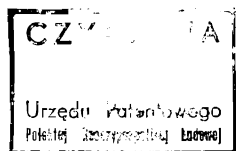


Warszawa, 4 kwietnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19627.

Kl. 10 a, 32/01.

Physical Chemistry Research Company
(Wilmington, Delaware, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób destylowania stałych i płynnych paliw.

Zgłoszono 27 lipca 1932 r.

Udzielono 23 stycznia 1934 r.

Pierwszeństwo: 29 lipca 1931 r. (Belgia).

Wynalazek dotyczy destylacji stałych i płynnych gatunków paliwa, jak np. węgla kamiennego, węgla brunatnych, torfu i t. d. oraz naturalnych węglowodorów, jak łupki bitumiczne, ropa naftowa i podobne materiały, jak również ich pochodnych, naftoli, krezoli, fenoli i t. d.

Celem wynalazku jest przede wszystkim rozszerzenie pola zastosowania wspomnianych materiałów, usunięcie z nich składników w pewnych warunkach niepożądanych, jak krezole, naftole, pochodne siarkowe i t. d., i wogóle podniesienie wydajności destylacji pod względem jakościowym i ilościowym.

Wynalazek polega w zasadzie na prowadzeniu destylacji materiałów omawianego rodzaju w obecności substancji takich, jak kwasy tłuszczowe, a zwłaszcza ich sole z metalami alkalicznymi lub metalami z grupy ziem alkalicznych, a także mieszanin, zdolnych do wytwarzania wspomnianego rodzaju kwasów i soli. Substancje te zdolne są w odpowiednich warunkach temperatury, ciśnienia i czasu trwania reakcji wytworzyć bezpośrednio przez wzajemną reakcję i w obecności katalizatorów lub bez nich reszty molekularne, zawierające grupy węglowodorowe (CH_n), które wchodzą na miejsce grup fenolowych

wspomnianych ciał, i w ten sposób wytworzyć lżejsze węglowodory, a zarazem umożliwić kondensację większej ilości drobin aromatycznych, połączoną z ewentualnym i jednoczesnym zanikiem działania fenolowego.

Wynalazek polega również na pomysle, dotyczącym zwłaszcza przypadku destylacji omawianych ciał w obecności katalizatorów i polegającym na użyciu do katalizy tlenków metali, np. żelaza, zmieszanych z cząstkami odpowiednich metali. Dalszą cechą wynalazku, mającą zastosowanie zwłaszcza w przypadku, gdy obrabiane materiały zawierają stosunkowo znaczne ilości siarki, jest prowadzenie destylacji w środowisku zasadowym, a mianowicie do ciał uczestniczących w reakcji dodaje się zasad, soli zasadowych lub oddziaływujących zasadowo, zwłaszcza zaś soli alkaliów, np. węglanu sodowego lub soli ziem alkalicznych.

W myśl wynalazku destylację stałych lub płynnych gatunków paliwa prowadzi się w obecności substancji, które bezpośrednio lub w drodze wzajemnej reakcji, w obecności katalizatorów lub bez nich, zdolne są dostarczyć grup węglowodorowych (CH_n), które mogą wejść na miejsce grup fenolowych obrabianych materiałów. Jeżeli grupy węglowodorowe wchodzi w skład reszt molekularnych, które spełniają inne funkcje chemiczne, to sposób według wynalazku daje się oczywiście zastosować także i w tym przypadku.

Z pomiędzy wspomnianych substancji należy wymienić kwasy tłuszczowe, nasycone i nienasycone, jak kwas octowy, masłowy, olejowy, stearynowy i inne, a także kwasy szeregu naftenowego, poza tem zaś sole alkaliów (zwłaszcza sodowe) i ziem alkalicznych (przedewszystkiem wapniowe), jak również mieszaniny zdolne do wytworzenia wspomnianych kwasów i soli w drodze podwójnego rozkładu. Ilość substancji stosowanych w charakterze reak-

tywów zależy od ilości składników ciężkich, krezolów, naftolów i t. d., zawartych w przerobionym materiale.

