znów w bliskości ścian zbiornika. Taki układ otworów zmusza ciecz do odbywania większej części swej drogi w kierunku poziomym. Celem łatwiejszego oczyszczania wnętrza zbiornika, omawiane przegrody ujęte są w oddzielne pakiety, które można z łatwością wyjmować. Ze zbiornika *E* wypływa górnym wylotem czysty, gorący olej (ok. 150°), oddaje część swego ciepła świeżej emulsji w podgrzewaczu *B*, a następnie przechodzi przez automatyczny wentyl ciśnieniowy, nastawiony na ok. 5 atm do miejsca przeznaczenia. Pozbawiona oleju faza wodna (przy naturalnej emulsji ropnej zazwyczaj wysoko procentowa solanka) wypływa u dołu zbiornika i oddając część swego ciepła emulsji w podgrzewaczu *C*<sup>15)</sup> opuszcza go ręcznie regulowanym wentylem.

W tych dwóch podgrzewaczach, dzięki samej tylko regeneracji ciepła podnosi się temperatura emulsji do ok. 110°. Dalsze ogrzanie do temperatury ok. 151° Codbywa się w podgrzewaczu *D* zapomocą pary pod ciśnieniem. Ciśnienie pary służącej do zasilenia podgrzewacza *D* i pompy bliźniaczej przewidziane jest na 7 atm.

<sup>14)</sup> Strzałka → oznacza drogę emulsji; strzałka ..... drogę wody względnie solanki i pary; strzałka ⇨ drogę czystego oleju.

<sup>15)</sup> Przy tych gatunkach emulsyj, które dają olej o punkcie krzepnięcia stosunkowo wysokim, nastręczających trudności w ich tłoczeniu jest wskazaniem najpierw podgrzewać świeżą emulsję gorącą solanką, a dopiero następnie czystym gorącym olejem. Jest to odwrotnie niż na rysunku.



Rycina 1.

Celem umożliwienia regulowania wentyla ręcznego, przewidziano wzdłuż całej wysokości zbiornika *E* dwucalową rurę, łączącą górną fazę czystego oleju z dolną fazą wodną, w której stykają się obie fazy bezpośrednio z pominięciem warstwy emulsji. Na tej rurze dopiero pomieszczony jest wodowskaz i szereg kurków próbných.

Dla kontroli ruchu umieszczono szereg termometrów i manometrów. Cały system wraz z rurociągami jest należycie izolowany



przed stratami ciepła. Główniejsze wymiary instalacji uwidoczni rysunek.

Poniżej podajemy w krótkości daty pozwalające na dokładniejszą orientację w bilansie energetycznym tak systemu perjodycznego, jak ciągłego.

Weźmy dla przykładu pod uwagę jeden wagon t. j. 10 000 kg 50% emulsji. Przyjmijmy dla prostoty, że ciepło właściwe fazy wodnej wynosi 1, ciepło właściwe oleju 0,5. Do nagrzania 5 000 kg fazy wodnej od temperatury 20° do 151° (4 atmosfery ciśnienia) potrzebujemy 660 000 Kal, do ogrzania zaś 5000 kg oleju o tę samą ilość stopni potrzebujemy 330 000 Kal, tak, że do rozdzielania jednego wagonu powyższej emulsji sposobem perjodycznym musimy doprowadzić sumarycznie 990 000 Kal. Ponieważ przy systemie ciągłym ogrzanie emulsji od temperatury 20° do 110° odbywa się kosztem ciepła regenerowanego, więc z zewnątrz doprowadzić musimy tylko tyle ciepła, aby ogrzać emulsję w granicach od 110° do 151°, t. j. okragło 1/3 część tego ciepła, którego musimy użyć przy stosowaniu systemu perjodycznego, a zatem tylko 330 000 Kal.

Mając do dyspozycji energję cieplną — jak to zazwyczaj bywa — w formie pary pod ciśnieniem i przyjmując użyteczne wyzyskanie ciepła z jednego kilograma pary choćby tylko na 500 Kal możemy obliczyć, że zużycie jej przy systemie perjodycznym dla 50%-ej emulsji wyniesie 1980 kg, podczas, gdy przy użyciu racjonalnego systemu ciągłego, regenerującego 2/3 ciepła, tylko 660 kg pary.

Przyjmując, że z 1 kg węgla otrzymuje się 5 kg pary, możemy powyższą energję cieplną wyrazić 132 kg-ami węgla, co czyni 1,32% węgla w stosunku do 50% emulsji, lub 2,64% w stosunku do czystego oleju.

Warto zwrócić uwagę, że wobec tak niskich kosztów energii cieplnej przy stosowaniu metody ciągłej, opłaciłoby się przerabianie tą metodą w pewnych razach nawet całej ilości ropy wraz z emulsją, bez dotąd w praktyce borysławskiej stosowanego usuwania emulsji drogą podgrzewania parą w odstajnikach, który to sposób jest nieracjonalny ze względu na wysoce nieekonomiczne zużycie pary i pracy ludzkiej, jakoteż z powodu poważnych strat lotniejszych benzyn. Należy bowiem zaznaczyć, że przy stosowaniu metody ciągłej wystarczy jeden człowiek do obsługi urządzenia choćby na bardzo dużą produkcję, a straty benzyn są wykluczone.

Następujący przykład uwidoczni liczbowo rentowność metody dla ropy stosunkowo mało zanieczyszczonej.

Z rachunku przeprowadzonego w sposób analogiczny — jak wyżej — wynika, że dla ropy zawierającej 85% oleju, a 15% wody zużycie energii cieplnej przy stosowaniu nasze-

go systemu wynosi na 1 wagon emulsji tylko 506 kg pary t. zn. okragło 100 kg węgla, czyli 1% w odniesieniu do ropy o 15% wody, względnie solanki<sup>16)</sup>.

Nowości patentowe opisane powyżej, które przyjęły się na wielką skalę w przemyśle naftowym dały profesorowi Mościckiemu asumpt do zastosowania zasady rozdzielania emulsyj olejowych również do regeneracji zużytych olejów smarowych. O tem zastosowaniu czytamy już w r. 1919<sup>16)</sup>:

„Nader pomyślne rezultaty otrzymaliśmy przy doświadczeniach nad regeneracją olejów smarowych zemulgowanych w maszynach parowych i turbinach<sup>17)</sup>. Wiadomo, jak kosztowne, a jak niezupełnie działające są dotychczasowe urządzenia regeneracyjne emulsyj olejów maszynowych, polegające głównie na stosowaniu filtrów (bawelnianych i t. p.). Próba oleju cylindrowego pochodzącego z Miejskich Zakładów Elektrycznych we Lwowie oczyszczana w tamtejszej instalacji filtrowej, wykazywała jeszcze 44% wody emulsyjnej. Po użyciu naszej metody ciśnieniowej wydzielenie było zupełne, tak, iż otrzymało się olej pierwiastkowej jakości.

Spółka „Metan” zachęcona pomyślnymi wynikami prac nad rozdziałem emulsji olejów smarowych, zajęła się konstrukcją wygodnego i prostego regeneratora”.

Ulepszenie aparatury regeneracyjnej, której licencje zakupiła firma L. Zieleniewski w Krakowie, znalazło wyraz w kombinacji dociskania do cieczy wywołującego nadciśnienie gazu trwałego, konieczne do spokojnego rozdziału dwufazowej emulsji — zawartej w patencie z r. 1925<sup>18)</sup> zgłoszonej na Chemiczny Instytut Badawczy. Opis patentu z zastrzeżeniami brzmi:

„Regenerowanie zużytych olejów smarowych, a więc wydzielenie z nich wody i t. p. zanieczyszczeń, da się osiągnąć w pewnym stopniu przez ogrzewanie do wyższych temperatur w zamkniętych naczyniach pod ciśnieniem, przyczem wskutek zmniejszonej lepkości odbywa się łatwiej proces osadzania zanieczyszczeń. Sposób ten jednak posiada tę wadę, że podczas ogrzewania oleju zawarta w nim woda gwałtownie paruje, a wskutek tego ciecz znajduje się w ustawicznym ruchu, który przeszkadza spokojnemu osadzaniu zanieczyszczeń, zwłaszcza ciał asfaltowych.

Niniejszy wynalazek ma na celu prowadzenie regeneracji olejów smarowych przy zachowaniu zupełnego spokoju cieczy podczas całego procesu ogrzewania. Polega on na tem,

<sup>16)</sup> Prof. I. Mościcki i Dr. K. Kling: „O wodnych emulsjach olejowych i ich rozdziale” *Metan* 1, 125, (1917).

<sup>17)</sup> Na ewentualną regenerację smarów zapomocą naszej metody zwrócił nam uwagę p. inż. Stanisław Mrowec.

<sup>18)</sup> Chemiczny Instytut Badawczy. „Metoda i urządzenie do uwalniania olejów smarowych od zanieczyszczeń jak. wody, ciał asfaltowych i t. p. domieszek”, pat. pol. 4594 kl. 23 ci.



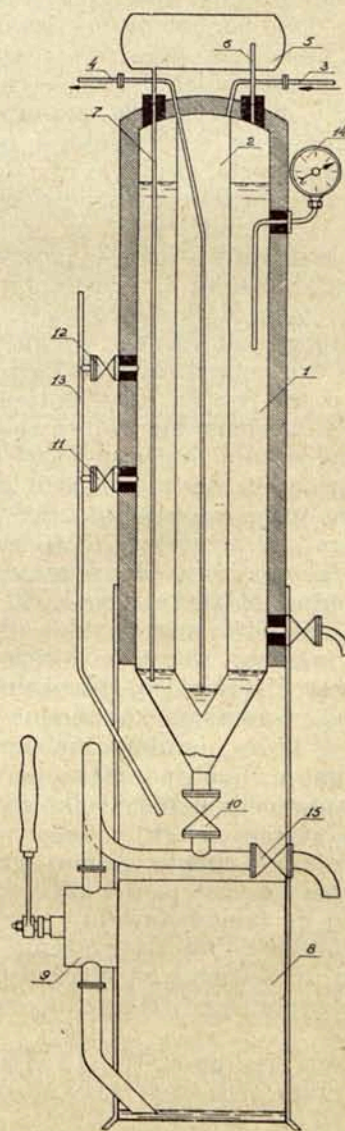
że zanieczyszczone oleje smarowe ogrzewa się do temperatur powyżej  $100^{\circ}$  pod ciśnieniem tak, by przestrzeń, w której odbywa się ogrzewanie oleju, znajdowała się od samego początku pod wysokim ciśnieniem, wywołanem nie przez prężność pary wodnej, ale przez sam tylko gaz trwały jak powietrze, bezwodnik węglowy, wodór i t. p. Wskutek tego woda zawarta w oleju, mimo ogrzewania do temperatur ponad  $100^{\circ}\text{C}$ , nie może wydzielać pary wodnej do fazy gazowej, albowiem wówczas ciśnienie, pod jakim znajduje się woda jest znacznie wyższe, niż prężność par wodnych dla danej temperatury, a poszczególne cząstki wody przykryte olejem, nie będąc w zetknięciu z fazą gazową, nie mogą nasycić tej fazy parą wodną. Co najwyżej tylko mała ilość wody, znajdująca się na powierzchni pynu, będąc w bezpośrednim zetknięciu z fazą gazową, przechodzi w stan pary. Dzięki temu uniemożliwieniu parowania wody zawartej w oleju, ciecz podczas ogrzewania znajduje się w spokoju, a więc proces osadzania rozproszonych w oleju kropeł wody odbywa się znacznie prędzej i dokładniej. Niedopuszczenie do gwałtownego ruchu cieczy, pienienia się i t. d. pozwala również na osadzanie lekkich cząstek asfaltowych, które dzięki temu dadzą się w znacznej części usunąć z oleju.

Zwiększenie ciśnienia w fazie gazowej można osiągnąć przez wtłoczenie gazu obojętnego, jak sprężonego powietrza, bezwodnika węglowego, wodoru, azotu i t. p. do systemu. Prościej jednak da się to uskutecznić zapomocą wtłoczenia cieczy, zwłaszcza regenerowanego oleju, do przestrzeni przeznaczonej jako zbiornik oleju. W ten sposób unika się użycia pomp sprężających gaz, a osiąga ten sam efekt zapomocą wygodniejszych w użyciu pomp tłoczących dla cieczy. Wtłaczany do systemu płyn spręża gaz obojętny, zamknięty wraz z olejem w systemie, i dzięki temu przy równoczesnem zmniejszeniu przestrzeni gazowej wzrasta jej ciśnienie.

Ponieważ ogrzewanie fazy gazowej jest zbędne, więc w wielu wypadkach może być korzystne wyłączenie przeważnej jej części od ogrzewania, co da się osiągnąć np. przez umieszczenie jej w oddzielnym, nie ogrzewanym zbiorniku, połączonym z pomieszczeniem, w którym odbywa się ogrzewanie oleju.

Jako przykład urządzenia, zbudowanego według opisanej metody, może służyć model, przedstawiony na załączonej rycinie 2. Urządzenie to składa się z izolowanego zbiornika olejowego w kształcie cylindra 1, którego ogrzewanie odbywa się od wewnątrz zapomocą pary pośredniej, doprowadzanej pod stosownem ciśnieniem do wewnętrznego cylindra 2, przez rurę 3. Do odpływu skondensowanej wody z aparatu ogrzewającego służy

rura 4, sięgająca prawie do dna cylindra 2. Zbiornik olejowy posiada przestrzeń dla fazy gazowej częściowo w swej górnej części, a częściowo w nieogrzewanym mniejszym zbiorniku 5, który komunikuje się z rezerwuaem olejowym zapomocą rur 6 i 7, przyczem rura 6 stanowi komunikację fazy gazowej w zbiorniku olejowym z fazą gazową zbiornika 5, natomiast rura 7 służy do odpływu małych ilości wody skondensowanej, która spływa nią na dno zbiornika olejowego i w ten



Rycina 2.

sposób zostaje wyłączona od bezpośredniego zetknięcia się z fazą gazową. Napelnianie aparatu zanieczyszczonym olejem, umieszczonym w zbiorniku 8, odbywa się zapomocą ręcznej pompy skrzydłowej 9, która tłoczy go przez zawór 10 do zbiornika olejowego 1. Olej, wchodząc do cylindra 1, wypycha zawarte w nim powietrze przez zawory przelewowe 11 lub 12. Skoro wtłaczany olej do-



siegnie poziomu zaworu przelewowego i zacznie ściekać rurą 13 zpowrotem do zbiornika zapasowego 8, wówczas zamyka się zawór przelewowy i tłoczy w dalszym ciągu olej pompą 9 do wnętrza zbiornika. Wskutek tego powietrze, czy inny gaz obojętny, wypełnia górną część zbiornika 1 oraz zbiornik 5, ulega sprężeniu, a poziom cieczy podnosi się coraz wyżej. Gdy manometr 14 wykaże stosownąwyżkę ciśnienia w urządzeniu np. 3 atm, wówczas zamyka się zawór 10 i rozpoczyna się ogrzewanie aparatu, wpuszczając parę wodną pod ciśnieniem do wewnętrznego cylindra 2. Wskutek ogrzewania ciecz rozszerza się i może wypełnić prawie całkowicie zbiornik 1, a wówczas faza gazowa prawie wyłącznie mieści się w zbiorniku 5, przyczem jednocześnie wzrasta ciśnienie np. do 6 atm. Część wody w zbiorniku 1, mianowicie ta, która znajduje się w małej ilości na powierzchni cieczy, zamienia się wówczas w parę i skrapla w chłodnym zbiorniku 5, a następnie spływa na dno zbiornika olejowego rurą 7, nie wywołując żadnego szkodliwego ruchu warstwy olejowej. W tak podgrzanym stanie utrzymuje się olej przez pewien czas, potrzebny dla należytego oddzielenia się wody i zanieczyszczeń. Po wyłączeniu dopływu pary ogrzewającej i oziębieniu się zawartości zbiornika spuszcza się warstwę wodną wraz z zanieczyszczeniami przez zawory 10 i 15, zaś zregenerowany i oczyszczony olej przez zawór 16.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Metoda uwalniania olejów smarowych od zanieczyszczeń, jak np. wody, ciał asfaltowych i t. p. domieszek zapomocą ogrzewania powyżej 100° pod ciśnieniem, znamienne tem, że przestrzeń w której odbywa się ogrzewanie oleju, utrzymuje się od początku pod takim ciśnieniem zapomocą samego tylko gazu trwałego, np. powietrza lub t. p. żeby woda zawarta w oleju nie mogła, mimo ogrzewania do temperatury wyższej od 100°C, wydzielać pary wodnej do fazy gazowej.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, znamienne tem, że ciśnienie gazu trwałego skutecznia się zapomocą wtłaczania cieczy do systemu.

3. Metoda według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że przeważna część fazy gazowej jest wyłączona od ogrzewania.

4. Urządzenie według zastrz. 1, znamienne tem, że zawiera pomieszczenie na olej poddany czyszczeniu, pomieszczenie na fazę gazową, utrzymującą ciśnienie w całym systemie, aparat do podgrzewania oleju, aparat do doprowadzania i odprowadzania cieczy, oraz aparat do wywoływania w fazie gazowej ciśnienia gazu trwałego.

5. Urządzenie według zastrz. 1, 2 i 4 znamienne tem, że do wywoływania w fazie gazowej ciśnienia gazu trwałego służy pompa wtłaczająca do systemu ciecz pod ciśnieniem.

6. Urządzenia według zastrz. 1, 3, 4 i 5 znamienne tem, że pomieszczenie na fazę gazową, znajduje się w osobnym zbiorniku, wyłączonym od ogrzewania'.

## II. Prace nad dystylacją zachowawczą ropy naftowej.

Ulepszenie frakcjonowanej dystylacji, jako podstawowy problem przemysłu naftowego, zajmuje umysł profesora Mościckiego prawie od pierwszej chwili rozpoczęcia działalności w spółce „Metan”. Rozpatrując krytycznie dotychczasowe sposoby rozdzielania składników ropy naftowej stwierdza, że zasadnicze wady znanych metod leżą w stosowaniu niewielkich powierzchni ogrzewających, małych powierzchni parowania i w niedostatecznem wyzyskaniu energii cieplnej.

W jednym z późniejszych patentów, odnoszących się do tego zagadnienia, charakteryzuje wynalazca temi słowami wady znanych systemów:

„Dotychczasowe metody frakcjonowanego rozdzielania takich mieszanin jak np. ropa naftowa, smoła z węgla kamiennego i t. p. wykazują liczne braki. Najpowszechniej używane metody opierają się na cząstkowej dystylacji dużych ilości cieczy z odpowiednio wielkich kotłów i t. p. Takie urządzenia posiadają stosunkowo niewielkie powierzchnie ogrzewające, wymagają przeto wyższej temperatury ośrodka ogrzewającego, a tem samem powodują przegrzewanie się cieczy i par na tych wysoko ogrzewanych powierzchniach, co bywa połączone z częściowym rozkładem dystalowanej cieczy; odbija się to także niekorzystnie na materiale kotłów. Powierzchnia cieczy, przez którą pary, wytwarzane przy wrzeniu, przedostają się do sfery parowej, jest również stosunkowo mała, tak, że cząstki cieczy ulegają porywowaniu przez parę, a to utrudnia dokładne rozdzielenie frakcyj. Wskutek stosowania metody wrzenia dystalacja odbywa się przy temperaturach wysokich, co jest szkodliwem, zwłaszcza dla wyższych frakcyj i powoduje ich rozkład. Wprawdzie można temu przeciwdziałać przez prowadzenie dystalacji w próżni lub zapomocą przegrzanej pary wodnej, nie usuwa to jednak braków poprzednio przytoczonych. Przy dotąd stosowanych sposobach dystalacji ciecz, a zwłaszcza jej najcięższe składniki, zanim przejdą w stan pary, muszą być przez długi czas ogrzewane, aż oddystylują frakcje niżej wrzące, a to również powoduje ich rozkład. Poza tem najważniejszą wadą dotychczas używanych metod, jest nienależyte wyzyskanie energii cieplnej i jeśli istnieją sposoby, pozwalające usunąć niektóre z wymienionych braków, to pomijają jednak ekonomję ciepłą procesu dystalacji”.

