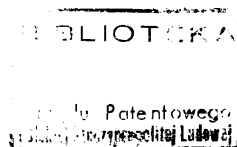


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C 109, 33/04

Nr 3154.

Kl. 23 c 2.

Spadkobiercy William'a Sidney Barnickel'a  
(St. Louis, Missouri, Stany Zjednoczone Ameryki).

### Sposób przeróbki ropy naftowej.

Zgłoszono 14 czerwca 1920 r.

Udzielono 9 października 1925 r.

Pierwszeństwo: 12 maja 1917 r. (Austria).

Wynalazek dotyczy praktycznego i taniego sposobu całkowitego wydzielania nafty z osadów i mętnego oleju, w celu wytworzenia produktu handlowego. Sposób polega na tem, że wspomniane materiały, jak również i inne, naturalne oleje i produkty pozostałościowe o podobnym składzie poddaje się działaniu odczynnika, przy pomocy którego zawarta we wspomnianych materiałach woda staje się miękką wskutek rozkładu, zawartych w niej w stanie rozpuszczonym soli wapiennych i magesowych. Zmiękczenie wody może być całkowite lub częściowe; odczynnik w tym celu używany będzie nazywany odtąd „środkiem do zmiękczenia wody”.

Nafta, wydobywana z ziemi, zawiera najczęściej materje obce, których najwięk-

szą zawartość w naftcie handlowej waha się między  $\frac{1}{2}$  aż do 3%. Jeżeli jednak zawartość materij obcych w naftcie przekroczy tę wyznaczoną granicę, wtedy, aby otrzymać produkt handlowy, należy taką naftę pozostawić w spokoju przez czas dłuższy, aż obce ciała osiadą, albo też tak ją przerobić, aby zawartość obcych materij zniżyła się do maksymalnie dopuszczalnej zawartości procentowej, wyznaczonej każdorazowo dla pola naftowego lub też osiągała jeszcze niższą wartość.

W celu osadzania ciał obcych zbiera się ropę zwyczajnie w wielkich cysternach ziemnych lub stalowych, a po dłuższem staniu osadza się na dnie cysterny po odciągnięciu oczyszczonej nafty gęsty, ciągły, brunatny osad, który jak wykazały badania

mikroskopowe jest emulsją, złożoną ze stosunkowo wielkiej ilości nafty, z substancji organicznych, z soli, rozpuszczalnych w wodzie i z brudu.

Na polach naftowych i w zakładach cysternowych uzbierały się olbrzymie ilości tego osadu, a ponieważ jest on niezdatny do użytku i nie można go z powodu jego szkodliwości odprowadzać do wody płynącej, więc stanowi on nie tylko niedogodność, lecz i niebezpieczeństwo dla okolicy, zaś przechowywanie go powoduje wielkie koszty.

Zdarza się także często, że wypływający z otworu wiertniczego olej tak jest zmieszany z materiałami, tworzącymi osad, że nie jest zdatny do użytku; na polach naftowych nazywa się tego rodzaju olej „mętym” i odznacza się on naturalnie wszystkimi niepożądanymi właściwościami osadu.

Znaleziono, że nazwana „solanką” zawartość wody w „osadzie” jako też „oleju mętym” jest bardzo znaczna i zawiera stosunkowo duże ilości chlorków wapniowych i magnezowych, nieraz także dwuwęglany ziem alkalicznych, które, działając wspólnie z substancjami organicznymi, tworzą widocznie trwałość „osadów” i „olejów mętnych”. Solanka i olej mieszają się silnie z substancjami organicznymi albo przez wypompowanie ropy z warstw olejowych ziemi, lub przez zmieszanie się z gazem towarzyszącym naftcie.

Jak wiadomo, uzyskiwano już część nafty z oleju mętnego lub z osadów przez to, że pompowano je przez gorącą wodę lub przez kocioł, pod którym palił się ogień, albo też ogrzewano je w cysternach, ogrzewanych węzownicami parowymi; urządzenia te nie odpowiadały wymaganiom o tyle, że nie pozwalały na odzyskanie wszystkiej nafty, a w niektórych miejscach ani nie uzyskiwano nawet niewielkiej części. Wiadomo również, że kwas siarkowy powoduje niekiedy oddzielenie się nafty

od innych ciał, jednak zastosowanie kwasu siarkowego do wytwarzania osadów i oleju mętnego nie jest praktyczne, gdyż kwas łączy się z naftą, tworząc oleje sulfonowe, działające szkodliwie na żelazo wozów cysternowych i przewodów rurowych, wskutek czego w ten sposób przerabiane oleje zostają odrzucane przez towarzystwa i rafinerje. Wiadomo wreszcie, że rozpuszczalne sole oddzielają małe ilości wody z oleju, zwiększając jej ciężar właściwy i że rozpuszczalne siarczany w małych ilościach służą do wydzielenia nafty z mętnego oleju i z osadów, jako też, że do rafinowania nafty zastosowano sodę żrącą, celem wydzielenia materii smołowych. Żaden z tych sposobów nie okazał się jednak zadowalniającym przy obrabianiu oleju mętnego i osadów.

