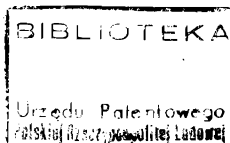


8 kwietnia 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY C 10g, M/28

Nr 3208.

Kl. 23 b 5.

Société Anonyme pour l'Exploitation des Procédés Gane
(Paryż, Francja).

Sposób zwiększania wydajności olejów świetlnych przy przeróbce ropy i mieszanin, zawierających te oleje łącznie z cięższymi gatunkowo węglowodorami.

Zgłoszono 25 września 1923 r.

Udzielono 14 października 1925 r.

Pierwszeństwo: 26 października 1922 r. (Francja).

Istnieje cały szereg sposobów, przeznaczonych do przerobu olejów i substancji węglowodorowych na oleje świetlne. Sposoby powyższe oparte są na wywołaniu rozkładu węglowodorów albo na hydrogenacji w obecności katalizatorów na podstawie reakcji prof. Paul'a Sabatier'a. Nasycone węglowodory o złożonej budowie rozpadają się przytem na węglowodory nienasycone, na gaz i na smołę (gudrony). Dla przerobienia tych produktów, a w szczególności węglowodorów nienasyconych na węglowodory mniej lub więcej podobne do węglowodorów, zawartych w surowych olejach świetlnych, należy stosować hydrogenację, która następuje przy pewnych tem-

peraturach i ciśnieniu (por. metodę Bergius'a, w której wodór działa na produkt pod ciśnieniem 100 do 150 atm).

Każdy z takich sposobów posiada pewne braki pod względem teoretycznym lub praktycznym. Oleje, otrzymane tą drogą, różnią się od produktów, otrzymanych za pomocą destylacji ropy surowej. Przyrządy, znajdujące zastosowanie, są bardzo złożone, co utrudnia zastosowanie praktyczne.

Zadanie byłoby łatwe do rozwiązania, w razie posiadania prostego sposobu, łączącego w jednym procesie reakcję rozkładu i hydrogenacji, którą możnaby przytem było przeprowadzić przy pomocy na-

turalnych składników produktu, przerabianego bez dodatku wodoru i bez skomplikowanych reakcji.

Zadanie byłoby jeszcze łatwiejsze, gdyby produkowany olej świetlny pod względem fizycznym i chemicznym odpowiadał produktowi, powstającemu przy destylacji ropy surowej.

Zadanie byłoby ostatecznie rozwiązane, gdyby można było bezpośrednio w ten sposób traktować ropę surową i zwiększyć wydatek olejów świetlnych.

Rozważania powyższe stanowią podstawę nowego sposobu, który opiera się na prostej i łatwej reakcji, nie wymaga skomplikowanych aparatów i może być stosowany do bezpośredniej przeróbki ropy surowej.

W tym celu ropa, zawierająca olej świetlny, zostaje ogrzewana i poddana destylacji, i kosztem węglowodorów ciężkich zwiększa się wydatek lżejszych gatunkowo węglowodorów. Węglowodory produkowane stanowią węglowodory nasycone (cykliczne lub acykliczne). Reakcja odbywa się szybko i może być w dalszym ciągu przyspieszona, jeżeli, znajdujące się pod ciśnieniem, pary węglowodorów stykać się będą z katalizatorem.

Reakcja chemiczna zachodzi bardzo szybko. Cięższe węglowodory o wysokim punkcie wrzenia rozkładają się pod wpływem ciepła, wskutek zetknięcia się ich pary z przegrzanymi ściankami metalowymi zbiornika, na lżejsze i nienasycone węglowodory o niższym punkcie wrzenia. Przy udziale katalizatora lotniejsze pary węglowodorów powodują hydrogenację węglowodorów nienasyconych.

Katalizatorem może być żelazo lub miedź, które przyspieszają powyższą reakcję.