Pierwsze usiłowania w zakresie ulepsze-



nia dystalacji datują się jeszcze z roku 1917, kiedy profesor Mościcki podejmuje myśl, by w miejsce powszechnie używanych metod, opartych na ogrzewaniu ropy do wrzenia w kotłach dystalacyjnych, stosować metodę powierzchniowego jej odparowania zapomocą ogrzanego medjum gazowego, płynącego obok powierzchni zraszanych ropą naftową. W technicznym ujęciu tego pomysłu profesor Mościcki zwraca przede wszystkim uwagę na sprawę ekonomii cieplnej i po wykonaniu prób na półfabrycznej aparaturze, ustawionej w laboratorium fabryki „Azot” w Jaworznie, ujmuje zasadnicze cechy swego wynalazku w patencie polskim Nr. 158, zgłoszonym w dniu 10 września 1919 r., pod tytułem: „Metoda odparowywania sposobem ciągłym mieszanin, zawierających węglowodory, jak ropy naftowej, teru i t. p.”. Treść tego patentu jest następująca:

„Przy rozdzielaniu mieszanin węglowodorów przez bezpośrednie ogrzewanie gorącymi gazami spalania jest rzeczą korzystną używać gazów o stosunkowo niskiej temperaturze, a to celem unikania rozkładu węglowodorów. O ilebyśmy obniżali temperaturę tych gazów przez mieszanie ich z zimnemi gazami lub parami przed wprowadzeniem do przestrzeni parowania, to wprawdzie zapobieglibyśmy rozkładowi, ale dostępną nam energję cieplną wykorzystalibyśmy tylko w sposób nader nieekonomiczny, a poza tem rozcieńczalibyśmy pary węglowodorów wychodzących do dalszych operacji, co musiałoby pociągnąć za sobą niepotrzebne zwiększenie wymiarów aparatury.

Niniejsza nowość polega na tem, że część mieszaniny gazów i par węglowodorów, uchodzących bezpośrednio z przestrzeni parowania, bez ich poprzedniego ochładzania, miesza się z gorącymi gazami spalania przed użyciem ich w przestrzeni parowania, przez co uzyskuje się pożądanę obniżenie temperatury przy równoczesnem zachowaniu pełnej ekonomii cieplnej gazów spalania, a to tak, jak gdybyśmy używali do parowania bezpośrednio gazów o najwyższej temperaturze, którą mamy do dyspozycji. Poza tem w całej aparaturze poza parowaniem pracujemy bez zwiększenia objętości gazów i par, co wpływa wydatnie na zmniejszenie kosztów urządzenia. Do praktycznego wykonania tej nowości wystarczy wentylator należycie termicznie izolowany, prowadzący gazy lub pary węglowodorów z przestrzeni tuż poza parownicą do gorących gazów spalania przed parownicą.

Zastrzeżenia patentowe: Metoda odparowywania sposobem ciągłym mieszanin zawierających węglowodory, na przykład ropy naftowej, teru i t. p. gorącymi gazami spalania przez parowanie zapomocą bezpośredniego ogrzewania gazami, tem znamienna, że

temperaturę gazów spalania przed użyciem ich do procesu parowania obniża się do żądanej wysokości w ten sposób, iż część mieszaniny gazów i par węglowodorów, uchodzących bezpośrednio z przestrzeni parowania, miesza się bez ich poprzedniego ochładzania, z gorącymi gazami spalania”.

Wykonanie dystalacji polega tu na użyciu przestrzeni parowania w postaci pionowej kolumny, wypełnionej poziomymi tacami, po których spływa podawana w sposób ciągły na szczyt kolumny ropa naftowa.

W przeciwnym kierunku do cieczy przepływają przez kolumnę gazy spalania, temperowane według metody stanowiącej istotę cytowanego patentu, powodując powierzchniowe parowanie składników ropy.

Zagadnienie wydzielania dystalatów z mieszaniny wytworzonych par naftowych i gazowego środowiska ogrzewającego ujął wynalazca w patencie polskim Nr. 49, zgłoszonym równocześnie z poprzednio przytoczonym. Patent ten nosi tytuł: „Metoda kondensowania i rozdzielania na frakcje mieszanin par wytworzonych z substancyj, zawierających bitumen lub drzewnik”. Brzmienie jego jest następujące:

„Przy bezpośrednim ogrzewaniu gazami spalania substancyj, zawierających bitumen lub drzewnik, największą trudność stanowi kondensowanie par przytem wytworzonych i rozdzielanie ich na frakcje, a to z tego powodu, że pary te są bardzo rozcieńczone gazami trwałymi. Jak to wykazały doświadczenia, trudność tę powoduje przede wszystkim zbyt raptowne oziębianie się par w aparatach kondensacyjnych, co pociąga za sobą wytwarzanie mgły, którą skondensować jest bardzo trudno. Natomiast trudności te nie zachodzą wtedy, gdy oziębianie par odbywa się bardzo powoli, w sposób stopniowy, bez raptownych spadków temperatury.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest właśnie wykorzystanie rezultatów tych doświadczeń dla rozdzielania par na oddzielne frakcje. Pary wytworzone przez bezpośrednie ogrzewanie gazami spalania materiałów, zawierających bitumen lub drzewnik, zmieszane z temi gazami, przeprowadza się od dołu ku górze kolejno przez szereg dobrze termicznie izolowanych kolumn deflegmacyjnych, wypełnionych materiałem ziarnistym. Zawartość każdej z tych kolumn zrasza się u góry kondensatem bezpośrednio u dołu danej kolumny odbieranym, który jest tylko bardzo niewiele schłodzony poniżej temperatury kondensacji danej frakcji. Celem uzyskania pożądanego dostatecznego spadku temperatury w kolumnie, używa się zato do zraszania dużych ilości tego kondensatu. Zapobiega to tworzeniu się mgły, a tem samem daje możność cał-



kowitego skondensowania odnośnej frakcji w danej kolumnie.

Zapomocą opisanej metody można skroplić wszystkie składniki mieszaniny par z wyjątkiem najlotniejszych, które jednak dają się w łatwy sposób skroplić przy pomocy absorpcji.

W niektórych wypadkach, a zwłaszcza przy ciągłym procesie suchej dystalacji drzewa, albo przy gazowaniu węgla w generatorach, otrzymuje się pary stosunkowo silnie już ochłodzone, które skutkiem tego zawierają w sobie dość znaczne ilości mgły powstałej przez skroplenie cięższych składników teru. Kondensacja tej mgły nastręcza wielkie trudności tak, że zachodzi wówczas potrzeba stosowania specjalnych desintegratorów, a i te nie usuwają mgły całkowicie. W takich wypadkach stosowanie opisanej metody niezupełnie prowadzi do celu. Wystarcza jednak wówczas gazy i pary idące do deflegmacji nagrzać tak, by zawarta w nich mgła przeszła z powrotem w stan pary. W tym celu jest najprościej doprowadzać do mieszaniny par i gazów przed ich deflegmacją taką ilość gorących gazów spalania, aby mgła zamieniła się w parę.

Jeżeli tę metodę rozdzielania wykonywa się w ten sposób, że mieszaninę gazów i par wprowadza się do kolumny deflegmacyjnej u samego jej spodu, to odpływający kondensat, pomimo swej stosunkowo wysokiej temperatury, zawiera jeszcze sporo frakcji lżejszych, gdyż ciśnienia cząstkowe tych składników lżejszych nie są dostatecznie wysokie w tej temperaturze. Gdy chodzi o bardziej dokładne rozdzielenie na frakcje, można przedłużyć kolumny deflegmacyjne ku dołowi poniżej wejścia mieszaniny gazów i par, przeznaczonych do skraplania i u samego dołu tak przedłużonych kolumn wprowadzać pewną ilość świeżych gazów spalania, które uwalniają kondensat od lżejszych składników, należących do frakcji następnej.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda kondensowania i rozdzielania na frakcje mieszanin par, wytworzonych zapomocą bezpośredniego ogrzewania gazami spalania substancji zawierających bitumen lub drzewnik, tem znamienna, że pary przy tem powstające zmieszane z gazami przeprowadza się od dołu ku górze kolejno przez szereg kolumn deflegmacyjnych, wypełnionych materiałem ziarnistym, zraszonym od góry dużymi ilościami kondensatów, bardzo niewiele ochłodzonych poniżej temperatury kondensacji danej frakcji, a to celem uzyskania w kolumnach pożądanego spadku temperatury bez wywoływania zjawiska tworzenia się mgły.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, tem znamienna, że w razie gdy gazy i pary już przed wejściem do kolumn deflegmacyjnych

zawierają mgłę dystalatu, wprowadza się do nich taką ilość gorących gazów spalania, by przeprowadzić utworzoną mgłę z powrotem w stan pary.

3. Metoda według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamienna, że kolumny deflegmacyjne przedłuża się ku dołowi poniżej wejścia mieszaniny gazów i par, i od dołu tak przedłużonych kolumn wprowadza nieco świeżych gazów spalania, celem uwolnienia spływającego kondensatu od lżejszych składników następnych frakcji”.

Jak powyższy opis wskazuje, podał tu profesor Mościcki oryginalną metodę frakcjonowanej kondensacji mieszaniny par przez wprowadzenie ich w zetknięcie z bardzo dużymi ilościami temperowanych kondensatów, ale zato zupełnie niewiele ochłodzonych poniżej temperatury wykrapłania danej frakcji, a to celem wytworzenia w kolumnach kondensujących pożądanego spadku temperatury, bez wywołania zjawiska tworzenia się mgły, co zachodziłoby przy zraszaniu kolumn zbyt ochłodzonym kondensatem. Pozwolimy sobie przytoczyć w tem miejscu opinię profesora Dr. St. Pilata<sup>19)</sup>, który w następujących słowach scharakteryzował wielką wartość tej myśli profesora Mościckiego: „Ostatnio wspomniany moment zasługuje na szczególną uwagę, ponieważ zawarty w nim pomysł został z biegiem czasu przez amerykańskich konstruktorów znakomicie rozwinięty i jest przy budowie nowoczesnych urządzeń dystalacyjnych w szerokim stopniu stosowany. Jest rzeczą znaną, że zasada ta daje w nowoczesnych aparatach dystalacyjnych świetne rezultaty”.

W dalszym rozwoju metody przechodzi prof. Mościcki do użycia par samych dystalatów, jako medjum przenoszącego ciepło, w miejsce początkowo proponowanych gorących gazów spalania. Tą drogą omija wynalazca trudności, nasuwające się przy kondensowaniu par dystalatów, rozcieńczonych dużymi objętościami spalinowych gazów, nie wykrapłających się przy temperaturze chłodnicy. Istotą tego wynalazku jest poddanie par uchodzących z przestrzeni parowania stalemu krążeniu przez rurowy przegrzewacz, celem podgrzania ich do wyższej temperatury, a następnie z powrotem przez parownicę, w której te ogrzane pary wchodzi w bezpośrednie zetknięcie z odparowaną cieczą; wytworzony przy tem nadmiar par wyprowadza się z koła, celem wykroplenia w szeregu aparatów kondensujących. Odnośny patent polski Nr. 1027 zgłoszony dnia 6 listopada 1920 r. p. t. „Metoda ciągłego frakcjonowania ropy naftowej, smoły i t. p. materiałów”, w najważniej-

<sup>19)</sup> Informacja prywatna, cytowana z upoważnienia autora.



szej swej części podaje w takich słowach opis wynalazku:

„Charakterystyczną cechą jego jest to, że przemiana cieczy w parę nie odbywa się zapomocą wrzenia, lecz drogą powierzchniowego parowania. Wynalazek ten polega na użyciu jako bezpośredniego przenośnika ciepła, ośrodka gazowo-parowego, którym są pary samych dystrylatów uchodzące z przestrzeni, w której odbywa się odparowywanie cieczy, czyli z parownicy. Pary te, przed ich skropleniem zmusza się, np. zapomocą wentylatora, do stałego krążenia wkoło, a to w ten sposób, że wprowadza się je najpierw do urządzenia podgrzewającego, gdzie ogrzewają się pośrednio przez ściany podgrzewacza do temperatury, potrzebnej dla przeprowadzenia procesu parowania, i tak nagrzane wchodzi znowu do parownicy, zawierającej w swym wnętrzu duże powierzchnie parowania. Tu spotykają się w przeciwnym kierunku ze świeżą stale tam dopływającą cieczą, która spływa po dużych powierzchniach i oddając ciepło, nabyte w podgrzewaczu, powodują jej parowanie. Ilość wprowadzonych do parownicy przegrzanych par można regulować tak, by zawarte w nich ciepło wystarczyło do przeprowadzenia całkowitego procesu parowania w pożądanym stopniu. Dopiero nadmiar par, wytworzonych w ten sposób w parownicy, wyprowadza się z koła i poddaje stopniowemu cząstkowemu skraplaniu w szeregu urządzeń skraplających.

W pewnych razach, gdy chodzi o ochronę par wyżej wrzących, mogących łatwiej ulegać niepożądanemu rozkładowi w przegrzewaczu, można wyłączyć z opisanej cyrkulacji te wyżej wrzące składniki w ten sposób, że pary użyte do krążenia, przed wejściem do urządzenia przegrzewającego przeprowadza się przez jedno lub kilka urządzeń skraplających, w których frakcje najwyższej wrzące ulegają skropleniu. Wówczas przez podgrzewacz przechodzą tylko pary składników niżej wrzących, a więc nie tak łatwo ulegających rozkładowi w temperaturze podgrzewacza.

Dzięki kombinacji wymienionych czynników nowa metoda umożliwia prowadzenie dystrylacji w sposób bardziej celowy i ekonomiczny, niż to jest możliwym przy użyciu dotychczasowych metod. Dla uwydatnienia tych zalet może służyć następujący przykład urządzenia do dystrylowania ropy naftowej. Urządzenie składa się z podgrzewacza, przez który przechodzą pary dystrylatów naftowych, ogrzewając się z temperatury 200° do temperatury 350°. Tak ogrzane pary wchodzi u dołu do kolumny pionowej, służącej za parownicę. Kolumna ta posiada wypełnienie o odpowiednio dużej powierzchni. U góry kolumny dopływa świeża ropa, już podgrzana przy chłodzeniu oddzielnych frakcji, rozdzielając się równomiernie po całym przekroju

wypełnienia, i ścieka ku dołowi. Po drodze swej spotyka ogrzane pary i odbierając im ciepło, przemienia się w pary benzyn, nafty i olejów. Reszta nieoddystylowana, której ilość można regulować czy to chęcią dopływającej ropy, czy też ilości doprowadzanych do kolumn ogrzanych par, odpływa stale u dołu kolumny przez urządzenie syfonowe. U góry kolumny wychodzą pary o temperaturze 200°, składają się one z par, wprowadzonych od dołu do kolumny i z par, wytworzonych przez odparowanie świeżej ropy. Z przewodu, prowadzącego pary z parownicy, odprowadza się zapomocą upustu część par nieskroplonych, a więc posiadających temperaturę 200°, przez wentylator do podgrzewacza, aby je tam znowu ogrzać do temperatury 350°. Reszta par, uchodzących z parownicy, przechodzi przez szereg aparatów skraplających, w których, skraplając się, pozostawia kolejno oleje, frakcje naftowe i benzynewe.

Wobec niskiej temperatury ośrodka ogrzewającego (350°) unika się w takim urządzeniu przegrzania cieczy i par, a tem samem ich rozkładu; równocześnie materiał urządzenia, nie będąc narażonym na działanie wysokich temperatur, nie ulega szybkiemu zniszczeniu. Samo parowanie cieczy odbywa się wyłącznie na jej powierzchniach, przez co unika się porywania cieczy, które ma miejsce przy dystrylowaniu z kotłów. Dzięki temu, że środowisko, do którego paruje ciecz, składa się z mieszaniny różnorodnych węglowodorów, ciśnienia cząstkowe par poszczególnych składników mieszaniny są bardzo małe; skutkiem tego parowanie odbywa się tu jak w próżni, a przez to temperatura cieczy parującej może być stosunkowo niska, co właśnie pozwala na stosowanie ośrodka ogrzewającego również o stosunkowo niskiej temperaturze (300°C). Wreszcie pary, pochodzące z samej dystrylacji, stanowią ośrodek o bardzo wysokim cieple właściwym w porównaniu np. z gazami spalania i t. p. a dzięki temu objętość krążących par nie musi być wielka. Z przytoczonego przykładu widać, że jest tu również uzyskana bardzo wysoka oszczędność w stosunku do energii cieplnej, zawartej w ośrodku ogrzewającym. Jeżeli bowiem pominiemy straty przez promieniowanie, współczynnik wyzyskania ciepła wynosi do 100%; gdyż

$$\eta = \frac{350 - 200}{350 - 200} = 1.$$

Jeżeli zachodzi obawa, że przegrzewanie par, uchodzących bezpośrednio z parownicy, może spowodować niepożądany rozkład, który grozi zwłaszcza wyżej wrzącym składnikom mieszaniny, a więc parom dystrylatów olejowych, można upust, prowadzący przez wentylator do podgrzewacza, umieścić do-



piero za jednym z pierwszych aparatów skraplających i brać do krążenia przez podgrzewacz pary, pozbawione składników olejowych, a więc ochłodzone już cokolwiek, np. do 150°C. W takim razie obniża się nieco współczynnik ekonomji, który wynosi wówczas

$$\eta = \frac{350 - 200}{350 - 150} = 0,75$$

co jednak stanowi jeszcze bardzo wysoki procent wyzyskania energii cieplnej w stosunku do energii cieplnej, zawartej w ośrodku ogrzewającym. Dystylacje prowadzi się wówczas parami benzyn i nafty, z ewentualnym dodatkiem lżejszych olejów. Natomiast inne cenne zalety nowej metody pozostają niezmienione.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda ciągłego frakcjonowania ropy naftowej, smoły i t. p. tem znamienna, że pary samych dystrylatów, wychodzące z przestrzeni parowania (parownicy), przed ich skropleniem zmusza się do stałego krążenia, przeprowadzając je przez osobne urządzenia przegrzewające z powrotem do parownicy w bezpośrednie zetknięcie na dużych powierzchniach ze stałe tam dopływającą odparowywaną cieczą, przy zastosowaniu zasady przeciwprądu, w ilości potrzebnej do przeprowadzenia całkowitego procesu parowania, przyczem nadmiar par w ten sposób wytworzonych wyprowadza się z koła celem stopniowego ich skroplenia w szeregu aparatów skraplających.

2. Metoda ciągłego frakcjonowania ropy naftowej, smoły i t. p. według zastrz. 1, tem znamienna, że pary użyte do krążenia przed pójściem do urządzenia przegrzewającego przechodzą przez jedno lub kilka urządzeń skraplających celem usunięcia z nich frakcji najwyżej wrzących”.

Z tym zasadniczym pomysłem nowej metody dystylacyjnej łączą się dalsze patenty, odnoszące się do kwestyj konstrukcyjnych, a mianowicie do konstrukcji przegrzewacza oraz do konstrukcji parownicy i identycznie zbudowanych kolumn kondensacyjnych.

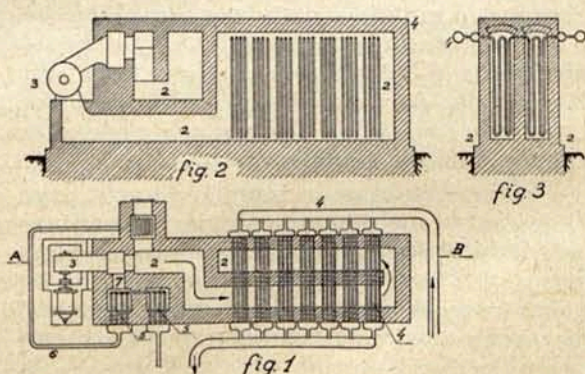
Problem podgrzewania cyrkulujących w systemie par dystylacyjnych rozwiązuje profesor Mościcki przede wszystkim z punktu widzenia wysokiej ekonomji ciepła. Ta sama poniekąd zasada, która umożliwia znakomite wyzyskanie ciepła w samej dystylacji, jest tutaj zastosowana do ekonomicznego zużycowania ciepła gazów spalinowych, wytwarzanych w palenisku przegrzewacza, przyczem wynalazca unika szkodliwego działania nadmiernie wysokiej temperatury na wrażliwe pary węglowodorów, płynące przez rury przegrzewacza. Zasada i konstrukcja tego urządzenia jest chroniona następującym patentem polskim Nr. 2132, zgłoszonym 11 listopada 1920 r. p. t. „Sposób i urządzenie do

przegrzewania par i gazów zapomocą gorących gazów spalinowych”:

„W bardzo wielu razach jest rzeczą wskazaną prowadzić odparowywanie cieczy lub suchą dystylację materiałów bitumicznych, drzewa i im podobnych zapomocą przegrzanej pary lub gazów, które stykając się bezpośrednio z przerabianym materiałem, oddają mu ciepło, potrzebne do przeprowadzenia reakcji. Jeżeli do przegrzewania tej pary względnie gazów używa się gorących gazów spalania, to wówczas trudno jest uniknąć miejscowego zbyt silnego przegrzania ścianek przegrzewacza, co oddziaływa niszcząco na sam przegrzewacz, a równocześnie pociąga za sobą niepożądany rozkład przegrzewanej pary.

