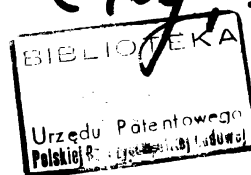


10 września 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 3781.

Kl. 23 b 5.

Standard Oil Company

(San Francisco, California, Stany Zjednoczone Ameryki).

### Sposób wytwarzania węglowodorów o niskim punkcie wrzenia z ropy naftowej.

Zgłoszono 6 kwietnia 1922 r.

Udzielono 18 grudnia 1925 r.

Wynalazek dotyczy wyrobu nisko wrzących węglowodorów, nadających się np. w roli paliwa dla silników z wyżej wrzących frakcyj nafty, ropy surowej lub odpadków tejże.

Destylaty, wytwarzane w drodze destylacji zwykłej albo rozpadowej, wydają węgiel i związki węglowe, o zmniejszonej, dzięki rozczepianiu, zawartości wodoru. Aby wodór zachować, należy prowadzić destylację pod ciśnieniem mniejszem od atmosferycznego, co zapobiega rozkładowi i powstawaniu węglowodorów nienasyconych.

Destylacja olejów naftowych pod ciśnieniem zmniejszonym o tyle, by temperatura parowania leżała poniżej temperatury rozszczepienia, pozwala całkowicie zachować wodór i zabezpiecza od powstawania węglowodorów nienasyconych albo aromatycz-

nych. Pod wpływem temperatury rozkładu niektóre frakcje węglowodorów nienasyconych lub aromatycznych ulegają polimeryzacji, wytwarzając przytem ciężkie smoliste frakcje, które z łatwością wydają węgiel, podczas gdy inne znowu frakcje po dokonaniem rozszczepienia zdradzają dążność do przetworzenia się bezpośrednio na związki węglowe. Zabezpieczony od powstawania dodatkowych ilości nienasyconych lub aromatycznych węglowodorów destylat rozszczepia się następnie z minimalnem wydzielaniem się węgla i frakcyj smolistych. Surowa ropa naftowa zawiera bardzo różne ilości węglowodorów nienasyconych, a mianowicie aż do 50%. Ale okoliczność ta nie posiada żadnego znaczenia przy stosowaniu metody niniejszej, która polega na procesie ciągłym lub perjodycznym i opiera się na destylowaniu ropy pod ciśnieniem niższem

od atmosferycznego, wobec czego wyłączne jest powstawanie ilości dodatkowych węglowodorów nienasyconych, które jak np. frakcje smoliste są niepożądane, przy poddawaniu destylatu rozszczepianiu.

Przedmiot wynalazku stanowi sposób wytwarzania z destylatu, z ropy lub z odpadków (mazutu) dość wysoko wrzącego destylatu lub frakcji o możliwie największych zawartościach wodoru, w celu rozszczepienia produktu dla wytworzenia niżej wrzącej frakcji, nadającej się jako paliwo płynne do silników.

Wynalazek obejmuje jednocześnie proces, w którym przede wszystkim pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego powstaje względnie jednorodny wysoko wrzący destylat w zasadzie nierozszczepiony i zawierający możliwie największą ilość wodoru. Destylat ten można wprowadzić do drugiego stopnia procesu w celu rozszczepienia go i wytworzenia węglowodorów o niższym punkcie wrzenia przy minimalnym wydzielaniu się węgla i ciał smolistych, w celu usunięcia utrudnień, jakie powstają w związku z wydzielaniem się tych ciał w aparacie destylacyjnym. Najpraktyczniej tedy wytworzyć pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego pewien destylat jednolity o punkcie wrzenia wysokim, a następnie poddać go destylacji rozszczepiającej.

Wogóle wynalazek polega na destylacji pod stałym i obniżonym ciśnieniem, tak aby temperatura odparowania destylowanej ropy nie osiągała temperatury jej rozszczepienia, co pozwala zachować całkowitą zawartość wodoru w odparowanym destylacie, a następnie rozszczepić tenże w celu wytworzenia węglowodorów o niskim punkcie wrzenia.

