

5 maja 1928 r.

C10g 29/02

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 8449.

Kl. 23 b 1.

Standard Development Company
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób przerabiania węglowodorów, zawierających cierpkie związki siarki.

Zgłoszono 19 lutego 1927 r.

Udzielono 17 lutego 1928 r.

Pierwszeństwo: 8 maja 1926 r. dla zastrz. 1 — 10 (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu usuwania lub zmniejszania zawartości siarki w olejach węglowodorowych lub uczynienia tej siarki nieszkodliwą. Wynalazek polega w szczególności na „słodzeniu” nafty, lecz można go również stosować względem benzyn i innych olejów.

„Cierpkość” nafty spowodowana jest, jak wiadomo obecnością organicznych związków siarki, a głównie merkaptanów typu *R. HS*. Oleje cierpkie słodzi się zazwyczaj zapomocą „roztworu leczniczego” (roztwór wodny ołowiaku sodowego) z dodatkiem lub bez, czystej siarki. Oleje, zawierające duży procent siarki związanej organicznie, jak np. nafta otrzymana z ropy Reagan, wymagały w praktyce dotych-

czasowej bardzo dużej ilości „roztworu leczniczego” wskutek czego słodzenie tych olejów zapomocą rzeczzonego odczynnika było zbyt kosztowne.

Oleje cierpkie powyższego rodzaju można słodzić z powodzeniem i tanio zapomocą następującego sposobu, stanowiącego treść niniejszego wynalazku. Dany olej miesza się, w mieszadle (agitatorze) zwykłego typu, okresowo lub w sposób ciągły, z czystą siarką, roztworem wodorotlenku sodowego o stężeniu 15° Bé, oraz siarczkiem ołowiu. Mieszanie można wykonywać drogą wdmuchiwania powietrza o zwykłej temperaturze. Ilość dodawanej siarki określa się uprzednio w zależności od ilości siarki, znajdującej się w oleju w postaci merkapt-

tanów. Siarkę czystą dodaje się mianowicie w ilości potrzebnej do przemiany merkaptanów w wielosiarczki, które mogą być typu R_2 , S_8 .

Tlen, pochodzący z powietrza użytego do mieszania lub z innego źródła, jest pożądany, lecz nie konieczny.

Doświadczenia wykazały, że olej można osłodzić przez dodanie doń siarki w ilości równej połowie obecnej w oleju siarki merkaptanowej. Dodana siarka, która jak się zdaje wchodzi w związki organiczne, nie nadaje olejowi własności korozyjnych, przyczem wodorotlenek sodowy i siarczek ołowiu działają katalitycznie. Po ukończeniu procesu siarczek ołowiu można oddzielić i używać ponownie bez uprzedniego regenerowania jego. Chociaż po wspomnianym traktowaniu, olej jest słodki, to jednak zawartość siarki w nim może być zbyt wysoka i przewyższać normalną ilość dopuszczalną przy standardowej próbie „roztworem leczniczym”. Aby temu zapobiec, wynalazek podaje sposób destylacji tego oleju z zachowaniem określonych warunków celem usunięcia zeń związków siarki.

Wielosiarczki posiadają wysoki punkt wrzenia w porównaniu z merkaptanami, wobec czego mogą być wydzielone z oleju drogą oddestylowania w temperaturze nieprzewyższającej naogół 160°C . W temperaturach wyższych od przytoczonej, wielosiarczki rozkładają się, wytwarzając merkaptany lotne i wodorosiarczki, co powoduje skażenie przedestylowanego oleju.

Większość olejów wymaga prowadzenia destylacji w temperaturze niższej od wymienionej powyżej drogą zastosowania destylacji próżniowej. Frakcje benzynowe mogą być wydzielane zapomocą zwykłej destylacji z zastosowaniem pary wodnej, frakcje naftowe zaś zapomocą destylacji próżniowej. Pozostałość w kotłach jest koncentratem wielosiarczków. Otrzymany

destylat jest olejem o bardzo małej zawartości siarki. W pewnych wypadkach może on być zlekka cierpkim, lecz wówczas można łatwo go osłodzić zapomocą traktowania drobną ilością „roztworu leczniczego”. Zresztą, jeżeli olej został starannie osłodzony przed destylacją, to otrzymany destylat jest słodki.

Niżej podany przykład pokazuje ilości wagowe odczynników, używanych przy opisanym sposobie.