Niniejszy wynalazek ma na celu usunięcie tych wad. Polega on na tem, że gazy spalania, bezpośrednio z przegrzewacza wychodzące, zmusza się do stałego krążenia wokół, wprowadzając je zpowrotem do połączenia się ze świeżymi gorącymi gazami spalania, otrzymywanymi w palenisku. Przez domieszanie tych chłodniejszych gazów obniża się w pożądanym stopniu temperaturę gazów, wchodzących do właściwego przegrzewacza. Tylko nadmiar gazów, opuszczających przegrzewacz, odprowadza się do komina, przyczem energję cieplną w nich zawartą można jeszcze wyzyskać celowo do podgrzania powietrza, wchodzącego do paleniska, aby podnieść przez to temperaturę płomienia, a tem samem jeszcze lepiej wyzyskać pozostałą energję uchodzących spalin.

Jako przykład zastosowania tej metody może posłużyć opis urządzenia przedstawionego na rycinie 3 w trzech rzutach. Fig. 1



Rycina 3.

przedstawia rzut poziomy; fig. 2 — przekrój pionowy wzdłuż linii AB; fig. 3 — przekrój poprzeczny urządzenia przegrzewacza.

Urządzenie to składa się z własnego paleniska 1, poziomego kanału 2 do obiegu gazów spalinowych, wentylatora 3, utrzymującego obieg gazów spalania, grup rur przegrze-



wacza 4 do pary względnie gazów i podgrzewacza do powietrza 5. Gorące gazy spalania, wytwarzające się w palenisku, mieszają się zaraz u wejścia do kanału 2 z doprowadzanymi przez wentylator 3 gazami spalania, opuszczającymi przegrzewacz. Jeżeli palenisko jest opalane np. gazem ziemnym, a proces spalania prowadzi się zapomocą podgrzewanego powietrza, to wówczas temperatura płomienia wynosi około 2000°. Przez domieszanie blisko pięciokrotnej objętości spalin, opuszczających przegrzewacz, których temperatura wynosi w tym przykładzie około 400°, otrzymamy mieszaninę gazów o temperaturze 500°. Dopiero tak ochłodzone gazy wchodzi do tej części kanału 2, gdzie znajdują się rury przegrzewacza 4. W tem miejscu kanał gazowy ma kształt litery U, przez oba ramiona której przechodzą prostopadle do kierunku przepływu gazów ogrzewających rury przegrzewacza, równolegle ułożone tak, że jedna połowa każdej poszczególnej rury mieści się w jednym gorętszym, druga zaś połowa w drugim chłodniejszym ramieniu kanału. Przez to różnice od średniej przeciętnej temperatury gazów spalania, utrzymywanych w obiegu, są jednakowe dla każdej połowy danej rury przegrzewacza. I tak np. pierwsza rura przechodzi najpierw w połowie przez gazy już opuszczające kanał i mające temperaturę 400°, a zato w drugiej połowie jest otoczona atmosferą gazową o temperaturze 500°; rury środkowe przechodzą najpierw przez gazy o temperaturze około 425°, a potem w drugim ramieniu kanału przez gazy o 475°; ostatnio znowu rury przechodzą w obu ramionach kanału przez gazy nagrzane do 450°, a więc do średniej w danym przykładzie temperatury. Ma to tę zaletę, że para względnie gazy przechodzące rurami przegrzewacza, nagrzewają się równocześnie, jednakowo w każdej rurze, bez względu na ich różną odległość od paleniska. W przykładzie omawianym temperatura, jaką osiąga para w przegrzewaczu wynosi około 350°. Spaliny po przejściu przez kanał w kształcie litery U dostają się kanałem wylotowym, położonym pod kanałem dopływowym, do wentylatora, który wprowadza je znowu do tego kanału, aby rozcieńczyć świeże gazy spalania. Tylko nadmiar wytworzonych gazów spalania ma ujście przez otwór 7 do komór, w których umieszczone są rury podgrzewacza do powietrza 5; tutaj oddają jeszcze resztę ciepła i ochłodzone np. do 200° uchodzą do komina. Powietrze, płynące rurami podgrzewacza 5, idzie przewodem 6 do paleniska.

Z powyższego opisu widoczne są zalety tej nowej metody. Przedewszystkiem osiąga się wyzyskanie energii cieplnej w bardzo wysokim stopniu. W przykładzie współczynnik sprawności wyraża się liczbą:

$$\eta = \frac{2000 - 200}{2000} = 0,90,$$

jest więc bardzo bliski jedności. A zatem przy zachowaniu wielkiej ekonomii unika się zniszczenia metalowych części przegrzewacza w wysokiej temperaturze, a zarazem zapobiega szkodliwemu rozkładowi przegrzewanej pary. Skutkiem rozcieńczenia gazów spalania, różnica temperatur gazów ogrzewających i środka ogrzewanego, zawartego w rurach przegrzewacza, jest mniejsza, niż przy ogrzewaniu zapomocą nieochłodzonych gazów, wobec tego wymiana ciepła jest powolniejsza, tak, że potrzebaby było używać większych powierzchni ogrzewanych. Tę niedogodność wynagradza częściowo to, że w krążeniu przez przegrzewacz bierze udział kilkakrotnie większa objętość gazów ogrzewających, których szybkość przepływu jest zatem znacznie większa, niż przy gazach nierozcieńczonych, a zatem przewodnictwo ciepła do środka przegrzewanego odpowiednio się zwiększa, tak, że w rezultacie potrzeba powiększenia powierzchni przegrzewanej nie jest zbyt znaczna.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Sposób przegrzewania pary lub gazów zapomocą gorących gazów spalania, znamienny tem, że część gazów spalania, bezpośrednio po przejściu przez urządzenie przegrzewające miesza się ze świeżymi gorącymi gazami spalania, celem obniżenia ich temperatury, przy równoczesnem całkowitem wyzyskaniu zawartej energii cieplnej.

2. Urządzenie do przegrzewania pary lub gazów zapomocą gorących gazów spalania według zastrz. 1, znamienny tem, że oprócz własnego paleniska i kanału, w którym są rozmieszczone powierzchnie przegrzewacza, posiada wentylator lub podobne urządzenie, zmuszające część spalin, wychodzących z przegrzewacza, do mieszania się ze świeżymi gorącymi gazami spalania”.

Jako dalszy człon metody dystalacji należy przytoczyć konstrukcję parownicy, t. j. tej części aparatury, w której następuje bezpośrednie zetknięcie ogrzanych par, stanowiących środowisko ciepłonośne, z cieczą dystalowaną, a w szczególności z ropą naftową. Aparat pomysłu profesora Mościckiego stwarza możliwie wielkie powierzchnie, równomiernie ropą zraszane, przyczem zapewnia regularny przepływ cieczy od góry ku dołowi przestrzeni parowania, a zarazem umożliwia prowadzenie obok tych powierzchni możliwie dużych objętości medium gazowo-parowego, niedopuszczając w żadnym punkcie parownicy do lokalnego wzrostu chyżości tych par ponad dozwoloną wartość graniczną, w której zaczyna się porywanie cząstek cieczy przez prąd par. Odnośny patent polski Nr. 725 zatytułowany: „Aparat do wzajemnego oddziaływania dużych ilości gazów i par z cie-



czą" (zgłoszony 28 grudnia 1920 r.) ujmuje pomysł wynalazcy wraz z krytyką znanych urządzeń skruberowych w następującym opisie:

„Przy wzajemnem oddziaływaniu dużych ilości gazów lub par z cieczą z zachowaniem zasady przeciwprądu jest pożądané, by w jaknajmniejszej objętości urządzenia utworzyć jak największe powierzchnie doskonale cieczą zraszane, obok których można byłoby przeprowadzać duże ilości gazów i par z szybkością, nieprzekraczającą granic, zakreślonych zjawiskiem porywania cieczy w postaci mgły.

Użycie do tego celu pionowych kolumn wypełnionych drobnoziarnistym materiałem nie jest wskazane, gdyż zarówno przepływ cieczy przez przekrój pionowy kolumny, jak też szybkość gazów względnie par w kanałach, utworzonych w wypełnieniu, są nieregularne, a skutkiem tego zetknięcie gazów z cieczą jest w pewnych punktach niedostateczne, w innych zaś szybkość gazów przekracza granice dopuszczalne i powoduje porywanie cieczy. Poza to w urządzeniach tych ciecz, spływająca po wypełnieniu, nie przemija jednostajnie wszystkich jego części już raz zroszonych, co jest w wielu razach powodem szkodliwego zastój cieczy. Zastosowanie zamiast nieregularnego wypełnienia poziomych przegród w postaci panwi lub tac, wówczas gdy zależy na wprowadzeniu w zetknięcie z cieczą dużych ilości gazów względnie par, zmusza do ustawiania tych panwi w znacznych od siebie odległościach, celem stworzenia wystarczającego przekroju dla przepływu ośrodka gazowego z szybkością, przy której nie zachodzi jeszcze porywanie cieczy. Skutkiem tego nie można stworzyć w jednostce przestrzeni większych powierzchni, będących w zetknięciu z ośrodkiem gazowo-parowym.

Niniejszy wynalazek wprowadza stosowanie bardzo płtykich panwi, opatrzonych otworami, rozdzielonemi po całej powierzchni panwi, a zajmującemi w sumie znaczną część tej powierzchni. W tym przypadku strumień gazu rozdziela się na bardzo wiele małych strumieni, obmywających z osobna tylko małą część powierzchni tej samej panwi, przez co poszczególne ich przekroje są również małe; skutkiem tego można zmniejszyć odległość panwi nad sobą leżących do minimalnych wymiarów. Wówczas można umieszczać w jednostce przestrzeni bardzo duże powierzchnie przez te panwie wytworzone, przy jednoczesnem przeprowadzaniu dużych ilości gazów lub par obok tych powierzchni.

Przez ustawianie ponad sobą szeregu takich panwi poziomych, otrzymuje się rodzaj kolumny, w której ciecz spływa z panwi wyżej leżących na panwie niżej się znajdujące

i styka się w przeciwprądzie z gazami lub parami dążącemi od dołu. W takim jednak razie na poszczególnych panwach, przy uwzględnieniu cienkości warstwy cieczy w nich się znajdującej, może zachodzić zastój, tak, że ciecz spływająca z góry, nie mieszając się dostatecznie z cieczą danej panwi, spływa do

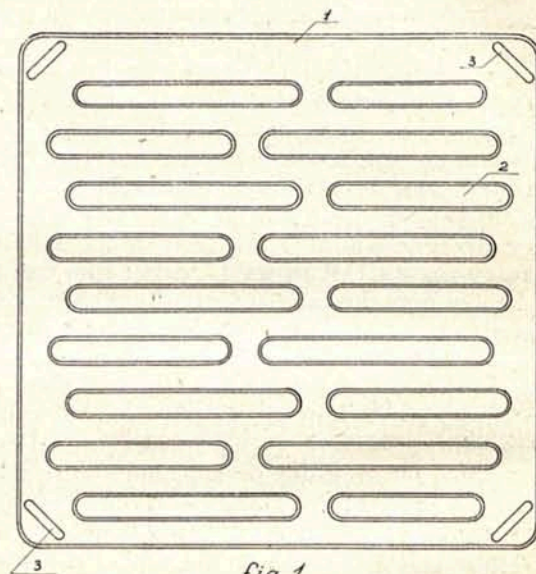


fig. 1

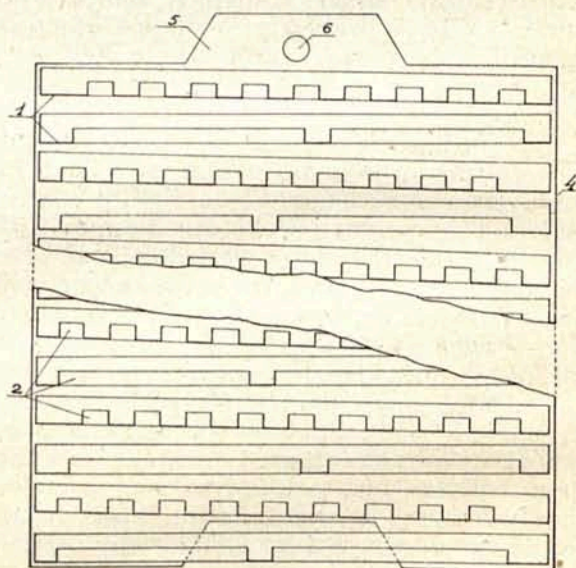


fig. 2

Rycina 4 i 5.

następnej. W wielu przypadkach np. przy odparowywaniu cieczy, taki zastój jest szkodliwy, gdyż nie pozwala na ścisłe przeprowadzenie przeciwprądu. Aby tego uniknąć ustawia się poszczególne panwie nad sobą z pewnem nachyleniem względem poziomu tak, że miejsce na które spływa ciecz na każdą panew z panwi, ponad nią się znajdującej, leży nieco wyżej, aniżeli miejsce odpływu cieczy z tej



panwi do panwi niżej położonej. Dzięki temu urządzeniu odbywa się równocześnie ruch cieczy w samej panwi.

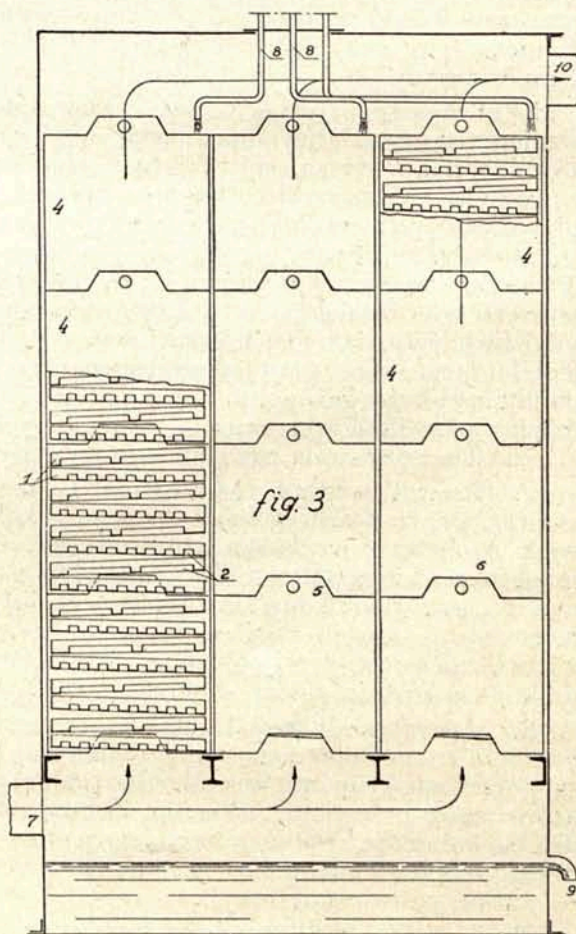
Tworzenie z takich panwi całych kolumn jest bardzo trudne, zwłaszcza wówczas, gdy aparat zawiera w tym samym poziomym przekroju cały szereg panwi. Dla ułatwienia budowy łączy się wtedy panwie nad sobą ustawione grupami w oddzielne pakiety, które z kolei przez ustawienie na sobie tworzą oddzielne kolumny, zasilane u samej góry cieczą, przepływającą następnie po kolei przez wszystkie panwie kolumny. W ten sposób można łatwo budować szereg kolumn bezpośrednio się ze sobą stykających i działających równolegle.

Jako przykład wykonania tego aparatu może służyć poniższy opis urządzenia, przedstawionego na załączonych rycinach 4, 5 i 6.

Fig. 1 przedstawia poziomy rzut oddzielnej panwi 1, zbudowanej z cienkiej blachy, grubości 1 mm. Powierzchnia panwi ma kształt kwadratu o bokach długości 50 cm. Wysokość bocznych ścianek panwi wynosi w tym przykładzie 15 mm. W dnie panwi są pomieszczone podłużne szczeliny 2, zajmujące w sumie 40% powierzchni całej panwi. Szczeliny te są otoczone również ściankami wysokimi na 6 mm. Rozmieszczenie szczelin jest niesymetryczne, a to w tym celu, by przy ustawieniu na sobie dwóch panwi, z których jedna jest względem drugiej przekręcona o 180°, szczeliny nie przypadły ponad sobą, lecz były względem siebie przesunięte. Dzięki temu urządzeniu ośrodek gazowo-parowy musi odbywać krótkie drogi poziome między panwiami.

Fig. 2 przedstawia szereg takich panwi, ustawionych ponad sobą i złączonych w oddzielny pakiet. Panwie tu są przymocowane do osłony z grubszej blachy o czterech pionowych ścianach 4, obejmującej dany pakiet. Z rysunku uwidoczniającego pionowy przekrój pakietu widać, że poszczególne panwie są umieszczone nad sobą w ten sposób, iż każda następna jest przekręcona o 90° względem poprzedniej; podobne, a nawet lepsze działanie wykazuje taki układ, w którym panwie są przekręcone względem siebie o 180°. Dla przeciwdziałania zastojowi cieczy umieszcza się panwie w osłonie pakietu w ten sposób, że jeden róg panwi jest nieco wyżej położony, aniżeli przeciwległy róg na przekątni; różnica ta wynosi w opisywanym przykładzie 4 mm. Na podniesiony wyżej róg panwi spływa ciecz z panwi, ponad nią się znajdującej i dąży po panwi ku przeciwległemu, najniższemu położonemu rogowi, w którym przelewa się przez jedną ze szczelin do panwi, pod nią umieszczonej i dalej w ten sposób odbywa drogę aż ku dołowi. By zaś ciecz przelewająca się do niższej panwi nie wędrowała po spodniej powierzchni

panwi aż do jej brzegu, znajdują się w rogach wąskie, wytlócone w dnie panwi, wklęsnięcia 3, widoczne na ryc. 1, na których spodniej, wypukłej stronie zbiera się ciecz i w tym miejscu spada na panew niżej położoną. Przez połączenie panwi w pakiety łatwo jest uzyskać dokładne ustawienie panwi w pożądanym nachyleniu. Dla budowania całych kolumn wystarczy ustawiać na sobie poszczególne pakiety tak, by ściany osłon pakietów leżały w płaszczyznach pionowych. Do układania pakietów służą występy 5, w ścianach osłony się znajdujące, opatrzone otworami 6, przeznaczonymi do ujmowania pakietów i podnoszenia aparatu.



Rycina 6.

Ryc. 6 przedstawia przekrój pionowy całego aparatu złożonego z szeregu kolumn w ten sposób zbudowanych. Gazy lub pary wchodzi do aparatu u dołu przez otwór 7, a wychodzą otworem 10. Ciecz zasila oddzielne kolumny u góry rurami 8, a odpływa u dołu przez przelew 9.

Sprawność tak zbudowanego aparatu można poznać z następujących danych. Na podstawie przytoczonych w powyższym przykładzie rozmiarów wylicza się, że w 1 m<sup>3</sup> przestrzeni można umieścić 208 panwi, których



obustronna powierzchnia wynosi łącznie  $68\text{ m}^2$ . Suma powierzchni szczelin dla przepływu gazów i par w  $1\text{ m}^2$  przekroju takiego aparatu wynosi  $4000\text{ cm}^2$ .

Aparaty te mogą służyć do odparowywania cieczy w przeciwnym kierunku z gorącymi gazami lub parami, jak również do kondensowania par zapomocą samych kondensatów spływających po panwiach od góry, a ochłodzonych do pożądanej temperatury. Mogą one mieć wogóle zastosowanie tam, gdzie chodzi o wzajemne oddziaływanie dużych ilości gazów lub par z cieczą. Przez łączenie aparatów w szereg, można użyć je z doskonałym rezultatem do frakcjonowanej kondensacji par, przyczem każdy aparat jest zraszany swym kondensatem, ochłodzonym do odpowiedniej temperatury.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Aparat do wzajemnego oddziaływania dużych ilości gazów lub par z cieczą, spływającą z góry po panwiach, opatrzonych otworami dla przepływu dążących od dołu gazów lub par, tem znamienny, że otwory te, zajmując w sumie dużą część powierzchni panwi, są po całej tej powierzchni rozdzielone, a to w tym celu, aby umożliwić ustawianie tych panwi w małej odległości ponad sobą, przy jednoczesnym utrzymaniu szybkości gazów lub par w przestrzeni między panwiami w granicach, zakreślonych zjawiskiem porywania cieczy w postaci mgły.