Ciśnienie posiada duże znaczenie, gdyż im ciśnienie jest wyższe, tem wydatniejszą staje się reakcja. Przy przeróbce ropy,

zawierającej 13% olejów świetlnych, po destylacji, doprowadzonej do temperatury 160° C, otrzymać można pod ciśnieniem 10 atm o 5% zwiększony wydatek olejów świetlnych, a pod ciśnieniem 30 atm zwiększenie wydatku olejów dochodzi do 9% w porównaniu z wynikami destylacji tego samego surowca pod ciśnieniem atmosferycznym.

Najlepsze wyniki otrzymać można w granicy 400° do 700° C w zależności od właściwości przerabianego surowca.

Znaczną również rolę gra zawartość lekkich węglowodorów, ponieważ od nich zależy nasycanie węglowodorów, powstających na skutek rozkładu.

Nowy sposób zwiększa poważnie wydatek bogatego w gazy oleju świetlnego zamiast olejów wygazowanych.

Przez dodanie do nafty odpowiedniej ilości składników lotnych nowy sposób zwiększa ogólną wydajność olejów świetlnych w ilości, zależnej od sposobu prowadzenia przeróbki, od katalizatora i właściwości dodanych składników lotnych.

Reakcja powyższa może być przeprowadzona z każdym innym surowym olejem świetlnym, do którego dodano pewną ilość składników lotnych nafty. Bez komplikacji jednak odbywa się ta reakcja o tyle tylko, o ile domieszkę stosuje się do olejów świetlnych, czyli do produktów wrzących w granicach od 250° do 300° C. Reakcja ta zachodzi np. przy przeróbce ropy surowej kosztem olejów świetlnych, których wydajność zmniejsza się na korzyść zwiększonej wydajności części lotnych.

Przy podniesieniu ciśnienia powyżej 50 atm można otrzymać odpowiednią reakcję w zastosowaniu do ciężkich gatunkowo produktów ropy. Badania w tym kierunku, wymagające bardzo wysokich temperatur oraz złożonych i kosztownych aparatów, wyłączających możliwość praktycz-

nego zastosowania, nie były przeprowadzone do końca.

Chodzi narazie o uwydatnienie istotnej właściwości nowego sposobu. Chodzi, mianowicie, o to, że obecność substancji lotnych, czyli najlotniejszych węglowodorów w autoklawie, pozwala zwiększyć ciśnienie bez uciekania się do wysokich temperatur zewnętrznych. Można więc pobudzić reakcję przez dodanie lotnych węglowodorów, co powoduje nie tylko hydrogenację, ale jednocześnie podnosi ciśnienie bez spalania większych ilości paliwa. Proces odbywa się znacznie prędzej, a zużycie paliwa maleje.

Stosownie do doświadczeń dotychczasowych otrzymać można zwiększenie wydajności olejów świetlnych od 5 do 6%, o ile prowadzić destylację pod normalnem ciśnieniem w temperaturze do 160° C i poddawać ciśnieniu 8 do 10 atm ropy, zawierające w stanie naturalnym lub przez dodanie od 10 do 15% ciał lotnych, stosując w roli katalizatora żelazo lub miedź w stanie odtlenionym.

Katalizator może być umieszczony albo w autoklawie tak, aby pary węglowodorów stykały się z nim bezpośrednio, albo w rurze lub zbiorniku odprężającym, i wówczas uchodzące z katalizatora gazy napotykają po drodze masę katalizatora. W ostatnim wypadku trzeba utrzymać masę katalizatora przy najodpowiedniejszej dla reakcji temperaturze.

Z punktu widzenia zastosowania praktycznego nowy sposób wyróżnia się przede wszystkim tem, że reakcja zachodzi w samym autoklawie, a destylacja odbywa się po przeprowadzeniu reakcji w tym samym przyrządzie bez potrzeby utrzymywania w nim zwiększonego ciśnienia.

W celu zastosowania nowego sposobu w rafinerji ropy należy usunąć lub przerobić zwyczajne zbiorniki destylacyjne pod

względem większej wytrzymałości, pozostawiając poza tem resztę aparatów bez zmiany.