Najkorzystniej jest prowadzić destylację przedwstępną w sposób ciągły. W ten sam sposób prowadzimy i destylację rozkładową.

Najkorzystniejsza metoda urzeczywistnienia wynalazku polega na podtrzymy-

waniu podczas destylacji stałego ciśnienia obniżonego, aby temperatura odparowywania była niższa od temperatury rozszczepienia, a to celem zapewnienia maksymalnej ilości wodoru w oparach destylatu, ciągłym odparowywaniu nowych ilości ropy, ciągłym odciąganiu oparów i ciągłym odprowadzaniu odpadków. Następnie zachodzi proces rozszczepiania. W tym celu wprowadzamy bez przerwy do odpowiedniego aparatu destylat wytworzony z oparów wysokowrzących, podtrzymując ilość jego w aparacie na poziomie mniej więcej stałym pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego i w temperaturze wywołującej rozszczepienie. Opary, tworzące destylat nisko wrzący i odpadki, odprowadza się przytem bez przerwy.

Rozszczepianiu ropy naftowej w obecnym stanie techniki towarzyszy wydzielanie się węgla w aparacie ogrzewanym. Nawet destylacja ropy pod ciśnieniem atmosferycznym wywołuje również osiadanie materiałów węglowych na dnie retorty. Osady te utrudniają przewodnictwo ciepła, co, oprócz strat cieplnych, powoduje przegrzewanie ścian retort, które ulegają szybkiemu zniszczeniu. Osady te uniemożliwiają ciągłość pracy aparatu, który wypada od czasu do czasu wyłączać z ruchu w celu czyszczenia. Przyprawia to o znaczną stratę czasu, obniża wydajność pracy i zmniejsza produkcję.

Załączony rysunek przedstawia przykład aparatu do przeprowadzenia procesu według wynalazku. Fig. 1 wyobraża rzut poziomy aparatu do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, fig. 2 — widok boczny aparatu i fig. 3 — schemat aparatu do destylacji rozkładowej.

Destylację wstępną w celu wytworzenia destylatu wysoko wrzącego, zgodnie z częścią pierwszą procesu niniejszego, można wykonywać sposobem ciągłym albo przy pomocy operacji prowadzonych z przerwami.

Podlegająca destylacji ropa mieści się w zbiorniku 1, połączonym rurą 2 z pompą 3. Pompa przetłacza ropę do rury 4, która prowadzi do grzejnika 5. Ropa destylowana płynie przez węzownicę rurową 6 i grzejnik 5 oraz przez węzownicę 8, grzejnik 7 i przez rurę 10 w grzejniku 9, poczem zbiera się w grzejniku 11, skąd rurą 12 ścieka do retorty 14.

Po drodze od rury 1 do retorty 14 ropę ogrzewają bez przerwy opary, ulatniające się z retort 14, 35, 56 pod wpływem grzejników 5, 7, 9, które, dzięki ustawieniu szeregowemu, powodują bardzo energiczną wymianę ciepła. Z grzejnika 9 ropa wchodzi do grzejnika 11, gdzie ogrzewa się w dalszym ciągu na koszt gorących odpadków. Układ ten służy jedynie za przykład.

Z retorty 14 ropa rurą 33 przechodzi do retorty 35. Retorty ogrzewa się w sposób dowolny. Temperatura ropy w retortach 14, 35, 56 odpowiada temperaturom parowania właściwych frakcyj ropy i zależy od szybkości destylacji i stopnia obniżenia ciśnienia. Wszelkie zmniejszenie ciśnienia obniża temperaturę wrzenia każdej frakcji. Destylacja odbywa się przy wprowadzaniu pary lub bez tego.

Przewód 83 łączy retorty 14, 35, 56 i służy do ujednolinitcia ciśnienia w całym układzie.

Przewód 76 odprowadza gorące odpadki do grzejnika smołowego 11, połączonego z końcem ssącym pompy 77, która przetłacza odpadki od przewodu, prowadzącego do chłodnicy 78, połączonej przewodem 79 ze zbiornikiem 80. Obieg ropy reguluje pompa 77.