2. Aparat według zastrzeżenia 1, tem znamienny, że poszczególne panwie są cokolwiek nachylone względem poziomu tak, iż miejsce, na które spływa ciecz na każdą panew z panwi ponad nią się znajdujących, leży nieco wyżej, aniżeli miejsce odpływu cieczy z panwi do panwi niżej położonej, a to celem uniknięcia zastojów cieczy w samej panwi.

3. Aparat według zastrz. 1 i 2, tem znamienny, że panwie, ustawione ponad sobą, są połączone grupami w oddzielne pakiety, które przez ustawianie na sobie tworzą oddzielne kolumny, zasilane u samej góry cieczą, przepływającą następnie po kolei przez wszystkie panwie kolumny".

Tych pięć przytoczonych patentów chroni najistotniejsze zasady nowego systemu dystrylacji ropy, według pomysłu profesora Mościckiego. Mamy w nim zastosowanie trzech układów cyrkulacyjnych, zazębiających się wzajemnie. Układami temi są: obieg gazów spalania w przegrzewaczu, obieg par benzynowych krążących przez parownice i rury przegrzewacza, a wreszcie obieg wykroplonych kondensatów przez temperujące chłodnice z powrotem na kolumny kondensujące. Każdy z tych cyklów jest zaopatrzony upustem, którym wytwarzający się nadmiar cyrkulującego materiału (gazów spalania, par dystrylatów, kondensatu płynnego) uchodzi z układu krążenia na zewnątrz danego cyklu.

W r. 1921 przystąpił profesor Mościcki do zaprojektowania na powyższych zasadach urządzenia fabrycznego dla dziennego przerobu  $200\text{ t}$  ropy w rafinerji w Jedliczu koło Krosna. Urządzenie dystrylacyjne składało się z dwóch kolumnowych parownic o przekroju prostokątnym, a mianowicie oddzielnej ropnej dla odpędzenia par benzynowo-naftowych, oraz z osobnej parownicy olejowej, zasilanej gorącą pozostałością, spływającą z parownicy ropnej. Parownice posiadały wypełnienie z lekko nachylonych tac metalowych, opatrzonych otworami i połączonych zapomocą obejmujących je blaszanych osłon w oddzielne pakiety, dające się ustawiać na sobie. Ogrzewanie obu parownic odbywało się za pośrednictwem par benzynowych, odbieranych w górnej części pierwszej parownicy, wzgl. jednej z kolumn kondensujących. Pary te, transportowane zapomocą dwóch dmuchaw, przechodziły przez wspólny przegrzewacz rurowy, skąd z temperaturą  $400\text{--}450^\circ$  wchodziły do dolnej części obu parownic, aby doprowadzać im energję cieplną w sposób ciągły. Nadmiar par, powstający w tym obiegu kołowym, uchodził bocznym upustem do urządzeń kondensacyjnych. Aparatura posiadała ogółem siedem kolumn kondensujących, zbudowanych w ten sam sposób, co obie parownice, a zaopatrzonych we własne regulowane chłodnice i oddzielne pompy do przetłaczania kondensatu. Urządzenia chłodzące, ustawione poniżej poszczególnych kolumn, pracowały w dwóch etapach. Odciek z danej kolumny po przejściu przez pierwszy etap chłodzenia, a więc z temperaturą niewiele tylko niższą od temperatury pary, z której się wytworzył, dostawał się do pompy centryfugalnej, która tłoczyła go z powrotem na szczyt tej samej kolumny kondensującej. Tam, w zetknięciu z płynącymi od dołu parami, wytworzonymi w parownicach, odbywało się frakcjonowane wykroplenie najcięższych składników mieszaniny parowej, poczem reszta par, uwolniona od frakcyj ciężkich, płynęła do sąsiedniej kolumny, znowu swoim własnym kondensatem zraszanej, którego temperatura odpowiadała temperaturze wykraplania się lżejszej skolei frakcji. Nieskondensowane w ostatniej kolumnie najlżejsze pary po skropleniu w zwyczajnych chłodnicach wodnych, miano chwycić w urządzeniu adsorpcyjnym zapomocą np. węgla aktywnego. Przybywający w kolumnach nadmiar kondensatów był wyłączany z obiegu i przechodził do drugiego etapu chłodzenia, skąd całkowicie oziębiony odpływał do właściwych zbiorników na dystrylaty. Piec rurowego przegrzewacza dla par benzyn był zaopatrzony w palnik zasilany gazem ziemnym. Część spalin, ochłodzoną wskutek przejścia przez kanał przegrzewacza, wciągał osobny wentylator z powrotem do obiegu gazów spalania, wsku-



tek czego osiągało się regulację temperatury świeżych spalin. Ciepło uchodzących z obiegu spalin zużytkowano do podgrzewania powietrza tłoczonego do paleniska gazowego.

Dystylacja uruchomiona w Jedliczu wykazała pod wielu względami zalety nowej metody<sup>20)</sup>. Najcenniejszym okazał się urzeczywistniony w niej sposób frakcjonowanej kondensacji par w kolumnach zraszanych kondensatem, niewiele poniżej temperatury wykrapiania danej frakcji schłodzoną. Jak wyżej wspomnieliśmy, idea ta została później podjęta przez wynalazców amerykańskich i zrealizowana w nowoczesnych systemach dystylacyjnych. Ponadto w fabryce Jedlickiej dało się stwierdzić, że proces dystylacji metodą powierzchniowego parowania przebiega rzeczywiście praktycznie bez rozkładu wrażliwych na przegrzanie węglowodorów cięższych. Trudność główną stanowiła natomiast regulacja aparatury dystylacyjnej, jako całości, której poszczególne części musiały pracować w ustalonych dla danego gatunku ropy wąskich granicach temperatur i utrzymywać te temperatury podczas nieprzerwanego, ciągłego procesu. Wystudjowanie tych warunków dla dużej instalacji i usuwanie drobnych zresztą niedopatrzeń w wykonaniu aparatury, budowanej w gorączkowym okresie powojennym, wymagałoby jeszcze przedłużenia okresu ruchu próbnego; niecierpliwym jednak kapitał zastanowił przedwcześnie ruch tej fabryki. Ze względu na jeden z główniejszych walorów metody, a mianowicie wyzyskanie energii cieplnej, wykonanie prób dystylacyjnych w skali znacznie mniejszej, choćby na aparaturze półfabrycznej, nie pozwoliłoby należycie ustalić rodzaju potrzebnych zmian konstrukcyjnych, zaś nasz krajowy przemysł nie posiada takiego rozmachu, jak amerykański, aby mógł przez dłuższy czas pracować próbnie na nadatnej dla takiego studjum, wielkiej instalacji, przerabiającej do 200 t ropy dziennie. Tym okolicznościom trzeba przypisać, że metoda dystylacji profesora Mościckiego nie znalazła narazie szerszego zastosowania.

Opracowanie zagadnienia dystylacji może służyć jako charakterystyczny przykład sposobu ujmowania problemów technicznych przez profesora Mościckiego. Jego umysłu wynalazczego nie pociągają drobne ulepszenia, ale twórca ogarnia odrazu cały problem w najistotniejszych punktach i buduje zwarty, oryginalny system. Ujęcie tak szerokiego czynu twórczego w postać nadającą się do ochrony patentowej wymaga rozbicia na szereg oddzielnych patentów, z których każdy nie dotyczy bynajmniej drobnych szczegółów, ale

ma na celu sprecyzowanie najważniejszych, podstawowych zasad nowej metody. W szczególności opracowaniu systemu można znaleźć jeszcze sporo oryginalnych myśli, nieutrwalonych przez wynalazcę w formie opisów i zastrzeżeń patentowych; pozostały one ukryte w opracowanym projekcie dystylacji Jedlickiej, uznane przez twórcę za zbyt drobne i niegodne ochrony patentowej.

Głębokie wniknięcie w istotę procesów dystylacyjnych doprowadza profesora Mościckiego do przekonania, że jednym z ważniejszych czynników, utrudniających zachowanie przebiegu dystylacji, jest długi czas stykania się cieczy dystylowanej z powierzchniami ogrzewającymi, zwłaszcza przy wysokiej temperaturze tych ostatnich. Wprawdzie w systemie dystylacji jedlickiej niebezpieczeństwo to zostało usunięte, jednak mała ciepłobiorność medium pośredniczącego w transporcie ciepła jest wielce niedogodną, gdyż zmusza do utrzymywania w cyrkulacji stosunkowo bardzo duże ilości par. Z tych przesłanek powstała nowa metoda dystylacji ciągłej w rurach obrotowych, którą zgłosił profesor Mościcki do ochrony patentowej dnia 28 lutego 1925 r. pod nazwą: „Metoda i urządzenie do zachowawczej dystylacji ropy naftowej, mazi pogazowej i podobnych cieczy bitumicznych sposobem ciągłym” (Patent polski Nr. 6544). Tekst tego patentu podajemy w całej osnowie:

„Przy dystylacji ropy naftowej oraz innych podobnych cieczy bitumicznych, a zwłaszcza frakcji wyżej wrzących jest rzeczą niezmiernie ważną, by odbywała się ona nie tylko przy możliwie najniższej temperaturze, ale zarazem tak, by czas ogrzewania cieczy był, o ile możliwe najkrótszy. Najwłaściwszą metodą do obniżenia temperatury dystylacji jest zastosowanie powierzchniowego parowania, przez co zarazem można uniknąć zanieczyszczenia dystylatu porwanami mechanicznie kroplami cieczy pierwotnej, które to zanieczyszczenie jest nieuniknione przy dystylacji zapomocą wrzenia lub zapomocą doprowadzania par lub gazów pod powierzchnię cieczy dystylowanej. Przy użyciu powierzchni ogrzewających wpływa niekorzystnie na własności dystylatu dłuższe stykanie się cieczy dystylowanej z temi powierzchniami a także miejscowe przegrzanie cieczy, gdyż oba te czynniki wywołują rozkład (cracking) cieczy bitumicznej. Wprawdzie zastosowanie ośrodka parowego lub gazowego, jako czynnika przenoszącego ciepło, może wykluczyć przegrzewanie powierzchni, to jednak pociąga ono za sobą poważne niedogodności, związane z koniecznością przegrzewania ośrodka ciepłonośnego o małej pojemności cieplnej.

Niniejszy wynalazek w którym, uwzględniono wszystkie wymienione warunki dla uzyska-

<sup>20)</sup> D. Wandycz, S. Suknarowski (i T. Chmura). *Przemysł Chem.* 8, 201 — 222 (1924), *Inż.* T. Chmura, *Przemysł Chem.* 8, 251 — 260 (1924).



nia zachowawczej dystalacji, zupełnie rozwiązuje ten problem techniczny. Istota wynalazku polega na tem, że ciecz poddaną dystalacji wprowadza się w sposób ciągły u jednego końca rury metalowej z zewnątrz ogrzewanej i obracającej się około swej osi dłuższej tak, że ciecz ta spływając po wewnętrznej powierzchni rury całkowicie ją obmywa, przy czem następuje powierzchniowe odparowanie. Równocześnie w przeciwnym kierunku do spływającej cieczy przepływają przez rurę pary wytworzone z dystalowanej cieczy rozcieńczone obojętnymi parami, jak np. parą wodną, parami benzyny i t. d. lub obojętnymi gazami, jak azotem, bezwodnikiem kwasu węglowego, wodorem i tym podobnymi. Nieoddistylowana pozostałość odpływa w jednym końcu rury, zaś części lotne, a więc pary dystalatów, zmieszane z obojętnymi parami lub gazami, uchodzą drugim końcem rury, t. j. tym, którym dopływa ciecz dystalowana i są odprowadzane do urządzeń kondensacyjnych, celem skroplenia odnośnych frakcyj.

By umożliwić rozdział cieczy dystalowanej na większą ilość frakcyj przeprowadza się ciecz kolejno przez szereg, tak samo urządzonych rur w ten sposób, że pozostałość odpływająca z jednej rury wchodzi do rury następnej, gdzie odbywa się proces dalszego odparowywania coraz cięższych składników; z tej rury pozostałość kieruje się podobnie do rury dalszej i t. d. Pary uchodzące z poszczególnych rur odprowadza się oddzielnie do urządzeń kondensacyjnych i w ten sposób uzyskuje szereg osobnych frakcyj.

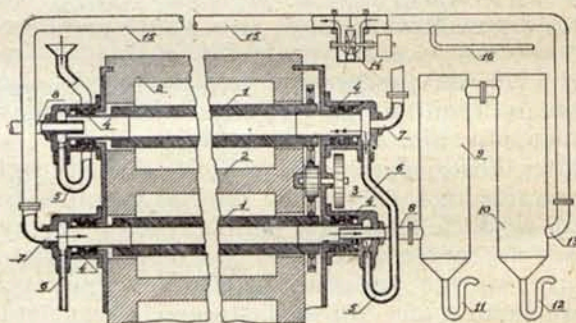
Dla zupełnego uniknięcia miejscowych przegrzewań wewnętrznej powierzchni rur dystalacyjnych, t. j. tej powierzchni, która bezpośrednio oddaje ciepło cieczy dystalowanej, a które to przegrzewania spowodowane nierównomiernym ogrzaniem rur od zewnątrz mogłyby uniemożliwić przeprowadzenie wyłącznie powierzchniowego parowania, wywołując wrzenie cieczy, niniejszy wynalazek przewiduje użycie rur, sporządzonych z metalu dobrze przewodzącego ciepło i posiadających odpowiednio grube ścianki. Dzięki temu można temperaturę rur dystalacyjnych utrzymywać w wąskich granicach i wykluczyć możliwość wrzenia cieczy.

Mieszanie lotnych składników, a więc pary, uchodzące z oddzielnych rur dystalacyjnych można poddawać stopniowej kondensacji, przy ewentualnem zastosowaniu równoczesnej deflegmacji i wskutek tego otrzymywać z każdej rury dwie, a nawet więcej frakcyj.

W celu wykluczenia ewentualnej straty najlotniejszych składników dystalowanej cieczy, jest rzeczą wskazaną, by mieszanie par dystalatu i obojętnych gazów i par, uchodzącą z poszczególnej rury dystalacyjnej, po

skondensowaniu płynnych jej składników wprowadzać z powrotem do tej samej rury dystalacyjnej, jako ośrodek rozcieńczający i ułatwiający powierzchniowe parowanie cieczy dystalowanej.

Jako przykład urządzenia, zbudowanego według tej metody, może służyć urządzenie uwidocznione na załączonej rycinie 7. Urządzenie to składa się z szeregu kaskadowo nad sobą ustawionych, poziomych lub mało pochylonych rur dystalacyjnych 1, o grubych ścianach z dobrze przewodzącego metalu np. żelaza, glinu, miedzi i t. d. ogrzewanych z zewnątrz dzięki umieszczeniu ich w obmurowaniu 2, przez którego kanały przechodzą



Rycina 7.

gorące gazy spalania. Rury te obracają się około swych osi dłuższych za pomocą systemu kół zębatach 3, w nieruchomych dławikach 4. Ciecz dystalowana wchodzi do rur dystalacyjnych przez syfony 5 i spływa podczas obrotu rury do jej przeciwnego końca, a pozostałość dystalacyjna każdej rury może przez przelewy 6 odpływać do następnego syfonu, aby wejść do następnej, niżej położonej rury dystalacyjnej. W przeciwnym kierunku do ruchu cieczy przepływają pary dystalowanej cieczy, zmieszane celowo z obojętnym gazem. Mieszanina par i gazów wchodzi do pojedynczej rury dystalacyjnej otworem 7 umieszczonym w dławiku; przepływa przez daną rurę dystalacyjną, porywając ze sobą odparowane powierzchniowo lotne składniki cieczy i na przeciwnym końcu rury uchodzi przewodem 8 do odnośnych aparatów kondensacyjnych. Na rysunku dla uproszczenia uwidoczniono dokładnie tylko drogę mieszaniny gazów i par, pochodzących z niżej położonej rury dystalacyjnej. Podobne okrężne urządzenia dla przepływu mieszaniny par i gazów posiada jednak każda poszczególne rura dystalacyjna. Pary i gazy, odpływające z rury dystalacyjnej przez przewód 8, dostają się do aparatów kondensacyjnych 9 i 10, których może być dowolna ilość. W aparatach tych następuje wykroplenie kolejnej jednej lub kilku frakcyj z par zawartych w lotnej mieszaninie, przy czem poszczególne aparaty kondensacyjne mogą działać, jako deflegma-



tory. W ten sposób z aparatów kondensacyjnych odpływają przez syfony 11 i 12 przekroplone frakcje, uzyskane z cieczy dystylowanej w złączonej z temi aparatami rurze dystylacyjnej. Pozostałość lotna nieskroplona w aparatach kondensacyjnych, a złożona głównie z gazu obojętnego i składników dystylowanej cieczy, zostaje odprowadzona przez rurę 13 do aparatu wywołującego krążenie ośrodka gazowego, w przewodzie np. do przewietrznika 14, który ją wprowadza zpowrotem rurą 15 przez otwór 7 do tej samej rury dystylacyjnej. Celem utrzymania jednostajnego ciśnienia gazu w każdej części aparatu dystylacyjnego rura 13 jest złączona za pomocą dopływu 16 z nieuwzględnionym na rysunku aparatem, utrzymującym stałe ciśnienie w obwodzie cyrkulacji, a więc np. ze zbiornikiem gazowym.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Metoda zachowawczej dystylacji ropy naftowej, mazi pogazowej i podobnych cieczy bitumicznych sposobem ciągłym, znamienna tem, że ciecz poddana dystylacji spływa po wewnętrznej powierzchni rury metalowej z zewnątrz ogrzewanej i obracającej się około swej osi dłuższej, przyczem w przeciwnym kierunku przepływają przez rurę pary wytworzone z dystylowanej cieczy, rozcieńczone obojętnymi parami lub gazami tak, że nieoddystylowana pozostałość spływa na jednym końcu rury, a części lotne uchodzą drugim końcem rury do urządzeń kondensacyjnych.

2. Metoda według zastrz. 1, znamienna tem, że ciecz dystylowana przepływa kolejno przez szereg rur dystylacyjnych w ten sposób, iż pozostałość z jednej rury wchodzi do rury następnej i t. d. zaś pary uchodzące z poszczególnych rur poddaje się oddzielnie kondensacji.

3. Metoda według zastrz. 1 i 2, znamienna tem, że rury dystylacyjne są wykonane z metalu dobrze przewodzącego ciepło i posiadają grube ścianki, by pomimo nierównomiernego ogrzewania rur nie następowały miejscowe przegrzania wewnętrznej ich powierzchni, która oddaje ciepło do cieczy dystylowanej, a to w celu umożliwienia wyłącznie powierzchniowego parowania.

4. Metoda według zastrz. 1 — 3 znamienna tem, że pary, uchodzące z rur dystylacyjnych, poddaje się stopniowej kondensacji przy równoczesnym frakcjonowaniu na dwie lub więcej frakcji.

5. Metoda według zastrz. 1 — 4 znamienna tem, że mieszaninę par dystylatu i obojętnych gazów, uchodzącą z poszczególnych rur dystylacyjnej, po skondensowaniu płynnych składników, wprowadza się zpowrotem do rury dystylacyjnej.

6. Urządzenie do wykonania metody według zastrz. 1 — 4 znamienna tem, że składa

się z szeregu kaskadowo ustawionych, poziomych lub mało nachylonych rur z dobrze przewodzącego metalu o grubych ścianach ogrzewanych z zewnątrz i obracających się około swych osi dłuższych w nieruchomych dławikach, opatrzonych u jednego końca dopływem cieczy dystylowanej i odpływem dla par i gazów, połączonym z urządzeniami kondensacyjnymi, zaś w drugim końcu posiadających dopływ dla obojętnych par lub gazów, jako też odpływ dla płynnej pozostałości dystylacyjnej połączony z syfonem komunikującym z dopływem cieczy do następnej, niżej położonej rury dystylacyjnej.

7. Urządzenie według zastrz. 1 — 6, znamienna tem, że odpływ dla par i gazów uchodzących z każdej rury dystylacyjnej, jest połączony okrężnym przewodem z dopływem gazów obojętnych, wchodzących do tej samej rury dystylacyjnej, w który to przewód są włączone aparaty kondensacyjne, aparat do wywoływania krążenia ośrodka gazowego w przewodzie oraz połączenie z aparatem utrzymującym stałe ciśnienie w obwodzie cyrkulacji”.