Destylację przeprowadza się, z korzyścią, w obecności katalizatorów lub aktywatorów; a korzystny wynik reakcji stwierdzono zwłaszcza przy użyciu do tego celu w myśl wynalazku tlenków metali, np. żelaza lub metali z grupy żelaza, do których dodaje się cząstek odpowiedniego metalu. Można również ograniczyć się do użycia samych cząstek metalu, np. opiłek żelaznych. Zastosowanie tlenku metalicznego lub samego metalu wymaga, ogólnie biorąc, użycia nadmiaru tej substancji.

Kiedy chodzi o materiały o normalnej zawartości siarki, a celem uzyskania grup węglowodorowych użyje się podstawionej metalem alkalicznym lub należącym do grupy ziem alkalicznych soli kwasu tłuszczowego, np. wodnego roztworu zwyczajnego octanu wapniowego, to otrzyma się dzięki rozpadowi tego produktu pod działaniem ciepła potrzebne grupy węglowodorowe, a jako pozostałość węglan wapniowy.

Oczywiście niemożliwe jest ustalić za pomocą wzorów (równań) reakcji, zachodzących podczas destylacji, ponieważ związki tworzą się i rozpadają natychmiast, jednakże można przypuścić, że wchodzi tu w grę następujące główne reakcje.

Wytworzone organiczne reszty octanu, a ewentualnie keton i aceton, występują z grup węglowodorowych, które wiążą się z powstającymi parami i powiększają ich zawartość lżejszych związków.

Otrzymany przez rozszczepienie octanu wapniowego węglan wapniowy ma skłonność do wiązania siarki i można przyjąć, że otrzymany w ten sposób siarkowy związek wapnia, a niewchłonięty przez oleje, stanowi część produktów rozkładu H_2S , który uchodzi z gazami i daje się bez trudu usunąć przy pomocy znanych środków.

Co się tyczy siarki, pozostającej w połączeniu z destylowanymi olejami, to znaczna jej część występuje w postaci łatwej do usunięcia przez płókanie kwasami lub zasadami.

Destylacja może się odbywać pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego, a przeważnie nieco niższym.

Jeżeli chce się zachować oleje smarowe i asfaltowe części ropy w stanie nienaruszonym, to destylację prowadzi się pod ciśnieniem, dochodzącym zależnie od natury obrabianego oleju do 10 kg lub prawie do 10 kg na cm^2 , przyczem chodzi głównie o podniesienie punktu wrzenia do temperatury reakcji, która się waha w granicach od 200°C do 400°C .

Pewne gatunki paliwa, a zwłaszcza ropy surowej, zawierają taką ilość siarki, iż oczyszczenie ich przez prostą destylację nie było dotychczas możliwe. Stosując w myśl wynalazku destylację mieszaniny tych gatunków paliwa z solą alkaliczną (octan wapniowy) lub solą metalu z grupy ziem alkalicznych, osiąga się nie tylko, jak wyjaśniono wyżej, ulepszenie produktów ubocznych, ale również usunięcie siarki, występującej w całości lub częściowo w postaci minerału. Rozumie się, że ilość octanu wapnia lub podobnego metalu zmienia się zależnie od ilości obecnej siarki. Względy ekonomiczne lub inne mogą sprawić, iż zgodnie z wynalazkiem stosuje się oprócz wspomnianej wyżej soli jeszcze inne środki, celem zatrzymania w pozostałości nieprzechodzącej w destylat przynajmniej części siarki. Cel ten można osiągnąć przez prowadzenie destylacji w środowisku zasadowym, które wytwarza się przez dodanie do mieszaniny materiałów destylowanych 2 — 5 % wapna niegaszonego, soli alkalicznych, soli zasadowych lub o oddziaływaniu zasadowym, a nawet zasad. Ponieważ destylacja paliwa odbywa się często przy jednoczesnym wstrzykiwaniu pary wodnej, przeto można

przyjąć, np. w razie zastosowania węglanu sodowego, że siarkowy związek sodu rozkłada się pod wpływem pary wodnej z większym trudem niż takież związki wapnia, a zatem znaczna ilość siarki zostaje zatrzymana.