Przewody parowe 15, 36, 57 prowadzą opary do grzejników 5, 7 i 9. Opary ropy lub ropa i opary zgęszczają się tam częściowo i przechodzą do skraplaczy 94, 92, 93, a stąd rurami 25, 46, 67 do pułapek 26, 47, 69, połączonych ze zbiornikami lub komorami próżniowymi 28, 49, 71 zapomocą przewodów 27, 48, 70. Komory 28, 49, 71 po-

łączone są z pompami 30, 51, 73 przetłaczającymi ropę albo ropę i wodę do zbiorników 32, 53, 75 rurami 91, 90, 74.

Ciśnienie obniża pompa 82 połączona z komorami 19, 28, 40, 49, 61 i 71 przewodami 95 i 81.

Każda retorta może posiadać zbiorniki dodatkowe. W zbiornikach 23, 44, 65 zbierają się destylaty z retort 14, 35, 56. Do przetłaczania służą pompy pomocnicze 21, 42, 63. Do całości należą pułapki 17, 38, 59 i komory próżniowe 19, 40, 61 w układzie zbiorników 23, 44, 65.

Aparat do destylacji przedwstępnej składa się z trzech retort; można je jednak stosować w większej lub mniejszej ilości, stosownie do potrzeby lub okoliczności.

Rzecz prosta, że w przewodzie 83 można umieścić odpowiednie zawory, umożliwiające uruchomienie oddzielnych retort, niezależnie od warunków pracy w retortach pozostałych.

Do destylacji rozkładowej (rozszczipienia) służy aparat (fig. 3), który posiada pompy 102 i 113, przetłaczające przerabiany destylat rurą 103 z zaworem 104 do wyparnicy 105. Pompa odśrodkowa 106 połączona jest z wyparnicą przewodem ssącym 107. Przewód tłoczący 108 tej pompy prowadzi do grzejnika w postaci np. węzownicy 109 w palenisku 110, połączonej przewodem 111 z wyparnicą 105.

Przewód parowy 116 z wyparnicy 105 posiada deflegmator 117, z którym połączony jest skraplacz 118. Ze skraplaczem łączy się zbiornik 119, który posiada zawór 120 do regulowania ciśnienia przy odprowadzaniu skroplin do zbiornika.

Rura odchodowa 121 wyparnicy 105 prowadzi do chłodnicy 122, która posiada zawór spustowy 123 po drodze do zbiornika 124.

Panew 125 wyparnicy 105 połączona jest z rurą 126. Otwarta końcówka łącznika teowego 127 prowadzi przez króciec wyparnicy do rury 107.

Przedstawiony powyżej aparat nadaje się doskonale do destylacji rozkładowej. Udoskonalenie zmienne dla nowej metody polega na dodaniu do destylatu o punkcie wrzenia stosunkowo wysokim, wytworzonego w pierwszym stadium procesu, pewnej domieszki w postaci frakcji ropy, nie ulegającej rozszczepieniu przy ciśnieniu i temperaturze, stosowanych w drugim stopniu procesu. Dodatek ten nazywamy poniżej rozpuszczalnikiem. Może nim być na przykład destylat ropy kalifornijskiej t. zw. ogniotrwałej, o niezwykle wysokiej zawartości naftenów i węglowodorów aromatycznych. Można również stosować nisko wrzącą frakcję takiej ropy albo inną odpowiednią ropę, na którą stosowane w procesie ciśnienie i temperatura nie działają. Dodatek powyższy utrzymuje w zawieszeniu ciężkie gatunkowo osady destylacji rozkładowej i pozwala odprowadzać je z aparatu w stanie płynnym, co zabezpiecza aparat od zanieczyszczania twardymi osadami węglowymi.

W roztworze lub w zawieszeniu części te opuszczają wyparnicę 105 przez zawór 121 i chłodnicę 122, przechodzą do zbiornika 124 w miarę nasycenia rozpuszczalnika, który, przejmując powstające cięższe gatunkowo produkty rozkładu, zapobiega wydzielaniu się ich w formie stałej na ścianach aparatu.