W wynalazku tym jest zastosowane krążenie medjum gazu obojętnego, przyczem to środowisko nie jest już nośnikiem ciepła, jak w metodzie jedlickiej, ale spełnia jedynie zadanie czynnika przyspieszającego parowanie przez mechaniczne unoszenie z sobą par do urządzeń kondensujących. W rezultacie cyrkulujące medjum nie ulega ciągłej wymianie, a jego objętość pozostaje praktycznie niezmienną; dzięki tym momentom niema żadnych trudności w całkowitem wykropleniu zawartych w tem środowisku par cieczy dystylowanej. Doprowadzenie ciepła odbywa się przez ściany lekko pochylonych i powoli obracających się, ogrzewanych z zewnątrz rur metalowych, po których wewnętrznej powierzchni spływa cienką warstwą ropa naftowa, ulegając powierzchniowemu parowaniu, przyczem strumień obojętnych gazów, płynących w kierunku przeciwnym do ruchu cieczy, unosi z sobą wytworzone pary. Wynalazca zrealizował w ten sposób postulat powierzchniowego parowania przy stosunkowo niskiej temperaturze i krótkim czasie zetknięcia się cieczy z powierzchniami oddającymi ciepło.

Doświadczenia wykonane w politechnicznej aparaturze przez inż. T. Chmurę, w pracowni profesora Mościckiego we Lwowie, potwierdziły przewidywania wynalazcy co do zachowawczego przebiegu dystylacji ropy naftowej. Aparat próbny nie mógł oczywiście dać odpowiedzi na kwestję ekonomii procesu pod względem cieplnym.

Poza wymienionemi wynalazkami, obejmującymi całokształt problemu dystylacji ropy naftowej, podał profesor Mościcki ulepsze-



nie kotłowej dystalacji olejowej, zmierzające do usunięcia z par przed ich kondensacją, porwanych przez prąd pary drobnych kropelek cieczy dystalowanej. Zabieg ten, dający w rezultacie podwyższenie czystości dystalatów olejowych, opisuje patent polski Nr. 5610, p. t. „Metoda dystalacji olejów mineralnych” zgłoszony dnia 24 grudnia 1925 r., który w całości przytaczamy:

„Przy dystalacji ropy naftowej duża komplikację stanowi porywanie samej dystalowanej cieczy, powodując tem zanieczyszczanie dystalatów. To niepożądane zjawisko zachodzi w znacznie większej mierze w tej fazie dystalacji, przy której stosuje się znaczne ilości pary wodnej. Z tego powodu kondensaty, otrzymywane przy zwyczajnej przeróbce ropy naftowej, są silnie zabarwione i wymagają specjalnej rafinacji. Zanieczyszczenie to daje się jeszcze więcej we znaki przy frakcjach parafinowych dystalacji. Okazało się bowiem, iż stosunkowo bardzo niewielkie zanieczyszczenie dystalatu parafinowego asfaltem zmniejsza znacznie zdolność krystalizacji parafiny, a tem samem utrudnia jej wydzielanie.

Celem przeciwdziałania porywaniu cieczy w ciągu dystalacji olejów stosuje się do tej pory odpowiednie deflegmatory, z których kondensat wraca z powrotem do kotła dystalacyjnego, lub też jest odbierany jako oddzielna frakcja. Urządzenia te nie są jednak w stanie skutecznie przeciwdziałać omawianej komplikacji, a to z tego powodu, iż ma się tu do czynienia z rozpylonemi bardzo małemi kropelkami cieczy, których napięcie powierzchniowe przy tego rodzaju dyspersji osiąga olbrzymie wprost wartości i skutkiem tego cząstki te nie zlewają się ze sobą, a unosząc się bez trudności w parach dystalatu, omijają z łatwością przeciwstawione im najrozmaitsze przeszkody, stosowane w zbudowanych w tym celu deflegmatorach.

Niniejszy wynalazek dotyczy ulepszonej metody dystalacji olejów mineralnych, pozwalającej otrzymywać frakcje dystalatu zupełnie pozbawione porwanych części cieczy dystalowanej, a polegającej na tem, że pary dystalatu na drodze swojej, pomiędzy powierzchnią wrzącej cieczy a chłodnicą, poddaje się działaniu cichych wyładowań elektrycznych, bądź też silnego pola elektrycznego, a skondensowanym w ten sposób porwanym pyłkom cieczy pozwala się bądź to wrócić do kotła dystalacyjnego, bądź też zbiera się je jako specjalną frakcję.

Zastrzeżenie patentowe: Metoda dystalacji olejów mineralnych, znamienna tem, iż pary dystalatów na drodze swojej, pomiędzy powierzchnią wrzącej cieczy a chłodnicą, poddaje się działaniu cichych wyładowań elektrycznych, bądź też silnego pola elektrycznego, celem umożliwienia kondensacji,

porwanych wraz z parami dystalatu pyłków cieczy dystalowanej”.

Doświadczałne opracowanie tego tematu zostało wykonane przez Dr. St. Pawlikowskiego w lwowskiej pracowni profesora Mościckiego<sup>21)</sup>.

Z pracami nad problemem dystalacji, ujętym przez profesora Mościckiego ogólnie, jako zagadnienie zachowawczej dystalacji ciekłych mieszanin węglowodorowych, a więc nie tylko ropy naftowej, ale również mazi węglowej i t. p. łączą się pomysły dotyczące procesów suchej dystalacji stałych ciał organicznych, a w szczególności węgla kamiennego i drewna. Zasada użycia powstających w samym procesie dystalacji par i gazów, jako środka przenoszącego ciepło, została przez wynalazcę wzięta za podstawę przy opracowaniu zagadnienia dystalacji rozkładowej. Zważywszy, że proces rozkładu przebiega w kilku stadjach, wskutek czego skład powstających par ulega w okresie dystalacji poważnym zmianom, profesor Mościcki projektuje rozdzielanie materiału dystalowanego na szereg równoległych pracujących komór, z których każda znajdując się w danym momencie w innem stadjum rozkładu, wydziela odpowiadające odnośnemu stadjum produkty lotne, jednak przeciętny skład par i gazów opuszczających wszystkie komory po zmieszaniu w wspólnym rurociągu zbiorczym, jest podczas całego procesu praktycznie ten sam. Tak więc osiąga się możliwość prowadzenia procesu dystalacji w sposób ciągły. Podobnie jak w dystalacji naftowej mamy tu krążenie par i gazów przez przegrzewacz i z powrotem przez wszystkie komory równoległe. Nadmiar gazów i par przyrastający w kole cyrkulacji doprowadza się do urządzeń kondensujących, zaś gazy trwale gromadzi się w zbiorniku regulującym ciśnienie w systemie krążenia. Szczegółowy opis tego sposobu postępowania przeznaczonego głównie do dystalacji węgla kamiennego, celem produkcji półkoks, znajdujemy w patencie polskim Nr. 749 zgłoszonym dnia 29 listopada 1920 r. p. t. „Metoda i urządzenie do suchej dystalacji stałych substancji, zawierających bitumen lub celulozę”.

Tekst patentu brzmi następująco:

„Istotę niniejszego wynalazku stanowi dystalowanie substancji bitumicznych lub celulozowych przez bezpośrednie zetknięcie dystalowanego materiału z przegrzanymi parami i gazami, wytwarzanymi podczas samego procesu dystalacji. Te pary i gazy uchodzące z przestrzeni wypełnionych materiałem bitumicznym, względnie celulozowym, są utrzymywane w stałej cyrkulacji zapomocą stosow-

<sup>21)</sup> Inż. St. Pawlikowski: „O możliwości stosowania elektrycznego odpylania przy dystalacji ropy naftowej”, „Przemysł Chem. 10, 25, (1926).



nego urządzenia np. wentylatora, który ciągnie te pary z przestrzeni dystalacji i przeprowadza je przez przegrzewacz, opalany bezpośrednio gazami spalania, zpowrotem do przestrzeni dystalacji, tak, że przegrzane pary i gazy, przechodząc przez cały przekrój tej przestrzeni, oddają substancji dystalowanej ciepło, potrzebne do rozkładu. Niezależnie od ilości par i gazów, krążących w tem kole, wytwarza się wobec coraz dalej idącego rozkładu materiału, nadmiar par i gazów. Jedynie ten nadmiar odprowadza się z obiegu do urządzeń skraplających, w których oddzielne frakcje płynnego dystalatu ulegają skropleniu, zaś gaz o dużej wartości opałowej można gromadzić w odpowiednim zbiorniku do dalszego użytku.

Przy tej metodzie dystalacja odbywa się w niskiej temperaturze bez szkodliwego przegrzewania, jakie ma miejsce w sposobie retortowym; skutkiem tego otrzymuje się dystalaty nierozłożone, naturalnie o ile pary przechodzące przez przegrzewacz nie będą narażone na podgrzewanie do temperatury wyższej, niż potrzeba do przebiegu dystalacji, co da się zawsze skutecznie. Przy węglu kamiennym otrzymuje się zatem nierozłożoną smołę pierwszorzędową alifatyczną i gaz ubogi w wodór, a bogaty w węglowodory.

Dalszą zaletą nowej metody jest szybkość procesu dystalacji, albowiem ośrodek ogrzewający, otaczając wszystkie kawałki materiału dystalowanego, oddaje ciepło bezpośrednio i równomiernie wszystkim powierzchniom materiału, znajdującym się wewnątrz przestrzeni dystalacji.

Dzięki zastosowaniu par dystalatu do przenoszenia ciepła ma się do czynienia z ośrodkiem o bardzo wysokim cieple właściwym, przewyższającym kilkakrotnie ciepło właściwe zwyczajnych gazów lub pary wodnej. Wskutek tego stosunkowo małe objętości tych par prowadzą z sobą wielkie ilości energii cieplnej.

Bardzo ważną zaletą opisywanej metody jest ten czynnik, że ciepło, pobierane w przegrzewaczu przez pary destylatów, pominawszy małe straty przez promieniowanie, zużywa się jedynie na podtrzymywanie procesu dystalacji, a to dzięki temu, że przegrzane pary po oddaniu części ciepła materiałowi dystalowanemu, nie chłodząc się więcej, wchodzą znowu do przegrzewacza.

W dalszym ciągu dobrą stroną nowego sposobu dystalacji jest możność stosowania żelaznych ścian wewnętrznych i minimalne zużycie aparatury w porównaniu z dystalacją retortową.

Wreszcie mimo bezpośredniego ogrzewania parami i gazami, pary, idące do skraplania, nie są wcale rozcieńczone, co ułatwia znacznie ich skroplenie i nie wymaga wielkich urządzeń skraplających.

Wprowadzając do obiegu krążących par i gazów szereg przestrzeni dystalacyjnych, w których proces dystalacji znajduje się w rozmaitych stadjach, przyczem ośrodek parowo-gazowy przepływa przez nie równolegle, można osiągnąć praktycznie ciągłość procesu dystalacji. W ten bowiem sposób łatwo jest utrzymać zarówno temperaturę jak i skład mieszaniny par i gazów, idących do przegrzewacza, na stałym poziomie, tak, że dla stałych warunków panujących w przegrzewaczu osiąga się bez osobnego regulowania stałość temperatury par opuszczających przegrzewacz. W ten sposób także ilość i skład par idących do skraplania jest również stała. Te wszystkie czynniki pozwalają na daleko idące zautomatyzowanie procesu.

Gdyby w specjalnych przypadkach zachodziła obawa że pary dystalatów, przechodzące przez przegrzewacz będą ulegać w pewnym stopniu rozkładowi, to omawianą metodę można w ten sposób zmodyfikować, że pary użyte do krążenia, zanim wejdą do urządzenia przegrzewającego, przechodzą przez aparat skraplający, celem usunięcia z nich frakcyj najwyższej wrzących, jako najbardziej narażonych na ewentualny rozkład.

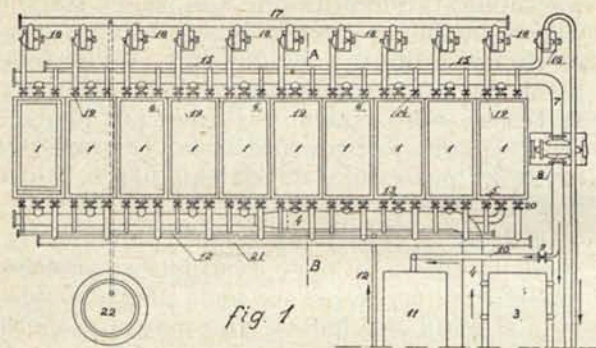
Każda przestrzeń dystalacyjną, w której właśnie ukończył się proces rozkładu i którą zapomocą zasuw wyłączono z obiegu krążących par, zawiera stałą pozostałość dystalacyjną podgrzaną do końcowej temperatury dystalacji i pewną ilość par dystalatu. Dla usunięcia tych par i równoczesnego regenerowania energii cieplnej, zawartej w pozostałości dystalacyjnej, przeprowadza się przez tę przestrzeń jakikolwiek gaz, wolny praktycznie od tlenu; gaz ten, usuwając z przestrzeni dystalacyjnej pary dystalatów i ochładzając pozostałość dystalacyjną, ogrzewa się. Podgrzany w ten sposób gaz przechodzi do innych przestrzeni dystalacyjnych, zawierających materiał nie poddawany jeszcze procesowi rozkładu, a to celem wstępnego podgrzania i wysuszenia tego materiału, zanim zostanie włączony do obiegu krążenia przegrzanych par. O ile gaz, użyty do oziębienia pozostałości dystalacyjnej, jest palny, t. j. ma wartość kaloryczną, można przestrzeń dystalacji, przed jej opróżnieniem, przemyć powietrzem, aby umożliwić wyzyskanie tego do celów opałowych.

Przebieg dystalacji, którą właśnie napełniono świeżym materiałem, przeznaczonym do dystalacji, zawiera atmosferę powietrzną. Celem jej usunięcia przeprowadza się przed rozpoczęciem procesu podgrzewania materiału przez tę przestrzeń dystalacyjną gaz, wolny praktycznie od tlenu.

Celem należytego objaśnienia tej metody i urządzeń mogących służyć do jej wykonywania, opisano poniżej przykład urządzenia



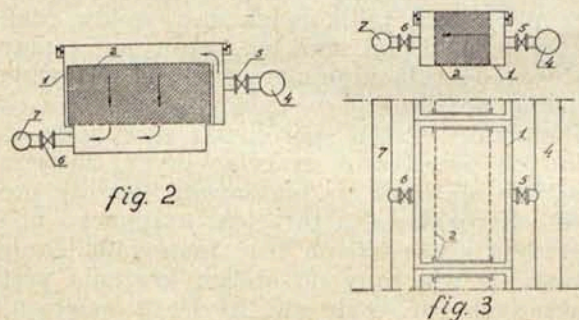
do suchej dystalacji węgla kamiennego dla produkcji półkoksu, smoły pierwszorzędowej w postaci jej poszczególnych frakcyj i gazu węglowego o dużej wartości opałowej. Przykład ten uwidoczniono schematycznie na załączonych rycinach. Rycina 8 przedstawia urządzenie w rzucie poziomym, zaś fig. 2 (rycina 9) wyobraża przekrój pionowy we-



Rycina 8.

dług linii A-B. Na fig. 3 (rycina 9) uwidocz-niona jest odmiana urządzenia.

Jako przestrzeń dystalacyjną służy szeregowi komór oznaczonych cyfrą 1. Komory te, zbudowane z blachy żelaznej, są izolowane nazewnątrz od strat ciepła, co jednak dla wyrazistości pominięto na rysunku. Wierzchołki komór stanowią ruchome pokrywy z uszczelnieniem wodnym. W każdej komorze znajduje się metalowa skrzynia 2, otwarta u góry, z dnem sporządzonym z siatki lub dziurkowanej blachy. Ruchomy żóraw podnosi skrzy-



Rycina 9.

nię i po napełnieniu węglem umieszcza z powrotem w komorze, którą następnie zamyka przez przyłożenie pokrywy. Przepływ par i gazów przez warstwę węgla odbywa się tu w kierunku pionowym, jak to uwidacznia fig. 2, przedstawiająca przekrój komory według linii A — B. Odmianą cokolwiek konstrukcję, przy której przepływ par i gazów odbywa się w kierunku poziomym, uwidacznia fig. 3. Ciepło, potrzebne do procesu dystalacji, otrzymują pary dystalatów w przegrzewaczu 3, skąd przewód 4 prowadzi przegrzane pary i gazy do komór dystalacyjnych 1,

które można w dowolnej liczbie włączać i wyłączać z obiegu zapomocą zaworów 5. Pary, przechodząc przez komory oddają nadwyżkę ciepła, pobranego w przegrzewaczu, materiałowi, wypełniającemu komory, poczem przez zawory 6 dostają się do rurociągu 7, który prowadzi je zapomocą dmuchawy 8 zpowrotem do przegrzewacza.

W ten sposób wytwarza się zamknięty obieg krążenia tych par i gazów.

Nadmiar par i gazów, powstających w komorach, wychodzi z obiegu przez zawór 9 przewodem 10 do urządzeń skraplających 11. Tam ulegają wykropleniu płynne składniki, podczas, gdy gazy nieskroplone idą ze skraplacza do zbiornika gazowego, niewidocznego na rysunku. Zbiornik ten jest równocześnie regulatorem ciśnienia panującego w sieci krążenia.

Ze zbiornikiem tym jest połączony przewód gazowy 12, który doprowadza gaz do komór zapomocą zaworów 13; ma to na celu usunięcie powietrza z komór, świeżo węglem napełnionych, zanim rozpocznie się ich podgrzewanie. Przez zawory 14 dostaje się mieszanina gazu z powietrzem do przewodu 15, przez który wentylator 16 prowadzi ją do paleniska przegrzewacza. Zamiast pobierać gaz o dużej wartości opałowej ze wspomnianego zbiornika, można do przemywania komór używać gazu generatorowego, wytwarzanego z półkoksu w osobnym urządzeniu. Dla chłodzenia zawartości komór każdorazowo po ukończonej dystalacji wprowadza się do nich gaz z rurociągu 17 przez nieruchomiony w danej chwili odnośny wentylator 18 i przez zawory 19. Gaz ten, stykając się w komorach z rozgrzanym półkoksem, ogrzewa się a następnie przez zawory 20 dostaje się do zbiorczej rury 21. Stąd skierowuje się gorący gaz do tych komór, z których właśnie usunięto powietrze przez opisane powyżej przemywanie gazem beztlenowym. Mianowicie, gorący gaz z rurociągu 21 przez odpowiedni zawór 20 dostaje się do zimnej jeszcze komory. Przechodząc przez nią ogrzewa, a zarazem suszy jej zawartość, poczem, cokolwiek ochłodzony, powraca przynależnym do tej komory zaworem 19 przez będący w ruchu odnośny wentylator 18 do rurociągu 17. Rurociąg ten, cieplnie nie izolowany, łączy się dla wyrównania ciśnienia z małym zbiornikiem 22. Ponieważ gaz, będący w tym obiegu, nasycy się stopniowo parą wodną, przeto w rurociągu 17, chłodzonym otaczającym powietrzem, wydziela się częściowo woda i odpływa z rurociągu. Do opisanego obiegu może być również użyty jakikolwiek gaz beztlenowy, podobnie jak przy przemywaniu komór z powietrza.

Obraz ruchu opisanego przykładu urządzeń dystalacyjnych zyskuje na wyrazistości, gdy się uprzytomni poszczególne fazy, w ja-



kich w danym momencie znajdują się wszystkie komory. Z dziesięciu komór, przedstawionych w niniejszym przykładzie, w pięciu odbywa się proces suchej dystalacji, t. zn. przez nie przechodzą pary i gazy, przegrzane w przegrzewaczu. Wprawdzie przejście par i gazów przez te komory odbywa się równolegle tak, że temperatura par, wchodzących do każdej komory, jest jednakowa (około 450°), to jednak stan procesu dystalacji w każdej z tych komór zosobna jest różny, co stwierdza ją termometry, umieszczone w przewodach odprowadzających pary z poszczególnych komór, wykazując różne temperatury par, opuszczających komory. Te różnice są spowodowane tem, że proces dystalacji nie był rozpoczynany w tych pięciu komorach jednocześnie, lecz mniej więcej w jednogodzinnych odstępach. Wskutek tego, że włączanie nowych komór i wyłączanie tych, w których proces dystalacji się ukończył, odbywa się w równych odstępach czasu, temperatura mieszaniny par, idących do przegrzewacza, jest mniej więcej stała (około 250°) w ciągu całego ruchu urządzenia, a zarazem skład par, idących do urządzeń skraplających, jest prawie stały.