Jeżeli sposób według wynalazku stosuje się do płynnych gatunków paliwa lub do tego rodzaju materiałów tłuszczowych, to o ile temperatura destylacji lub rozkładu jest stosunkowo niska, np. poniżej 250°C , zaleca się wytworzyć z nich ciastowatą masę przez wcielenie do nich substancji węglowej i o ile możliwości porowatej, np. koksu dowolnego gatunku, węgla kamiennego, węgla brunatnego, torfu, a nawet nieaktywnej substancji porowatej, jak ziemia okrzemkowa, glina i t. d. Do ciał uczestniczących w reakcji, a w danym razie do katalizatorów, można domieszać wspomnianą substancję stałą w stosunku jeden do trzech, licząc na ich ciężar.

Opisane sposoby przedstawiają w porównaniu ze znanymi metodami duże korzyści, ponieważ między innymi umożliwiają otrzymanie ze stałego lub płynnego paliwa, jako materiału wyjściowego, większej ilości płynnych destylatów i znaczne zmniejszenie, a nawet czasem całkowite przetworzenie krezoli lub naftoli głównie na rzecz lekkich produktów. W razie zastosowania sposobów według wynalazku do tego rodzaju materiałów o znacznej zawartości siarki ma się możliwość całkowitego lub częściowego usunięcia siarki, a w każdym razie nadawania jej postaci łatwiej dającej się ekstrahować, a zarazem często bezwonnej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób destylowania stałych i płynnych paliw, znamieny tem, że destylację obrabianych materiałów przeprowadza się w obecności kwasów tłuszczowych, zwłaszcza w postaci ich soli potasowcowych,

lub wapniowcowych, albo też mieszanin zdolnych do wytworzenia tych kwasów lub soli.

2. Sposób destylacji według zastrz. 1, zwłaszcza w przypadku, gdy destylacja odbywa się w obecności katalizatorów, znamieny tem, że jako katalizatory stosuje się tlenki metali, np. żelaza, zmieszane z cząstkami tychże metali.

3. Sposób destylacji według zastrz. 1, zwłaszcza w przypadku, gdy obrabiane materiały zawierają znaczne stosunkowo ilości siarki, znamieny tem, że destylację przeprowadza się w środowisku zasadowym, uzyskanem przez dodanie do materiałów uczestniczących w reakcji zasad, soli zasadowych lub soli o oddziaływaniu zasadowym, a zwłaszcza soli metali alkalicznych, np. węglanu sodowego, lub soli metali należących do grupy ziem alkalicznych.

4. Sposób według zastrz. 1, zwłaszcza w zastosowaniu do płynnych gatunków pali-

wa, znamieny tem, że z produktów tych wytwarza się papkowatą masę przez wcielenie do nich stałej i o ile możliwości porowatej substancji węglowej, jak np. koksu, węgla kamiennego, brunatnego i t. d., lub nieaktywnej substancji porowatej, jak ziemia okrzemkowa, glina i t. d.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że destylację przeprowadza się pod ciśnieniem zbliżonem do atmosferycznego, a przeważnie nieco niższem.

6. Sposób według zastrz. 1, zwłaszcza w przypadku, gdy chodzi o zachowanie w stanie nienaruszonym olejów i części asfaltowych ropy naftowej, znamieny tem, że destylacja odbywa się pod ciśnieniem, dochodzącem, zależnie od natury obrabianego oleju, do 10 kg na cm².

Physical Chemistry
Research Company.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