Do 5500 baryłek po 158,970 litrów nafty otrzymanej z ropy Reagan umieszczonych w mieszkadle (agitatorze) dodano 2020 funtów siarki (pożądana postać — kwat siarkowy i 1100 funtów siarczku ołowiu, a następnie 9463 litrów roztworu wodorotlenku sodowego o stężeniu 15°Bé . Ładunek ten mieszano przy zwykłej temperaturze przez $1\frac{1}{2}$ godziny, poczem pozwolono się ustać mieszaninie a następnie predestylowano ją w sposób przytoczony poprzednio oddestylowując 91%, tracąc 1% i pozostawiają w kotle resztki w ilości 8% w stosunku do całej mieszaniny. Użyta nafta zawierała początkowo 0,264% siarki, w której było 82% siarki merkaptanowej. Otrzymany destylat naftowy był słodki, co wykazała próba „roztworem leczniczym”. Osłodzona nafta przed destylacją zawierała 0,372% siarki i nie posiadała własności korozyjnych, co stwierdzono, ogrzewając ją do 100°C z blaszkami miedzianymi. Nafta oddestylowana zawierała już tylko 0,108% siarki. Początkowa barwa tej nafty i zdolność do utrzymania tejże były doskonałe. Po ogrzewaniu nafty do 100°C w przeciągu 16 godzin kolor jej tracił tylko dwa stopnie według skali kolorymetru Saybolda dla nafty rafinowanej. Otrzymana nafta nie wykazała własności żrących (korozyjnych) względem blaszek miedzianych ogrzewanych z nią przez jedną godzinę do 100°C . Zapach nafty był dobry i nie zmieniał się pod wpływem ogrzewania. Pozostałość w kotle zawierała 3,15% siarki.

Przy zastosowaniu wyżej opisanego sposobu traktowania olejów, rafinowanie kwasem siarkowym zwykle jest koniecznym, bywa jednak często korzystnym. Utworzone wielosiarczki są zupełnie rozpuszczalne w kwasie siarkowym lecz nie są przezeń rozkładane, wobec czego w razie potrzeby, olej może być traktowany kwasem siarkowym przed jego destylacją. Tak na przykład naftę otrzymaną z ropy Reagan potraktowano regenerowanym kwasem siarkowym o stężeniu 66° Bé w ilości 2,7 kg na każde 159 l po jej uprzednim osłodzeniu wspomnianym wyżej systemem. W ten sposób jej zawartość siarki obniżyła się do 0,342‰. Po destylacji przeprowadzonej zasadniczo w takich samych warunkach, jak wskazano poprzednio, destylat nafty (stanowiący 90,5% jej ilości pierwotnej, zawierał tylko 0,066% siarki i posiadał trwałą barwę pod każdym względem lepszą aniżeli w wypadku pominięcia traktowania kwasem siarkowym. Nafta po destylacji była tylko nieco cierpka i dla osłodzenia 5,500 baryłek trzeba było użyć jedynie 25 funtów tlenku ołowiu. Pozostałość w kotle zawierała 3,8% siarki.

W pewnych razach pożądanem jest dodanie do oleju siarki w postaci roztworu wodnego siarczku metalu potasowego lub wielosiarczku, a w szczególności siarczku sodowego. Można również użyć do tego celu siarki w olejach węglowodorowych. Jeżeli olej zawiera początkowo pewną ilość siarki elementarnej oraz wodorosiarczek, to wówczas tę siarkę czystą lub związaną ustala się zapomocą merkaptanów, przerabiając ten olej w sposób opisany poprzednio w obecności siarczku ołowiu i wodorotlenku sodowego. Należy jednak przytem baczyć na to, aby ilość dodanej siarki wraz z siarką czystą, będącą już w oleju, nie przewyższała ilości siarki potrzebnej do utworzenia wielosiarczków, gdyż nadmiar siarki nadaje olejowi własności korozyjne.

Jeżeli oleje zawierają mało siarki mer-

kaptanowej to wówczas destylacje można pominąć. Wówczas traktowanie olejów tego rodzaju zgodnie z niniejszym wynalazkiem¹ polega na mieszaniu ich w sposób opisany poprzednio z roztworem wodorotlenku sodowego, siarką i siarczkiem ołowiu. Po ukończeniu reakcji, osad siarczku ołowiu usuwa się. Otrzymany olej zawiera większą ilość siarki, lecz jest słodki i niegryzący. Jeżeli więc, po ukończeniu reakcji, procent zawartości siarki w oleju znajduje się w granicach dozwolonych, to oleju nie trzeba destylować.