Równocześnie dwie inne komory znajdują się w stadium chłodzenia po ukończonej już dystalacji, oczywiście również z prawie jednogodzinną różnicą trwania procesu chłodzenia.

W dwóch jeszcze innych komorach odbywa się suszenie i podgrzewanie przeznaczonego do dystalacji węgla zapomocą gazów, podgrzanych w poprzednio wymienionych dwóch komorach.

Wreszcie jedna komora znajduje się w stadium manipulacji, to znaczy, że zóraw, po zdjęciu pokrywy, zabiera z niej skrzynię z ochłodzonym półkoksem, przewozi ją do miejsca wyładowania, a drugą skrzynię, napełnioną świeżym węglem wstawia do komory, którą zpowrotem zamyka. Do tego działu czynności należy też przemywanie wnętrza komory gazem beztlenowym. Opisane czynności zajmują mniej więcej godzinę czasu.

Podany tu przykład nie wyczerpuje naturalnie wszystkich możliwości wykorzystania nowej metody. W pewnych razach, kiedy materiał użyty do dystalacji, ma postać dużych brył, a przeto czas wymagany do ukończenia całego procesu, jest bardzo długi, więc i szybkość, z jaką przegrzane pary oddają ciepło w nich zawarte, jest niewielka, jest bardziej celowem prowadzić te pary przez dwie albo więcej w szereg za sobą ustawionych komór. W ostatnim przypadku do obiegu par nie są włączone do równoległego przepływu poszczególne komory, ale pewna ilość grup, składających się z dwóch lub więcej za sobą ustawionych komór.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Metoda suchej dystalacji stałych substancyj, zawierających bitumen lub celulozę, tem znamieną, że pary samych dystalatów wychodzące z przestrzeni, w których odbywa się rozkład stałych substancyj bitumicznych, przed ich skropleniem zmusza się do stałego krążenia, przeprowadzając je przez osobne urządzenie przegrzewające zpowrotem do przestrzeni, w których odbywa się rozkład, przyczem nadmiar par i gazów, w ten sposób wytworzonych, odprowadza się z obiegu celem ich skropleniu.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, tem znamieną, że krążenie par dystalatów odbywa się równocześnie przez szereg równoległych włączonych przestrzeni lub grup takich przestrzeni, zawierających materiał bitumiczny w różnych stadiach procesu rozkładu, a to celem zachowania ciągłości procesu przez utrzymanie stałej temperatury mieszaniny par i gazów, idących do przegrzewacza i przez utrzymanie stałego ich składu.

3. Metoda według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamieną, że pary użyte do krążenia, przed przejściem do urządzenia przegrzewającego przechodzą przez urządzenie skraplające celem usunięcia z nich frakcyj najwyższej wrzących.

4. Metoda według zastrzeżenia 1 i 2 tem znamieną, że przez te przestrzenie, w których proces rozkładu właśnie się ukończył, celem regenerowania energii cieplnej, zawartej w pozostałości dystalacyjnej, przeprowadza się gaz praktycznie wolny od tlenu, a następnie ten gaz przeprowadza się przez przestrzenie, zawierające materiał niepoddany jeszcze procesowi rozkładu, celem podgrzania tego materiału.

5. Metoda według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamieną że przez przestrzenie naładowane świeżym materiałem, celem usunięcia z nich powietrza przed rozpoczęciem procesu podgrzewania, przeprowadza się gaz, praktycznie wolny od tlenu.

6. Urządzenie do wykonywania metody według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamienne, że w zamkniętym obwodzie przewodów dla par i gazów znajduje się jedna lub więcej komór napełnionych stałą substancją bitumiczną, aparat, powodujący krążenie par i gazów, przegrzewacz i upust, a to celem wywołania stałego krążenia par i gazów, wychodzących z komór, przez przegrzewacz i zpowrotem do tych komór i celem odprowadzania nadmiaru par i gazów do urządzeń skraplających.

7. Urządzenie według zastrzeżenia 6, tem znamienne, że oprócz głównego zamkniętego obwodu przewodów dla par i gazów, krążących przez komory, wentylator i przegrzewacz, znajduje się jeszcze jeden lub dwa



zamknięte obwody przewodów dla gazu, krążącego przez komory.

8. Urządzenie według zastrzeżenia 6 i 7 tem znamienne, że w zamkniętym obwodzie przewodów dla par i gazów znajduje się aparat skraplający celem usuwania z par, idących do przegrzewacza, frakcyj najwyższej wrzących”.

### III. Prace nad metodą otrzymywania gazoliny z gazów ziemnych drogą absorbcyjną.

Potrzeby przemysłu gazolinowego, z którym zetknął się profesor Mościcki, jako doradca techniczny firm „Gazolina” i „Gaz ziemny”, znalazły również oddźwięk w Jego pracy twórczej. Na tem polu należy wymienić najpierw rozwiązanie problemu frakcjonowania gazoliny, celem oddzielenia rozpuszczonych w gazolinie składników gazowych, jak propanu i butanów. Obecność tych gazów, powodująca zbyt wysoką prężność par, utrudnia transport gazoliny i powoduje poważne straty przy jej magazynowaniu. Szczególnie gazoliny, otrzymywane metodą kompresyjną, są bogate w składniki gazowe, które wydzielone i wykroplone, jako t. zw. gazol mogą być korzystnie zużyte, przyczem uwolniona od nich gazolina traci niepożądane, wymienione wyżej właściwości. Wynalazek profesora Mościckiego umożliwia przeprowadzenie tego procesu stabilizacji gazoliny bez strat, pomimo wielkiej lotności składników mieszaniny, a to wskutek prowadzenia całego procesu dystalacji pod zwiększonym ciśnieniem. Ochrona wynalazku opiera się na patencie polskim Nr. 56 z datą pierwszeństwa z dnia 27 marca 1917 r. p. t. „Metoda i aparat do rozdzielania mieszanin lotnych cieczy”. Treść tego patentu jest następująca:

„Rozdzielanie mieszanin cieczy odbywa się zazwyczaj przez ogrzewanie ich w jakimś naczyniu (kotle dystalacyjnym lub t. p.) i przy użyciu różnych niekiedy bardzo skomplikowanych kolumn deflegmacyjnych rozdziela się wrzące mieszaniny par.

Przy mieszaninach łatwo lotnych cieczy, np. węglowodorów i t. p. można to rozdzielanie skutecznie na drodze znacznie prostszej, tańszej i w sposób znacznie lepiej odpowiadający celowi, omijając wogóle użycie kosztownych kotłów, względnie aparatów deflegmacyjnych, a używając deflegmatorów najprostszej konstrukcji np. pionowo ustawionych, wytrzymałych na ciśnienie kolumn z odpowiednim wypełnieniem ziarnistym celem zwiększenia powierzchni, które to kolumny zasila się wprost mieszaniną, przyczem przyływ ciepła, ewentualnie jego odpływ, umożliwia się przy równoczesnym użyciu ciśnienia.

Zasada tej „dystalacji kolumnowej” po-

lega na tem, że mieszaninę węglowodorów wprowadza się na zimno w sposób ciągły, z pominięciem wszelkich kotłów dystalacyjnych, wprost od góry do pionowo stojącej kolumny z drobnoziarnistym wypełnieniem, mającem na celu zwiększenie powierzchni. Kolumnę ogrzewa się z zewnątrz, albo z wewnątrz. Im bardziej ciecz opada w kolumnie, tem bardziej podnosi swą temperaturę, przyczem składniki o niższym punkcie wrzenia wyparowują, stykają się według zasady przeciwprądu z nowymi zimniejszymi partjami cieczy i dadzą się bocznymi odpustami w górnej części kolumny bardzo dokładnie i w sposób ciągły oddzielać od składników o wyższych punktach wrzenia, które spływają w dół i dadzą się oddzielić ująć.

Tak prowadzone rozdzielanie cieczy, które jest li tylko zależne od średniej temperatury kolumny, a przy stałej temperaturze mieszaniny cieczy od szybkości jej dopływu, da się skutecznie znacznie dokładniej niż zwykle rozdzielanie drogą dystalacji, a pozatem w sposób idealnie ciągły.

Ponieważ kolumnę można przy pomocy izolacji cieplnej z łatwością ochronić od strat cieplnych, przeto cały proces przebiega bardzo ekonomicznie, a to głównie z tego względu, iż dopływ „ciepła skraplania” wyżej wrzących i odprowadzanie „ciepła parowania” lotnych części cieczy przyczyniają się do samego procesu deflegmacji bez zewnętrznego chłodzenia powietrznego i to właśnie w pożądanym kierunku.

Poniżej podano następujący przykład:

trzy normalne węglowodory o 5-ciu, 6-ciu i 7-iu atomach węgla (vide np. Engler-Höfer „Das Erdöl” IV.1919 S. 283) wykazują w temperaturze 0° tylko nieznaczne różnice prężności, natomiast znacznie większe przy wyższych temperaturach. Przy 0° wynosi prężność n-pentanu około 190, n-heptanu około 10 mm Hg. Przy 50° natomiast prężność n-pentanu wynosi około 1200, n-hexanu około 400, n-heptanu około 150 mm ciśnienia słupa rtęciowego. Chcąc jednak w opisanej powyżej kolumnie pracować z łatwo lotnymi mieszaninami węglowodorów w podwyższonej temperaturze należy odpowiednią nadwyżkę ciśnienia zastosować.

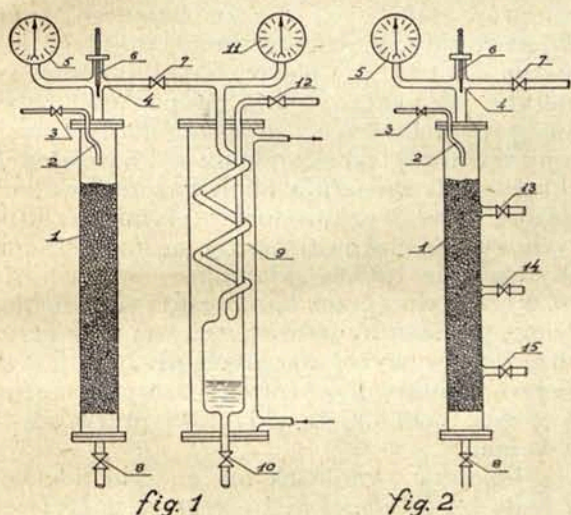
Regulowanie składnikami frakcyjnymi dystalatu możliwe jest przy zastosowaniu powyższej metody i potrzebnej do tego aparatury nie tylko temperaturą, ale również ciśnieniem przy pomocy wentyla, co niejednokrotnie jest znacznie wygodniejsze.

Istota metody i potrzebnych do jej stosowania urządzeń da się w tem ująć, że mieszaniną cieczy zasila się w sposób ciągły od góry, odpowiednio ogrzaną kolumnę, dającą się zamykać wentylami, wypełnioną materiałem o dużej powierzchni, przyczem poddaje się ją



deflegmacji, używając równocześnie nadwyżki ciśnienia regulowanego wentylami, skutkiem czego łatwo lotne składniki odprowadza się górnym wentylem do kondensacji, a ciekłe składniki dolnym wentylem kolumny.

Jeden z możliwych przykładów wykonania aparatu służącego do stosowania powyższej metody, przedstawiony jest na rycinie 10, a to na fig. 1 widok częściowo w prze-



Rycina 10.

kroju, na fig. 2 widok również częściowo w przekroju innej formy wykonania kolumny.

Zimna mieszanina cieczy wchodzi stale od góry do ogrzewanej kolumny 1 rurą 2, opatrzoną wentylem 3. Wydzielone lekkie pary przechodzą przez boczną rurę 4, połączoną z jednej strony z manometrem 5 i termometrem 6, z drugiej zaś z wentylem odpustowym i regulacyjnym 7. Ciężko lotne składniki zbierają się u dołu kolumny i dadzą się odpuścić wentylem 8 (ewentualnie samoczynnym) lub też poprowadzić dalej wykorzystując nadwyżkę ciśnienia.

Chwytnie oddzielnych składników odbywać się może albo wprost, przy pomocy jakiegokolwiek chłodnicy 9, pod zwykłym ciśnieniem atmosferycznym, albo też pod nadwyżką ciśnienia w chłodnicy, które oczywiście musi być nieco niższe, niż w kolumnie, co daje się jednak z łatwością uzyskać wentylem 10, obserwując manometr 11. Kondensaty odpuszczać można albo wprost wentylem 10, do naczyń przenośnych, albo też, o ile obecne są trudno dające się skroplić gazy lub gazy trwałe (przy gazolinie: metan, powietrze i t. p.) do rezerwoaru z gazowym wentylem odpustowym 12, przy pomocy którego gazy można odpuścić. W tym ostatnim wypadku można gazów pozostających pod nadwyżką ciśnienia przez ekspansję na ciśnienie niższe zużyć do chłodzenia kondensatów w chłodnicy 9.

Składniki ciekłe zbierające się na dnie kolumny 1, można też, korzystając z nadwyżki ciśnienia zapomocą wentyla automatycznego 8, przeprowadzić na drugą, ewentualnie dalszą, podobnie zbudowaną kolumnę celem dalszego rozdzielania.

O ile chce się równocześnie odbierać kilka składników o różnych punktach wrzenia, to w tym celu da się przewidzieć w różnych wysokościach kolumny 1 kilka wentyli odpustowych 13, 14, 15 (fig. 2, rycina 10).

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda rozdzielania mieszanin lotnych cieczy, tem znamienna, że mieszaninę zapomocą kolumny odpowiednio ogrzewanej, opatrzonej wentylami, od góry w sposób ciągły mieszaniną cieczy zasilanej, wypełnionej materiałem o dużej powierzchni, poddaje się deflegmacji, przy równoczesnym użyciu ciśnienia, przyczem łatwo lotne składniki odprowadza się z górnej części kolumny, a ciekłe z jej części dolnej.

2. Metoda wedle zastrz. 1, tem znamienna, że odprowadzone z górnej części kolumny łatwo lotne pary skrapla się pod ciśnieniem i przy odpowiednim ochłodzeniu.

3. Metoda wedle zastrzeżenia 1, tem znamienna, że ciekłe składniki zbierające się na dnie kolumny przeprowadza się zapomocą ciśnienia panującego w kolumnie na drugą, względnie dalsze kolumny, celem następnego ciągłego rozdzielania.

4. Aparat do wykonania metody wedle zastrzeżenia 1, tem znamienny, że używa się pionowo stojącej kolumny ogrzewanej od zewnątrz albo od wewnątrz, posiadającej w swej górnej części wentyl, służący do odprowadzania par, a w swej dolnej części wentyl, najlepiej automatyczny, służący do odprowadzania kondensatów.

5. Aparat wedle zastrzeżenia 4, tem znamienny, że kolumna opatrzona jest w odpowiednich wysokościach jednym lub kilku wentylami odpustowymi, które umożliwiają stałe odprowadzanie podczas procesu dystalacji składników o różnych punktach wrzenia.

6. Aparat do wykonywania metody wedle zastrzeżenia 2, tem znamienny, że górny przewód złączony jest ze stojącą pod ciśnieniem chłodnicą i zbiornikiem na kondensat, służącym do odpuszczania kondensatów, przyczem poza zbiornikiem na kondensat przewidziany jest wentyl umożliwiający odpuszczanie trwałych gazów, względnie, par nieskroplonych, przy panujących każdorazowo w chłodnicy warunkach ciśnienia i temperatury".

Kolumna do frakcjonowania gazoliny pod ciśnieniem była przedmiotem pracy eksperymentalnej inż. J. Pfanhausera<sup>22)</sup> wykonanej w II Instytucie Chem. Uniwersytetu J. K.

<sup>22)</sup> Przemysł Chem. 6, 341, (1922).



we Lwowie. Autor stwierdził użyteczność tego wynalazku do technicznej redystylacji gazoliny handlowej, celem wydzielenia najlżejszych jej składników.

Główną zaletą patentowanej metody jest możliwość przeprowadzenia procesu bez użycia kompresorów dla skroplenia odfrakcjonowanych gazów węglowodorowych i przy pomocy zwyczajnej wody chłodzącej. Jest godnym uwagi, iż na tej samej zasadzie, na której opiera się wynalazek profesora Mościckiego, pracują urządzenia używane obecnie do stabilizacji gazoliny, jak np. aparaty firmy amerykańskiej „South-Western Engineering Co”.

Do produkcji gazoliny odnosi się patent polski Nr. 1173 zgłoszony dnia 7 kwietnia 1922 r. p. t. „Metoda wydzielenia płynnych składników z mieszanin ich par z gazami trwałymi, jak np. gazoliny z gazów ziemnych, zapomocą absorpcji w olejach chłonnych”. Wynalazek ten powstał przy opracowaniu przez profesora Mościckiego projektu przebudowy fabryki spółki „Międzyzmiastowe Gazociągi” w Tustanowicach (obecnie „Gazolina”). Chodziło tam o ponowne uruchomienie zniszczonego zakładu, pracującego dawniej metodą kompresyjną, przyczem ze względów oszczędnościowych zależało na wykorzystaniu przy przebudowie resztek starych urządzeń, oraz na takim prowadzeniu produkcji, by ciśnienie gazu odgazolinowanego nie było obniżone w stosunku do prężności surowego gazu ziemnego w gazociągu zasilającym. Dla tak sprecyzowanego problemu obrał profesor Mościcki metodę absorpcji zapomocą oleju mineralnego, schłodzonego przy użyciu kompresora amonjakalnego, prowadząc cały proces pod tem ciśnieniem, jakie panowało w gazociągu dostarczającym surowca. Absorpcja gazoliny odbywała się w okrągłej kolumnie, wypełnionej kwadratowego przekroju pakietami tac, tych samych wymiarów, co tace użyte w dystylacji ropy w Jedliczu. Na szczyt kolumny dopływał ciągłym strumieniem olej chłonny z temperaturą około  $-7^{\circ}$  i ściekając ku dołowi w przeciwnym kierunku do strumienia gazu ziemnego nasycał się parami gazoliny. Nasycony olej przechodził przez wymiennik ciepła, gdzie oddzielał pobraną z gazu wodę i z podwyższoną temperaturą wchodził do górnej części kolumny odpędowej, wypełnionej tacami. Tu w zetknięciu z wprowadzaną u dołu kolumny parą wodną uwalniał się od par gazoliny, skraplanej w oddzielnej chłodnicy, ziębionej gazem ziemnym, opuszczającym wieżę absorbcyjną. W opisywanym urządzeniu była w pełni zastosowana zasada regeneracji ciepła tak, że gorący odgazolinowany olej służył do podgrzania nasyconego oleju, zdążającego do kolumny odpędowej, poczem schładzał się ostatecznie w końcowej chłodnicy, ziębionej parami ekspan-

dującego płynnego amonjaku. Stąd płynął olej z powrotem na kolumnę absorbcyjną, zamykając tem samem koło swego obiegu. Szczegółowy opis aparatury zawarty jest w tekście patentu, który poniżej przytaczamy:

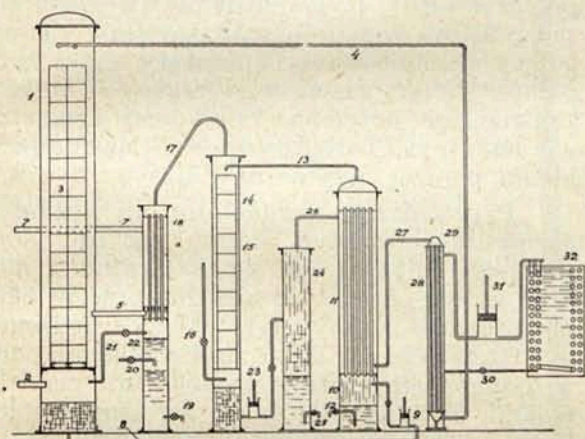
„W wielu wypadkach zachodzi w technice potrzeba wydzielenia płynnych składników z ich mieszanin z gazami trwałymi. Typowym przykładem tego jest wydzielenie t. zw. gazoliny t. j. mieszaniny nisko-wrzących węglowodorów naftowych z gazu ziemnego, składającego się z mieszaniny gazów trwałych jak metan, azot i t. p. i par wyższych homologów metanu jak pentan, butan, propan etc. Również gazy uchodzące z urządzeń do dystylacji ropy naftowej, po skropleniu w zwyczajnych chłodnicach zawierają obok gazów trwałych jeszcze pary węglowodorów płynnych, których wydzielenie może okazać się korzystnem. Wydzielenie takich składników odbywa się zazwyczaj albo przez kompresję i silne ochłodzenie mieszaniny parowo-gazowej albo przez absorpcję w wyżej wrzących płynach t. zw. olejach chłonnych, z których następnie można wydobyć pochłonięte składniki przez odparowanie.