Jeżeli rozpuszczalnik zostanie przesycony, wydzielanie się osadów staje się nieuniknionem. Dopuszczalne zagęszczenie (rozpuszczalnika i destylatu wysoko wrzącego) bez obawy powstawania osadów zależy od właściwości przerabianej i dodawanej ropy. Zawartość węgla nie powinna na przykład przekraczać  $\frac{1}{10}$  całkowitej masy ropy. Liczba ta ma znaczenie przybliżone i zależy od własności ropy. Przy rozkładzie pewnych destylatów nafty rozpuszczalnik, powstający przy samym procesie wystarcza zupełnie i stanowi ropę nienasyconą, która utrzymuje w zawiesze-

niu węglowodory stałe i ciężkie smoliste substancje, bez obawy osiadania ich na ściankach aparatów. W takim razie potrzeba domieszki postronnej odpada. Nowa metoda obywa się więc w pewnych wypadkach i bez podobnej domieszki.

Pewna ilość nierozkładającej się ropy odchodzi wraz z zawieszonymi w niej węglowodorami stałymi i smolistymi i powinna być od czasu do czasu uzupełniana ze zbiornika zapasowego.

Na jedną część rozszczepionej ropy należy dodawać od trzech do pięciu części rozpuszczalnika. Zależy to od własności przerabianej ropy. Za przykład stosowanych ciśnień i temperatur służyć może ciśnienie bezwzględne od 7 do 8 kg i temperatura od 400° do 425° C. Czynniki te zależą od własności przerabianej ropy.

Rozpuszczalnik i ropę doprowadzać należy przytem zarówno na początku, jak i podczas trwania procesu w mieszaniu.

W roli rozpuszczalnika stosować można również nisko wrzące gatunki ropy, o ile nie wywierają na nie wpływu stosowane w procesie ciśnienie i temperatura.

Utrzymując przez ciągłe zasilanie niezmienną objętość przerabianej mieszaniny w aparacie i prowadząc proces pod pewnem określonym ciśnieniem i w określonej temperaturze, można wytwarzać pożądaną frakcję ropy.

Metodę tę można stosować nie tylko do mieszaniny, złożonej z rozpuszczalnika i z ropy przerabianej, ale również dobrze do przeróbki gatunków ropy złożonych po części z frakcyj rozkładających się pod pewnem ciśnieniem i temperaturą i takich frakcyj, które w tych warunkach występują w charakterze rozpuszczalnika.

Gatunek rozpuszczalnika nie odgrywa również żadnej roli. Wzmiankowany destylat ropy kalifornijskiej przytoczony został jedynie jako przykład. Powyższe zastrzeżenia dotyczą produkcji wysoko wrzącego destylatu pod obniżonym ciśnieniem,

co pozwala utrzymać w produkcji całkowitą ilość wodoru i sprawia, że produkt ten składa się przeważnie z węglowodorów nasyconych w odróżnieniu od destylatów, zawierających znaczną ilość węglowodorów nienasyconych i skłonnych z tego powodu do polimeryzacji i rozkładu w kierunku niepożądanym.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania węglowodorów o niskim punkcie wrzenia z ropy naftowej przez destylację, znamieny tem, że destylacja wstępna odbywa się pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego, co zabezpiecza ropę od rozkładu, poczem otrzymany destylat wysoko wrzący poddany zostaje ciśnieniu i temperaturze, wystarczającym do rozszczepienia na węglowodory nisko wrzące.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że wskutek destylacji wstępnej, wykonanej przy ciśnieniu obniżonem i w temperaturze niższej od temperatury rozszczepienia ropy, może powstawać destylat wysoko wrzący z zachowaniem całkowitej pierwotnej ilości węglowodorów, który to destylat po poddaniu go następnie destylacji rozkładowej wydaje destylat nisko wrzący.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że zapobiega powstawaniu w destylacie pierwotnym węglowodorów nienasyconych.

4. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że destylacja stanowi proces ciągły, przyczem do destylatu pierwszego,

zawierającego pierwotną ilość wodoru, dodaje się przed destylacją ostateczną pewien rozpuszczalnik, następnie mieszaninę poddaje się ciśnieniu i temperaturze, rozszczepiającym przerabianą ropę przy ciągłym odprowadzaniu oparów frakcji nisko wrzących i zanieczyszczonego rozpuszczalnika.

5. Sposób według zastrz. od 1 do 4, znamieny tem, że mieszanina, złożona z destylatu wysoko wrzącego i z rozpuszczalnika znajduje się w ciągłym ruchu, wobec czego rozpuszczalnik zabiera produkty frakcji przerabianego destylatu wrzących wyżej.

6. Sposób według zastrz. od 1 do 5, znamieny tem, że w zamkniętym obwodzie odbywa się energiczny obieg wysoko wrzącego destylatu, zawierającego pierwotną ilość wodoru w mieszaninie z rozpuszczalnikiem, z zachowaniem określonej objętości, ciśnienia i temperatury w celu rozszczepienia destylatu, poczem cięższe gatunkowo produkty rozkładu zostają rozpuszczone, lub zawieszone w rozpuszczalniku, opary zaś destylacyjne odchodzą bez przerwy, a mieszanina utrzymywana jest w pewnem określonym zagęszczaniu przez częściowe spuszczenie rozpuszczalnika i uzupełnianie go nowym dodatkiem.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tem, że ciepło, dostarczone do aparatu rozkładu destylat wysoko wrzący, nie jest jednak w stanie rozłożyć rozpuszczalnika.

Standard Oil Company.  
Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.

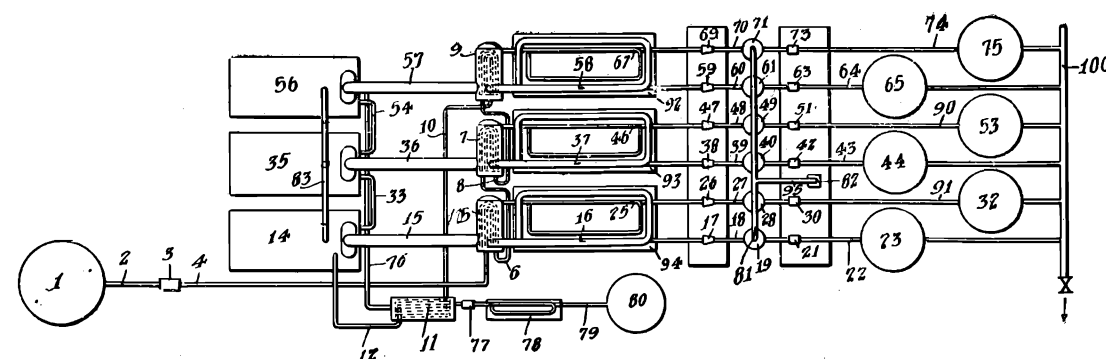


Fig. 1

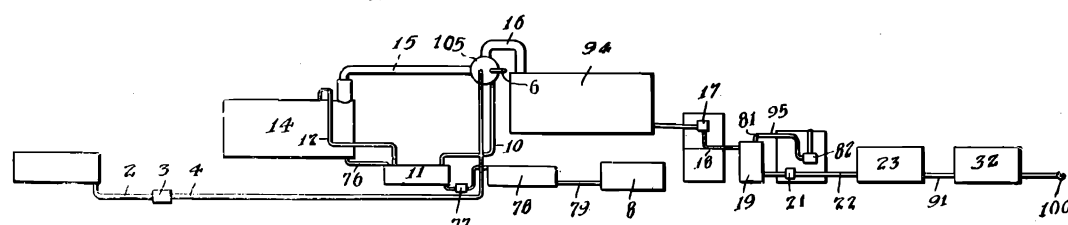


Fig. 2

Fig. 3