W pewnych wypadkach siarczek ołowiu można wytworzyć w samym oleju, oddziaływując wodorosiarczkiem na ołowiak sodowy zawarty w tym oleju lub zapomocą innego sposobu, przyczem ilość użytego ołowiu (w postaci ołowiaku sodowego) jest o wiele mniejszą od ilości potrzebnej do osłodzenia oleju zapomocą sposobów dotychczasowych, czyli, iż do oleju dodaje się ołowiu nie w ilości potrzebnej do przemienienia wszystkich merkaptanów w merkaptidy ołowiu, lecz w ilości wystarczającej tylko do wytworzenia dostatecznej ilości siarczku ołowiu. Ilość siarczku ołowiowego, używanego według wynalazku, może wahać się w szerokich granicach, w każdym razie jednak należy go użyć dość dużo, aby reakcja przebiegała z potrzebną szybkością. Zamiast siarczku ołowiu można użyć siarczki innych metali ciężkich, posiadających te same własności dla danej reakcji a w szczególności siarczek miedziowy lub miedziany.

Przykłady powyższe przytoczone zostały jedynie w celu wyjaśnienia wynalazku, wobec czego można w nich poczynić rozmaite zmiany, nie wykraczając przez to poza obręb istoty wynalazku, określonej w zastrzeżeniach.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e.

1. Sposób traktowania węglowodorów,

zawierających cierpkie związki siarki, znamienny tem, że węglowodory te miesza się z siarką w obecności przygotowanego uprzednio siarczku metalu ciężkiego i zasady.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że oleje te miesza się z siarką w obecności przygotowanego uprzednio siarczku ołowiu i wodorotlenku.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że destyluje się tę mieszaninę w temperaturze niższej od temperatury, w której rzeczzone słodkie związki siarki ulegają rozkładowi, otrzymując destylat wolny zasadniczo od siarki.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że destyluje się tę mieszaninę z siarki w obecności siarczku ołowiu i roztworu wodorotlenku sodowego w temperaturze niższej od temperatury rozkładającej rzeczzone słodkie związki siarki, otrzymując w wyniku destylat wolny zasadniczo od siarki.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że otrzymany destylat wkońcu zlekka się traktuje roztworem leczniczym (słodzącym).

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że te destylaty miesza się z siarką w obecności przygotowanego uprzednio siarczku ołowiu i zasady, wskutek czego cierpkie związki przemieniają się w związki o wyższym punkcie wrzenia, a następnie destyluje się tę mieszaninę w temperaturze nie wyższej od 160° C, otrzymując w wyniku destylat wolny zasadniczo od siarki.

7. Sposób traktowania węglowodorów naftowych według zastrz. 1 — 6, zawierających cierpkie związki siarki w rodzaju merkaptanów, znamienny tem, że te węglowodory miesza się z siarką w obecności siarczku metalu ciężkiego, posiadającego własności katalityczne, oraz zasady, przy czem całkowita ilość ołowiu zawartego w mieszaninie może przemienić jedynie małą część merkaptanów w merkaptidy ołowiu.

8. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że cierpką destylat ropy naftowej, zmieszany z siarką w obecności ołowiu i wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, traktuje się kwasem poczem pozwala się mu odstać, a następnie destyluje się go w temperaturze niższej od temperatury rozkładającej słodkie związki siarki.

9. Sposób według zastrz. 7, znamienny tem, że węglowodory traktuje się stałym siarczkiem sodowym w obecności przygotowanego uprzednio siarczku ołowiu.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tem, że zamiast stałego siarczku sodowego stosuje się roztwór wodny siarczku sodowego.

11. Sposób według zastrz. 7, znamienny tem, że węglowodory miesza się z przygotowanym uprzednio siarczkiem ołowiu, alkalią oraz siarką w ilości równej w przybliżeniu połowie zawartości siarki w merkaptanach, wskutek czego wytwarzają się siarczki.

12. Sposób według zastrz. 11, znamienny tem, że mieszanina wykonywa się drogą wdmuchiwania powietrza.

13. Sposób według zastrz. 11, znamienny tem, że oleje mineralne destyluje się w temperaturze niższej od temperatury rozkładu wielosiarczków, wskutek czego wielosiarczki te gromadzą się w resztkę podestylacyjnej.

14. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że oleje miesza się z siarką w obecności przygotowanego uprzednio siarczku ołowiu, wodorotlenku sodowego raz tlenu.

15. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że do oleju dodaje się przygotowanego uprzednio siarczku metalu, siarki i wodorotlenku sodowego, a następnie miesza się go drogą wdmuchiwania powietrza.

Standard Development
Company.

Zastępca: B. Zdanowicz.
adwokat.