Niniejszy wynalazek ma na celu udoskonalenie tej ostatniej metody przez połączenie kilku czynników. Polega on na tem, że mieszaninę par i gazów trwałych, a więc np. naturalny gaz ziemny, wprowadza się sposobem ciągłym przy zastosowaniu zasady przeciwnieprądu w zetknięcie z silnie, celowo poniżej  $0^{\circ}$  ochłodzonym olejem chłonnym, a uzyskany w ten sposób roztwór cięższych składników mieszaniny parowo-gazowej w oleju chłonnym poddaje się pod ciśnieniem, przy równoczesnem zastosowaniu zasady przeciwnieprądu, ciągłemu procesowi deflegmacji zapomocą pary wodnej, podczas której to deflegmacji pary pochłoniętych składników płynnych odpływają do chłodnicy, będącej pod tem samem ciśnieniem, pod jakim odbywa się proces deflegmacji i ulegają tam skropleniu. Olej chłonny uwolniony przy tym procesie deflegmacji od pochłoniętych par poddaje się z kolei silnemu ochłodzeniu poniżej  $0^{\circ}$  i stosuje się ponownie w zamkniętym systemie do absorpcji — świeżej mieszaniny gazowo-parowej, stanowiącej w tym procesie surowiec wyjściowy.

Proces opisany odbywa się więc w zamkniętym kole, w którym krąży olej chłonny. Olej ten przechodząc najpierw przez urządzenie chłodzące, obniżające jego temperaturę celowo poniżej  $0^{\circ}$ , dostaje się w zetknięcie z mieszaniną parowo-gazową celem nasycenia się jej cięższymi składnikami, poczem nasycony olej po stosownem podgrzaniu odbywa proces deflegmacyjny, w którym traci pochłonięte składniki, a sam wraca znowu do urządzeń chłodzących na wstępie wymienionych.



Nowa metoda umożliwia wydobywanie cięższych składników z mieszanin parowo-gazowych w sposób bardziej ekonomiczny, niż sposoby dotąd stosowane. Dzięki stosowaniu znacznie ochłodzonego oleju chłonnego przy jednoczesnym użyciu przeciwyprądu, który umożliwia prowadzenie absorpcji sposobem deflegmacyjnym, wystarcza tu dla absorpcji o wiele mniejsza jego ilość, niż przy używaniu oleju o zwyczajnej temperaturze. Drugim ważnym czynnikiem jest tu odpędzanie i skondensowanie pochłoniętych składników pod ciśnieniem, wobec czego straty łatwo lotnego materiału są wykluczone. Tak więc dzięki połączeniu wymienionych czynników uzyskuje się tutaj wyższy efekt techniczny w porównaniu z metodami znanymi.



Rycina 11.

Na załączonej rycinie 11 przedstawiony jest schematycznie przykład urządzenia do stosowania tej metody dla wydobywania gazoliny z gazu ziemnego. Absorpcja przez olej chłonny odbywa się w wieży 1, do której u dołu wchodzi gaz ziemny przewodem 2. W danym przykładzie gaz ma ciśnienie własne 2 atm z temperaturą zwyczajną 15°. W wieży tej znajduje się stosowne wypełnienie 3, po którym spływa od góry zimny olej chłonny, podawany przewodem 4. Zraszający płyn ma u góry temperaturę — 7°, a spływając ku dołowi, ogrzewa się przez stykanie z gorętszym gazem, oraz wskutek ciepła rozpuszczalności węglowodorów gazoliny, nasycanego węglowodorami gazolinowymi, a ściekającego na dno kolumny, wynosi w danym wypadku + 7°. Gaz ziemny po przejściu wypełnienia 3 dostaje się na szczyt kolumny absorpcyjnej z temperaturą — 7°; stąd płynie znowu ku dołowi przestrzeni wolną między ścianami, utrzymującymi wypełnienie a ścianami kolumny do przewodu 5, a następnie do chłodnicy 6, z której ogrzawszy się do temp. 22° przechodzi jako odgazolinowany do gazociągu 7 i może być użyty jak

zwykle, jako materiał opałowy lub t. p. Olej nasycony parami gazoliny zmieszany z wodą, wydzieloną z naturalnego wilgotnego gazu ziemnego, a zbierający się w dolnej części kolumny 1, idzie przewodem 8 do pompy 9, która wprowadza go do aparatu dla wymiany ciepła 10. Aparat ten posiada wewnątrz szereg rurek równoległych 11, otoczonych płaszczem, przez który płynie ogrzany do 90° odgazolinowany olej chłonny. Ponieważ wchodząca u dołu aparatu mieszanina zimnego (+ 7°) nasyczonego oleju i wody przepływa przez rury 11 ogrzewane z zewnątrz gorącym olejem, przeto temperatura jego podnosi się tak, że u góry aparatu olej posiada temperaturę 80°. Równocześnie odbywa się tu oddzielenie gatunkowo cięższej wody, którą od czasu do czasu odpuszcza się nazewnątrz zaworem 12. Już podczas przepływu przez aparat 11 traci olej chłonny część zaabsorbowanej gazoliny, która w postaci par wraz z olejem dostaje się rurą 13 na szczyt kolumny deflegmacyjnej 14. Kolumna ta ma również wypełnienie 15, umożliwiające dokładne wzajemne stykanie się oleju z wprowadzaną u dołu przez przewód 16 parą wodną o temperaturze 120°. Dzięki temu urządzeniu odbywa się w kolumnie proces deflegmacji tak, że u góry kolumny uchodzą wraz z parą wodną pary gazoliny o temperaturze 90° a na dno kolumny ścieka gorący olej odgazolinowany wraz z częścią skroplonej wody. Pary gazoliny i para wodna przechodzą teraz przewodem 17 do górnej części chłodnicy rurkowej 6. Wewnętrzne rurki 18 tej chłodnicy są otoczone z zewnątrz atmosferą zimnego odgazolinowanego gazu ziemnego, tak, że tu następuje skraplanie par i nadół chłodnicy ścieka skroplona gazolina i woda o temp. 15°. Ciśnienie w chłodnicy utrzymywane jest również na wysokości 2 atmosfer. Oddzieloną na samym dnie wodę odprowadza się zaworem 19, zaś skroplona gazolina jako ostateczny produkt tej przeróbki odpływa zaworem 20. Ewentualnie pochłonięte przez olej gazy trwałe, a nieskroplone w chłodnicy można wprowadzać przewodem 21 przez zawór 22 zpowrotem na dno wieży absorpcyjnej 1 skąd dostają się na koniec do gazociągu 7.

Pozostaje do omówienia dalszy przepływ mieszaniny gorącego oleju chłonnego i wody, spływającej na dno kolumny deflegmacyjnej 14. Mieszaninę tę, mającą temperaturę 90° podaje pompa 23 do odstojnika 24. Tu odbywa się oddzielanie obu płynów na zasadzie różnic ciężaru gatunkowego, a gorąca woda odpływa przez zawór 25. Gorący olej odgazolinowany przechodzi rurą 26 do aparatu dla wymiany ciepła 10 i otaczając rury 11, przez które przepływa olej nagazolinowany, ogrzewa go przez ścianki do 80°, sam zaś ochłodzony do 17° opuszcza aparat i przewodem 27



wchodzi do chłodnicy 28. Przepływając przez wewnętrzne rury 29, chłodzone z zewnątrz parami ekspandującego skroplonego amonjaku, ochładza się olej do  $-7^{\circ}$  i odpływa u dołu chłodnicy przewodem 4 do kolumny absorpcyjnej 1 aby rozpocząć tu na nowo swój obieg.

Do płaszcza chłodnicy 28 wprowadzany jest w części dolnej skroplony amonjak przez zawór 30. Ponieważ w płaszczu chłodnicy panuje niskie ciśnienie wskutek ssącego działania kompresora 31, przeto skroplony amonjak dopływający do płaszcza chłodnicy, ekspanduje i schładza się do  $-10^{\circ}$ . Pary amonjaku w znany sposób sprężane na 11 atmosfer, wchodzi przy temp.  $80^{\circ}$  do podwójnej węzownicy 32, chłodzonej z zewnątrz wodą studzienną; tu następuje skroplenie amonjaku i ochłodzenie do  $30^{\circ}$ .

Zastrzeżenie patentowe: Metoda wydzielania płynnych składników par mieszanin ich z gazami trwałymi jak np. gazoliny z gazów ziemnych zapomocą absorpcji w olejach chłonnych tem znamienna, że mieszaninę par i gazów trwałych wprowadza się sposobem ciągłym przy zastosowaniu zasady przeciwprądu w zetknięcie z silnie ochłodzonym olejem chłonnym a uzyskany w ten sposób roztwór cięższych składników mieszaniny parowo-gazowej w oleju chłonnym poddaje się pod ciśnieniem przy równoczesnem zastosowaniu zasady przeciwprądu ciągłemu procesowi deflegmacji zapomocą pary wodnej, podczas której to deflegmacji pary pochłoniętych składników płynnych odpływają do chłodnicy, będącej pod tem samem ciśnieniem, pod jakim odbywa się proces deflegmacji i ulegają tam skropleniu, zaś olej chłonny, uwolniony od pochłoniętych par, poddaje się znowu silnemu ochłodzeniu i stosuje ponownie w zamkniętym systemie do absorpcji świeżej mieszaniny gazowo-parowej”.

Dla ilustracji wyników osiągniętych w przemyśle zapomocą powyższej metody, mogą służyć daty produkcji gazoliny w fabryce Nr. 6 firmy „Gazolina” w Borysławiu, według zestawienia, dostarczonego nam łaskawie przez zarząd tejże firmy, za czas od grudnia 1926 r. do końca września 1930 r. W tym czasie wyprodukowano w odnośnym zakładzie łącznie 5 541 273 kg gazoliny. Średnia produkcja miesięczna wynosiła w tym okresie zatem okragło 12 wagonów, a mianowicie od 6 wagonów w r. 1927 do niespełna 19 wagonów w r. 1930. Z końcem września 1930 r. ruch tej fabryki został wstrzymany.

#### IV. Inne prace z dziedziny przemysłu naftowego.

Poza wielkimi problemami dystylacji zachowawczej, rozdziału technicznego emulsyj ropnych i problemu absorpcji wszechstronny

umysł profesora Mościckiego interesują też inne zagadnienia, dotyczące tak gazów ziemnych jak wosku ziemnego, procesu racjonalnej pirogenacji ropy i t. p.

Gdy w latach przedwojennych i w okresie wojny stał się aktualnym problem chemicznego uszlachetniania gazów ziemnych, zwłaszcza metanu, drogą chlorowania, podchodzi profesor Mościcki do rozwiązania tego tematu w inny sposób, niż wskazują na to patenty już podówczas istniejące. Przeciwdziała eksplozji w ten sposób, że kieruje oba składniki, reagujące do wnętrza kolumny termicznie izolowanej z ziarnistym wypełnieniem. Wykorzystuje ciepło reakcji egzotermicznej, modyfikując zbyt wysokie podniesienie się temperatury przez balast gazowy np. obojętny gaz taki jak azot lub t. p. Ewentualnie tworzącą się sadzę usuwa w sposób wygodny i nie wymagający demontowania aparatury przez wypalanie samym gazem węglowodorowym, gdy zajdzie tego potrzeba. Dokładniej przedstawia nam myśli patentowego rozwiązania problemu poniżej przytoczony opis<sup>23)</sup>.

„Przy chlorowaniu metanu lub węglowodorów zawierających metan, jak np. gazu ziemnego składającego się przeważnie z metanu należy chronić się nie tylko przeciw eksplozji gazów reakcyjnych (chloru i metanu), lecz także przeciwdziałać zbyt wielkiemu podwyższeniu temperatury wywołanemu ciepłem reakcji. Te trudności dadzą się usunąć z łatwością przez zastosowanie niniejszej metody. Zasada jej polega na tem, że oba gazy, które mają być poddane reakcji, t. j. chlor i węglowodory wprowadza się od góry do kolumny wyłożonej ogniotrwałem wypełnieniem, jak np. porcelaną, kwasotrwłą cegłą, tłuczonym kwarcem lub t. p. Wprowadzania gazów odbywa się najczęściej oddzielnie. Jedno ujęcie wprowadzanego gazu kończy się najlepiej tuż nad górną powierzchnią materiału wypełniającego, albo nawet wchodzi w materiał sam, podczas gdy ujęcie drugiego wprowadzanego gazu prowadzi do sfery wolnej kolumny pozostawionej celowo ponad materiałem wypełniającym.

Wprowadzone gazy przechodzą przez warstwę poprzednio do odpowiedniej temperatury ogrzanego materiału wypełniającego, przy czem należycie się mieszają i reagując ze sobą wychodzą już jako produkty reakcyjne z dolnej części kolumny. Unika się skutkiem tego zupełnie możliwości eksplozji. Wprowadzanie gazów do kolumny odbywać się może też i od dołu, przyczem oczywista produkty reakcyjne odprowadza się z górnej części kolumny.

<sup>23)</sup> Ignacy Mościcki Lwów. „Metoda chlorowania metanu lub węglowodorów zawierających metan”, pat. pol. 79 kl 12 o<sub>2</sub> z pierwszeństwem austriackiem z dnia 15 października 1917 r.



Pierwsze ogrzanie materiału wypełniającego następuje w ten sposób, że początkowo zamiast chloru wprowadza się powietrze, przyczem węglowodory spalają się i rozgrzewają materiał wypełniający do żądanej temperatury.

Gdyby przy utrzymywaniu wysokiej temperatury reakcyjnej materiał wypełniający pokrył się sadzą, to można ją z łatwością w ten sposób usunąć, że podobnie jak przy puszczeniu w ruch kolumny wstrzymuje się od czasu do czasu dopływ chloru, a w jego miejsce obok węglowodorów wprowadza się powietrze, skutkiem czego sadza wkrótce w zupełności się spali.

Utrzymanie odpowiedniej do chlorowania temperatury następuje samoczynnie skutkiem reakcji, przyczem doprowadzanie energii cieplnej potrzebnej do reakcji z zewnątrz jest zbędne. Przeciwnie, ciepło reakcyjne jest tak duże, że raczej wskazane jest rozcieńczanie gazem obojętnym, działającym jako balast, najlepiej azotem, aby utrzymać odpowiednią temperaturę. Ten obojętny obciążnik można wprowadzać do kolumny albo po poprzednim zmieszaniu z węglowodorami albo z chlorem lub też nawet oddzielnie. Jest rzeczą korzystną, temperaturę reakcji tak utrzymywać, aby wydzielenie sadzy nie mogło nastąpić, ponieważ im wyższa jest temperatura reakcji, tem mniej potrzeba do reakcji obojętnego gazu balastowego, a kolumna działa w tym wypadku o wiele sprawniej z powodu większej szybkości reakcji.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Metoda chlorowania metanu lub węglowodorów zawierających metan, tem znamienna, że do kolumny z wyłożeniem ogniotrwałem, częściowo napełnionej drobnoziarnistym wypełnieniem, wprowadza się gazy przeznaczone do reakcji, każdy w ten sposób, że mieszanie gazów następuje dopiero stopniowo we wnętrzu warstwy wypełnienia, przyczem potrzebną do reakcji temperaturę wypełnienia uzyskuje się własnym ciepłem reakcji.

2. Metoda podług zastrzeżenia 1, tem znamienna, że do kolumny wprowadza się zamiast chloru powietrze, przyczem węglowódor spala się, a to w tym celu, aby podnieść odpowiednio temperaturę wypełnienia.

3. Metoda wedle zastrzeżenia 1, tem znamienna, że do kolumny wprowadza się gaz obojętny jako obciążnik, np. azot, czy to czyści, czy zmieszany z jednym z gazów reakcyjnych, w tym celu, aby temperaturę reakcji o tyle niższą, iżby wydzielenie sadzy nastąpić nie mogło".

Gdy dochodzą wiadomości o dużych hałdach wosku ziemnego w Borysławiu, które wobec wyczerpywania się bogatszych złóż tego cennego surowca możnaby jeszcze racjonalnie wyzyskać, przerzuca się profesor Mo-

ścicki w teren bardzo już opracowanej dziedziny ekstrakcji i szybko zestawia swe oryginalne myśli w ogólny patent<sup>24)</sup> o możliwości szerokiego zastosowania technicznego w różnych gałęziach przemysłu chemicznego, dotyczący przeciwprądu w zetknięciu sproszkowanego ciała stałego z cieczą jako środkiem ekstrahującym.

Ciekawe elementy myślowe, jak naprzemian stosowane komory ze sferami względnego spokoju i sferami silnego mieszania w jednym zamkniętym naczyniu, jak proste rozwiązanie problemu ułatwiania gatunkowo ciężkim roztworom unosić się ku górze przez nierównomierne ogrzewanie ekstraktora wynikają z przytoczonego poniżej opisu patentowego:

„Przy wielu procesach ekstrakcyjnych, a więc np. ekstrakcji wosku ziemnego ze sproszkowanego złoza, oleju z nasion, żywicy z trocin drzewnych i t. p. materiałów, jako też przy pewnych reakcjach chemicznych, polegających na działaniu roztworów na ciała stałe, jak np. przy wyciąganiu cynku z galmanów zapomocą wodnych roztworów amonjaku, zachodzi potrzeba prowadzenia procesu ekstrakcyjnego czy wogóle danej reakcji chemicznej w sposób ciągły z zastosowaniem zasady przeciwprądu.

Niniejszy wynalazek umożliwia uskutecznienie przeciwprądu cieczy z sproszkowanym stałym materiałem, i pozwala prowadzić proces ekstrakcji znacznie mniejszym kosztem, niż przy zwyczajnych ekstraktorach, zużywających wielkie ilości energii cieplnej, a przytem zapomocą znacznie mniejszych ilości cieczy służącej do reakcji, czy ekstrakcji, aniżeli to ma miejsce przy znanych metodach i aparatach.

Nowa metoda polega na zastosowaniu pionowej kolumny reakcyjnej, podzielonej na szereg komór, ponad sobą leżących. W komorach tych odbywa się naprzemian w jednych mieszanie cieczy z materiałem stałym, a w drugich spokojne osadzanie tego materiału, przy równoczesnem powolnem podnoszeniu cieczy do góry. Jeżeli przez ten szereg komór przepuszcza się od dołu ku górze ciecz, a w przeciwnym kierunku doprowadza się świeży materiał, to ma się zachowany doskonały przeciwprąd obu czynników. Świeży materiał styka się bowiem najpierw z najbardziej nasyconym roztworem i miesza się z nim w pierwszej komorze. Następnie własnym ciężarem opada do drugiej komory, w której panuje względny spokój i tu odbywa się jego powolna sedymentacja, poczem dostaje się do trzeciej komory, gdzie znowu następuje mieszanie z cieczą mniej nasyconą. Z kolei wcho-

<sup>24)</sup> Ignacy Mościcki. Lwów. „Metoda i aparat do wytwarzania przeciwprądu między stałym sproszkowanym materiałem a cieczą“, pat. pol. 1175 zgl. 6.4.1922. kl. 23. b.



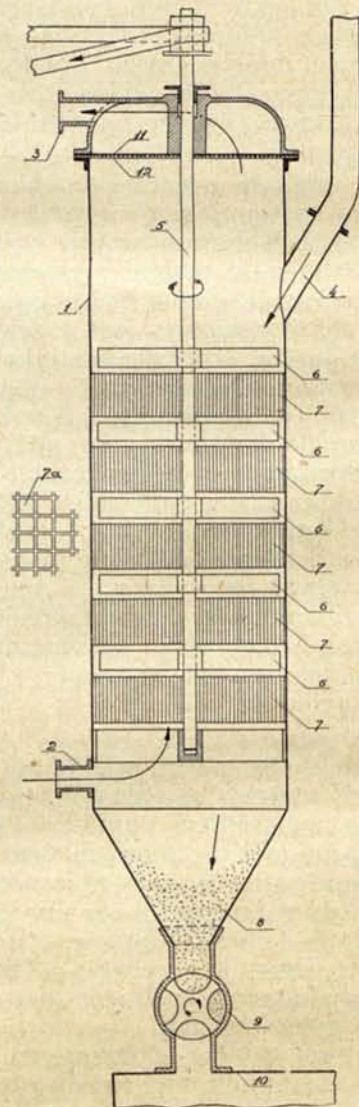
dzi materiał do czwartej komory, dla ponownego procesu powolnej sedymentacji i dostaje się znów do komory, w której odbywa się mieszanie materiału stałego z cieczą tu jeszcze mniej nasyconą i t. d. Nakoniec po przejściu dalszych komór dostaje się prawie zupełnie już wyczerpany materiał do ostatniej komory, gdzie miesza się ze świeżą cieczą i oddaje jej resztki wartościowego składnika. Z drugiej strony w przeciwnym kierunku porusza się ciecz i przechodzi od dołu ku górze przez te same komory, nasycając się coraz bardziej składnikami danego materiału, spotykając w swej drodze coraz bogatszy materiał.