Zalety nowego sposobu są następujące:

1. Znaczne zwiększenie wydajności węglowodorów lekkich, odpowiadających całkowicie składnikom surowej ropy, nasyconych (cyklicznych lub acyklicznych). Produkty pozostałe zachowują przytem dotychczasowe własności chemiczne występując jedynie w mniejszej ilości.

2. Prosta, odbywająca się w autoklawie, reakcja zachodzi dzięki zawartym w tym przyrządzie produktom lotnym, przeznaczonym do hydrogenacji produktów rozkładu.

3. Prosta aparatura, nie wymagająca żadnych poważniejszych przeróbek istniejących urządzeń rafineryjnych, oprócz przystosowania zbiorników destylacyjnych.

Przerobiona nowym sposobem ropa zawierająca:

	C. g. przy +15° C	objętość w %
benzyny lekkiej	0,728	7,5
„ ciężkiej	0,765	8,6
nafty świetlnej	0,825	32,7
ropału (+ straty)	0,925	51,2

wydała:

benzyny lekkiej	0,727	9
„ ciężkiej	0,765	13,8
nafty świetlnej	0,825	29,2
ropału (+ straty)	0,925	48

co stanowi zwiększenie części lotnych o 6,7%.

Ropa surowa poddana była ciśnieniu 10 atm, które powstaje przy ogrzewaniu ropy. Destylacja odbywa się pod ciśnieniem, które przy wydzielaniu ostatnich frakcyj oleju świetlnego opada do 0.

W roli katalizatorów stosowano żelazo, miedź i nikiel w stanie odtlenionym.

Nowy proces stosowano również do gatunków ropy, ubogich w naturalne skład-

nikli lotne, lecz wzbogaconych dodatkiem
pewnej ilości tych składników.

Ropa zawierająca:

	C. g. przy +15° C	objętość w %
benzyny lekkiej	0,738	0,9
„ ciężkiej	0,765	3,1
nafty świetlnej	0,826	41,2
ropału (+ straty)	0,937	54,8

po dodaniu 9% olejów lekkich (c. g. 0,735)
poddana została nowemu procesowi i wy-
dała produkty następujące:

benzyny lekkiej	0,725	8,8
„ ciężkiej	0,765	12,5
nafty świetlnej	0,820	35,0
ropału (+ straty)	0,940	47,7

Ogólny wzrost olejów lekkich wyniósł
15,3%, a po odrzuceniu 9% wydatku,
6,3% na objętość.

Zastosowanie nowego sposobu daje na-
stępujące korzyści:

1) Produkty otrzymane w niczem nie
różnią się od produktów zwykłej desty-
lacji (ciężar gatunkowy, punkt wrzenia,
oznaczenie jodem i t. d.).

2) Zwiększenie wydajności olejów lek-
kich odbywa się kosztem ciężkich olejów.

Różnica polega jedynie na ilości nie na
jakości tych olejów.

Stosowane przy badaniach zbiorniki po-
siadały objętość 250 litrów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zwiększania wydajności
olejów świetlnych przy przeróbce ropy lub
mieszaniny, złożonej z węglowodorów lek-
kich i ciężkich, znamieny tem, że mie-
szanina zostaje ogrzewana pod ciśnieniem
przed przystąpieniem do właściwej jej de-
stylacji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tem, że opary, wydzielające się z takiej
mieszaniny przy podniesionej temperatu-
rze i pod ciśnieniem, poddawane są kata-
litycznemu działaniu w celu hydrogenacji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-
mienny tem, że pary mieszaniny poddane
są działaniu katalizatora w celu hydroge-
nacji już podczas procesu destylacyjnego.

4. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tem, że przed przeróbką dodaje się do
ropy pewną ilość olejów lekkich.

Société Anonyme pour
l'Exploitation des
Procédés Gane.

Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.