W większości wypadków ciecz wznosząc się ku górze i nasycając się stopniowo wyciąganą substancją zwiększa tem samem swój ciężar właściwy. Ten fakt utrudnia wówczas należyte przeprowadzanie przeciwprądu, gdyż w komorach, w których odbywa się sedymentacja, byłaby tendencja do opadania cięższego gatunkowo roztworu w dół, zamiast wnoszenia się ku górze, jak tego wymaga zasada przeciwprądu. Aby temu wzrostowi ciężaru gatunkowego cieczy, w miarę jej podnoszenia się ku górze, przeciwdziałać, wytwarza się w kolumnie reakcyjnej spadek temperatury ku dołowi, a to przez stopniowe ogrzewanie kolumny z zewnątrz lub wewnątrz. Dzięki temu ciecz przechodzi do wyższych komór coraz bardziej ogrzana, a przez to jej ciężar właściwy zmniejsza się. Tem samem kompensuje się wzrost ciężaru gatunkowego wywołany przez stopniowe nasywanie się cieczy i zasada przeciwprądu może być ściśle zachowana.

Dla lepszego wyjaśnienia metody może służyć przykład wykonania aparatu do ekstrakcji wosku ziemnego ze złoża według załączonej ryciny 12.

Aparat składa się z pionowej kolumny 1. Świeża ciecz np. benzyna wchodzi do aparatu u dołu otworem 2, a nasycony roztwór odpływa górą przez 3. Materiał stały w stanie sproszkowanym np. ziemię odpadkową z kopalni wosku ziemnego, wysypuje się u góry rurą 4, dość wysoką, tak, by uniemożliwić przedostawanie się par cieczy nazewnątrz przez wypełniający tę rurę materiał stały. Przez środek aparatu przechodzi oś pionowa 5, opatrzona w równych odstępach szeregiem poziomych mieszadeł 6. Pomiedzy mieszadłami są ustawione nieruchome warstwy 7, zbudowane np. z pionowych w kratkę ustawionych płyt, uwidoczniomych w przekroju na szczególe 7a. Płyty te tworzą szereg wąskich pionowych kanalików. Kolumna kończy się u dołu stożkowatą przestrzenią 8, w której zbiera się przerobiony materiał, w formie gęstej masy napojonej cieczą. Masę tę odbiera się również w sposób ciągły zapomocą urządzenia 9, składającego się z poziomego walca opatrzonego kilkoma większymi wgłębieniami,

mi, a poruszającego się w szczelnej osłonie. Masa, wypełniając wgłębienie walca, wydostaje się przez obrót walca z aparatu i wpada do umieszczonego u dołu zbiornika 10, gdzie odbywa się odpędzanie cieczy ze zużytej masy np. zapomocą pary wodnej, w sposób już znany. Aparat posiada wreszcie w górnej swej części dno sitowe 11, osłonięte od dołu warstwą materiału filtrującego 12. Urządzenie to



Rycina 12.

ma na celu oddzielić porwane ewentualnie prądem cieczy lżejsze cząstki materiału stałego od samej cieczy tak, by płyn odpływający przez 3 był zupełnie klarowny. Działanie powyższego aparatu przedstawia się następująco: sproszkowana ziemia dostaje się do wnętrza aparatu i styka się z dość już stężonym roztworem wosku w benzynie. Skutkiem działania skrzydeł 6 miesza się ona z cieczą, poczem własnym ciężarem opada do komory, wypełnionej kratami 7. W kanalikach tej warstwy panuje bardzo powolny



ruch cieczy ku górze, nie ma jednak już wirów, jakie tworzą się w przestrzeniach opatrzonych mieszadłami. Tu może więc odbywać się powolna sedymentacja proszku, który wreszcie dostaje się do niższej komory z drugim mieszadłem. W tej przestrzeni znowu zachodzi mieszanie się z roztworem już mniej nasyconym. Tak powtarza się ten proces kilkakrotnie, aż na koniec materiał stały dostaje się do komory poniżej rury 2, gdzie panuje spokój i tu opada na dno, by przez urządzenie 9 opuścić aparat w stanie wolnym od wartościowego składnika.

Przeciwną drogę odbywa ciecz, która wszedłszy rurą 2 na dno aparatu, trafia na prawie całkiem wyczerpaną ziemię i zabiera z niej ostatnie ślady wosku. Teraz podnosi się wolno kanalikiem 7, nie przeszkadzając zbyt sedymentacji proszku ziemnego i dostaje się do przestrzeni, zawierającej mieszadło 6. Tu miesza się należycie z materiałem stałym, nasycza się woskiem i dąży dalej w podobny sposób ku górze coraz bardziej się nasycając, gdyż spotyka po drodze coraz bogatszy materiał. Aby wytworzyć w kolumnie wzrost temperatury ku górze wystarczy np. otoczyć aparat płaszczem, do którego wprowadza się u góry parę wodną. Ciecz płynąca od dołu ogrzewa się stopniowo przez ściany aparatu i im dłużej w nim przebywa, tem wyższą przybiera temperaturę tak, że u góry będzie ciecz miała temperaturę najwyższą. W ten sposób zostaje spełniony postulat przeciwdziałania wzrostowi właściwego ciężaru cieczy w miarę podnoszenia się ku górze.

Opisany aparat może służyć też do ekstrakcji innych materiałów, jak to wymieniono na wstępie.

Zastrzeżenia patentowe: 1. Metoda do wytwarzania przeciwprądu między stałym sproszkowanym materiałem, a cieczą tem znamieną, że w kolumnie pionowej, podzielonej na szereg nad sobą leżących komór, w których naprzemian odbywa się w jednych mieszanie cieczy z materiałem stałym, a w drugich spokojna sedymentacja materiału stałego w przeciwprądzie z podnoszącą się powoli do góry cieczą, przepływa w kierunku od dołu do góry ciecz, a od góry ku dołowi opada własnym ciężarem materiał stały.

2. Metoda według zastrzeżenia 1, tem znamieną, że celem przeciwdziałania wzrostowi ciężaru właściwego cieczy w miarę jej podnoszenia się ku górze, wytwarza się w kolumnie spadek temperatury ku dołowi przez stopniowe ogrzewanie kolumny zewnątrz lub wewnątrz.

3. Aparat do wykonywania metody według zastrz. 1 i 2 tem znamieną, że w kolumnie pionowej umieszcza się szereg poziomych warstw, złożonych z pionowych kanalików, zaś pomiędzy temi warstwami pozo-

stawia się przestrzenie niewypełnione, opatrzone celowo mieszadłami, a to w tym celu, by w pionowych kanalikach uzyskać spokojną sedymentację materiału stałego w przeciwprądzie z podnoszącą się powoli do góry cieczą, a w przestrzeniach niewypełnionych wywołać mieszanie cieczy z materiałem stałym.

Dotknąwszy w swych pracach z dziedziny technologii naftowej całego szeregu ważnych fizykochemicznych tematów, uzupełnia je profesor Mościcki pomysłami z zakresu obszernego problemu pirogenacji.

Chociaż zagadnienie to posiada zastosowanie ogólniejsze, to jednak pomyślane ono było i opracowane eksperymentalnie w odniesieniu do produktów naftowych.

Do rozwiązywania problemu pirogenacji podchodzi ze swoją swoistą śmiałą prostotą myśli. Odrzuca dotychczasowe ogrzewanie zewnętrzne gazami spalinowymi, a każe parom mającym ulec pirogenetycznemu rozkładowi zetknąć się z przesadnie gorącymi gazami spalania bezpośrednio w kolumnie termicznie izolowanej. Nie chcąc narazić substratu na zbyt brutalne działanie przegrzanych gazów wprowadza go wąskimi dyszami, stycznie do kolumny, co powoduje tak gwałtowne zmieszanie się tegoż substratu z gazami spalinowymi, że temperatura obniża się do żądanej wysokości. Przy takim podejściu do rozwiązania problemu pirogenacji zapewnione jest maksimum ekonomji i zupełne opanowanie procesu. Zmieniając stosunek paliwa do powietrza w palniku zasilającym można rozporządzać gazami spalania dowolnie, czyto utleniającymi czy redukującymi lub całkowicie obojętnymi, nie wykluczając możliwości użycia innych reaktywów na jakie pozwala sama reakcja.

Obszerne studjum nad pirogenetycznym rozkładem nafty w beztlenowych gazach spalania przeprowadzone było w laboratorium profesora Mościckiego w r. 1922 przez jednego z nas<sup>25)</sup> i wykazało w zupełności słuszność założeń teoretycznych.

Szczegóły metody, która w wielu razach oddać może usługi w technologii chemicznej wystąpią jaśniej z przytoczonego poniżej opisu patentowego<sup>26)</sup>.

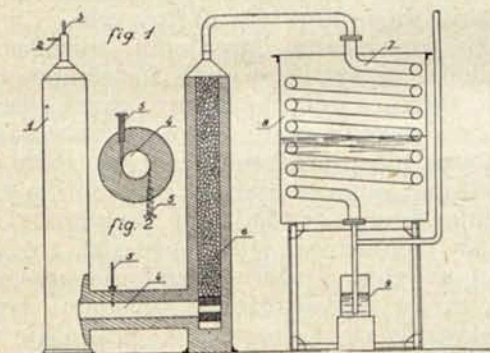
„Jest rzeczą znaną, że dla reakcyj pirogenetycznych przeprowadza się substancje reakcyjne w postaci gazu lub par obok dużych ogrzanych powierzchni, zawierających ewentualnie substancje kontaktowe. Dotychczas stosowane sposoby przeprowadzania takich reakcyj opierały się na prowadzeniu par substancyj przez naczynia zewnątrz ogrzewane, jak np. retorty i t. p. urządzenia.

<sup>25)</sup> Dr. W. Leśniński: Rozkład nafty w atmosferze beztlenowych gazów spalania. *Przemysł Chem.* 7, 1, 29 (1923).

<sup>26)</sup> „Metan” S-ka z o. o. Lwów. „Sposób i aparat do przeprowadzania reakcyj pirogenetycznych”, pat. pol. 1935 kl. 12 g<sub>1</sub>. Zgłoszono 31 stycznia 1922 r.



Istota niniejszego wynalazku polega na tem, że substancje mające ulec reakcji, wprowadza się w bezpośrednie zetknięcie z gorącymi gazami spalania w ten sposób, by zmieszanie ich z gazami następowało momentalnie, celem uniknięcia szkodliwego działania zbyt wysokich temperatur i w takiej ilości, by momentalnie obniżyć temperaturę mieszaniny do pożądanego stopnia, poczem tę mieszaninę prowadzi się przez przestrzeń, wypełnioną materiałem kontaktowym o dużej powierzchni, utrzymywanej zapomocą ciepła samej mieszaniny, ewentualnie ciepła reakcji, w temperaturze potrzebnej.



Rycina 13.

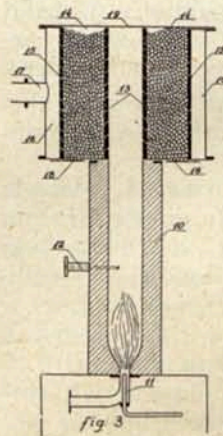
Dzięki temu, że ogrzewanie substancji reakcyjnych odbywa się tu przez zmieszanie z gorącymi gazami spalania, oddawanie ciepła przebiega w ten sposób ekonomiczny, bez strat, jakie towarzyszą ogrzewaniu zewnętrznemu przez ściany naczyń reakcyjnych, tak że zużycie materiału opałowego jest znacznie mniejsze, niż przy znanych metodach. Sposób ten umożliwia równocześnie łatwe regulowanie temperatury i utrzymywanie jej na jednakowej wysokości we wszystkich punktach, a tem samem pozwala uniknąć szkodliwego niejednokrotnie miejscowego przegrzania substancji reakcyjnych ponad temperaturę dla danej reakcji korzystną.

By uzyskać owo konieczne momentalne zmieszanie substancji reakcyjnej z gorącymi gazami spalania bez obawy narażenia jej na szkodliwe przegrzanie ponad dozwoloną temperaturę, wprowadza się ją w postaci gazu, pary lub rozpylonego płynu do przewodu prowadzącego gorące gazy spalania tak, by strumień substancji wchodził styczniście do wewnętrznego obwodu przewodu gazowego i to z taką szybkością, aby wywołał w tem miejscu wir, który powoduje momentalnie zmieszanie substancji z gazami spalania.

Dla bliższego objaśnienia sposobu służą dwa poniższe przykłady urządzeń, nadających się do jego wykonywania, przedstawionych schematycznie na dwu załączonych rycinach 13 i 14.

Aparat, przedstawiony na fig. 1 (rycina 13), składa się z pionowej kolumny 1, w górnej części której znajduje się palnik, zasilany przez 2 materiałem opałowym, a przez rurę 3 powietrzem. W kolumnie tej oprócz palnika może znajdować się w razie potrzeby, warstwa wypełnienia o dużych powierzchniach, celem doprowadzenia reakcji spalania do końca i uzyskania zupełnie beztlenowych gazów spalania. Gazy spalania wchodzą do kanału 4 i tu miesza się z substancjami, mającymi ulec reakcji pyrogenetycznej. W tym celu przez dysze 5, umieszczone styczniście na obwodzie kanału, jak to uwidocznił przekrój wyobrażony na fig. 2, (rycina 13) wprowadza się do wnętrza przewodu substancję reakcyjną w postaci gazu lub pary. Dzięki styczniemu umieszczeniu dysz, następuje w tem miejscu gwałtowne i bardzo szybkie wymieszanie substancji z gorącymi gazami spalania, tak, że temperatura mieszaniny obniża się do stopnia potrzebnego do przeprowadzenia reakcji. Mieszanina ta wchodzi następnie do drugiej kolumny 6, wypełnionej stosownym materiałem kontaktowym. Przepływając tutaj przez wypełnienie kolumny, pozostaje przez czas potrzebny do reakcji na wymaganej temperaturze, a pary produktów reakcji wraz z gazami spalania przechodzą z kolei do urządzeń chłodzących i kondensacyjnych przedstawionych schematycznie węzownią 7, pomieszczoną w

zbiorniku z wodą chłodzącą 8, z odbieralnikiem na produkty ciepłe 9.



Rycina 14.

W górnej końcowej części przewodu dla gazów i par, na pewnej jego długości są gęsto rozmieszczone otwory 13, które zmuszają pary i gazy do przechodzenia mniej więcej prostopadłe do osi przewodu, a więc w tym przypadku pozio-



mo, przez warstwę kontaktową 14, dookoła otaczającą perforowaną część przewodu. Warstwa ta jest utrzymywana przez współosiowo umieszczone również perforowane ścianki 15, przez które gazy i pary wydostają się po reakcji do przestrzeni zbiorczej 16, skąd odpływają rurą 17 do urządzeń chłodzących i kondensacyjnych.

Taka postać przestrzeni kontaktowej pozwala na łatwe wytworzenie dużego przekroju dla przepływu gazów i par, a więc na powolny ich przepływ ponad powierzchniami kontaktowymi, przyczem spadek ciśnienia na warstwie masy kontaktowej może być tu minimalny. Wysokością zaś pierścienia otaczającego przewód dla gazów, a zawierającego masę kontaktową można dowolnie regulować czas pozostawiania gazów i par w zetknięciu z powierzchniami kontaktowymi. To urządzenie ułatwia w razie potrzeby szybką wymianę masy kontaktowej przez usunięcie dna 18 i wyrzucenie zużytej masy, poczem przez pokrywę 19 można wprowadzić w jej miejsce świeżą masę.

W obu tych urządzeniach jest możliwym prowadzenie reakcji w dowolnej atmosferze gazowej. Można więc używać beztlenowych gazów spalania, pracując teoretyczną ilością powietrza, do czego zwłaszcza nadaje się urządzenie, przedstawione na fig. 1. Możliwym jest też stosowanie utleniającej atmosfery, o ile palnik będzie zasilany nadmiarem powietrza. W tych warunkach przebiegają reakcje pirogenetyczne przy równoczesnym utlenianiu. Również można pracować w atmosferze redukcyjnej o ile ilość doprowadzanego do spalania powietrza będzie mniejszą od teoretycznie do całkowitego spalania potrzebnej. Nakoniec można doprowadzać do palnika, jako domieszkę, także inne, chemicznie na substancję oddziaływać mogące, gazy, które nie ulegają szkodliwym zmianom pod wpływem wysokiej temperatury płomienia.

Zastrzeżenia patentowe. 1. Sposób prowadzenia reakcji pirogenetycznych znamienny tem, że do gorących gazów spalania, zawierających ewentualnie domieszkę gazów chemicznie oddziaływających, doprowadza się takie ilości mającej ulec reakcji substancji w postaci gazów, par lub rozpylonych płynów i w taki sposób, żeby zmieszanie jej z gazami spalania nastąpiło momentalnie, obniżając momentalnie temperaturę mieszaniny do pożądanego stopnia, przyczem prowadzi tę mieszaninę przez przestrzeń wypełnioną materiałem kontaktowym utrzymywanym ciepłem przeprowadzanej mieszaniny i ewentualnie ciepłem samej reakcji w temperaturze potrzebnej dla reakcji.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, znamienny tem, że do przewodu prowadzącego gorące gazy spalania, wprowadza się stycznie do wewnętrznego obwodu tego przewodu substancję reakcyjną w postaci gazu, pary lub rozpylonego płynu z tak dużą szybkością aby wywołać wir, powodujący momentalne zmieszanie tej substancji z gazami spalania.

3. Aparat według zastrzeżenia 1 i 2 składający się z ogniotrwałego przewodu dla gazów i par, znamienny tem, że na jednym końcu przewodu znajduje się palnik, opalany materiałem gazowym lub płynnym, poza końcem płomienia znajdują się stycznie do wewnętrznego obwodu przewodu rozmieszczone dysze, przyczem przewód zaś jest połączony z przestrzenią wypełnioną substancją kontaktową, z której odprowadza się gazy i pary poredakcyjne do dalszej przeróbki.

4. Aparat według zastrz. 1, 2 i 3 znamienny tem, że na końcu przewodu dla gazów i par na pewnej jego długości są rozmieszczone otwory, zmuszające gazy i pary do przechodzenia mniej więcej prostopadle do osi przewodu przez warstwę kontaktową, dookoła otaczającą perforowaną część przewodu".

Przemysłem naftowym interesował się profesor Mościcki przy każdej sposobności. Gdy w pierwszych latach krystalizowania się młodej naszej państwowości rozważano możliwości zaspokajania potrzeb kształcenia młodzieży górniczej z okazji tworzenia się krakowskiej Akademii Górniczej, nie brakło głosu Profesora Mościckiego. W głębokim zrozumieniu znaczenia przemysłu naftowego dla naszego Państwa przemawia<sup>27)</sup> za powołaniem wydziału górniczo-naftowego.

Celem naszego artykułu sprawozdawczego było systematyczne zestawienie licznych i rozproszonych zgłoszeń patentowych i artykułów profesora Mościckiego, dotyczących bezpośrednio lub pośrednio przemysłu naftowego. Widać z nich, jak zasadnicze a przytem różnorodne zajmowały Go tematy.

Nawskroś oryginalne i głębokie myśli technologiczne pozostawione w zebranej powyżej literaturze patentowej pozostaną na długo cennym zbiorem, z którego korzystać będzie niejeden technolog.

Tak to nazwisko profesora Mościckiego przechodzi trwale do historii również w dziedzinie technologii przemysłu naftowego.

<sup>27)</sup> Prof. I Mościcki i Prof. K. Kling, „Stan i potrzeby naszego przemysłu górniczo-naftowego”. *Przemysł Chem.* 5, 57 (1921).