Sposób stanowiący przedmiot wynalazku polega, jak już wspomniano, na tem, że osady, olej mętny i inne naturalne oleje lub pozostałości o podobnych właściwościach poddaje się działaniu środka, usuwającego częściowo lub całkowicie twardość wody, zawartej w osadach lub oleju mętym, przez rozkład rozpuszczonych w tej wodzie soli wapniowych i magnezowych, przez co zmienia się skład chemiczno-mineralnych soli. Obecne organiczne substancje zostają izolowane, a olejowi umożliwia się oddzielenie się od obcych ciał w sposób naturalny t. j. wskutek jego mniejszego ciężaru właściwego. Do mieszaniny, która się ma przerabiać, najpraktyczniej jest wprowadzać środek zmiękczający wodę w postaci roztworu i pod ciśnieniem, aby mu umożliwić dokładne rozdzielenie się w mieszaninie tak, żeby każda jej cząstka mogła się z nim zetknąć, przez co następuje rozkład emulsji. Poleca się także, czy to mieszaninę czy też środek do zmiękczenia przed, podczas i po mieszanii ogrzać. Jako środka do zmiękczenia można użyć każdą substancję, lub mieszaninę takich substancji,

które strącają alkalia ziemne, zawarte w emulsji, np. zdadne są do tego same węglany rozpuszczalne lub też mieszanina rozpuszczalnych węglanów, krzemianów i siarczanów, o dostatecznych własnościach alkalicznych, wywołanych przez dodatek rozpuszczalnego wodzianu; albo też same rozpuszczalne mydła lub w mieszaninie z węglanami i krzemianami; lub sam kwas olejowy (jeżeli solanka zawiera w roztworze węglany ziem alkalicznych), lub kwasu olejowego, żywicy i tych tłuszczów, z których się wyrabia mydło, a które się wtedy dodaje, jeżeli solanka osadów lub oleju mętnego zawiera alkaliczne węglany w roztworze; lub też przez dodatek rozpuszczalnego wodzianu, który się stał alkalicznym przez użycie węglanów, zależnie od jakości preparowanego osadu lub oleju mętnego, w każdym specjalnym wypadku. Olej, materje organiczne i solanki osadów i oleju mętnego są zależnie od miejscowości różne pod względem składu chemicznego i dlatego zaleca się zastosowanie niekiedy węglanu sodowego do preparowania bardzo starych, wiele lat przechowywanych osadów, dla większej taniaści i łatwiejszej obróbki, podczas gdy innym razem zaleca się użycie mydła sporządzonego z kwasu olejowego i sody żrącej, do preparowania oleju mętnego najświeższego wytworu. W niektórych razach zaleca się zastosować mieszaninę siarczanu, węglanu i krzemianu sodowego lub też siarczan sodowy, zalkalizowany dostatecznie sodą żrącą, aby strącić węglany alkalicznych ziem. Przy dawniejszych sposobach oddzielania wody od olejów przez zastosowanie rozpuszczalnych soli używano stosunkowo wielkich ilości tychże, aby zwiększyć ciężar właściwy wody do tego stopnia, aż się oddzieli od oleju; według zgłoszonego sposobu zaś, potrzeba użyć tylko stosunkowo małej ilości czynnika zmniejszającego, najczęściej wystarczy użyć  $\frac{1}{10}\%$  tegoż ze względu na ciężar osa-

dów lub oleju mętnego, które mają być spreparowane; następnie traktuje się czynnik zmniejszający najczęściej w dostatecznej wielkiej ilości wody tak, że ciężar właściwy roztworu chemicznego będzie znacznie mniejszy, niż ciężar właściwy solanki, zawartej w preparowanych osadach lub mętym oleju. Jak widać z tego, sposób niniejszy różni się od znanych dotychczas głównie tem, że polega na działaniu chemicznym, wywieranem przez środek, zmniejszający wodę, na sole alkalicznych ziem, rozpuszczone w solance, a które to chemiczne działanie skutecznia uwolnienie się oleju ze stanu emulsji. Podczas gdy przy sposobie zgłoszonym jest dopuszczalnym i celowym zastosowanie sody żrącej w mieszaninach z innymi wspomnianymi środkami do zmniejszania wody, to na podstawie doświadczenia nie jest możebna przeróbka oleju mętnego i osadów zapomocą samej tylko sody żrącej, jak to jest już znanem z metod stosowanych przy rafinowaniu nafty.

Rysunek przedstawia schematycznie aparat do wykonania niniejszego sposobu. W celu zastosowania tego sposobu miesza się preparowane osady lub olej mętny z dostateczną ilością węglanu sodowego lub z innym środkiem, zmniejszającym wodę, rozpuszczonym najpraktyczniej w wodzie, następnie ogrzewa się tę mieszaninę do  $40^{\circ}$  —  $95^{\circ}$  C, aż preparowana masa stanie się całkiem ciemną. W zwykłych warunkach wystarczają 1—4 części objętości węglanu sodowego na 1000 części objętości starego osadu i  $\frac{1}{2}$  — 1 część objętości kwasu olejowego, mydła lub innego środka, zmniejszającego wodę, na 1000 części objętości osadów lub oleju mętnego najświeższej produkcji. Przy odstaniu wznosi się nafta, wynosząca zwyczajnie 30 — 60% całej masy, do góry, zaś solanka i brud, o ile się taki znajduje, osadzają się na dnie cysterny, a organiczne substancje tworzą

cienną warstwę między solanką a naftą. Następnie odciąga się brud, solankę i materje organiczne, a pozostaje nafta, jako produkt handlowy, tak że można jej używać, jako paliwa lub też do celów rafinacyjnych. Chociaż pożądanem jest wprowadzanie środka zmiękczającego wodę, do preparowanej mieszaniny w stanie płynnym i pod ciśnieniem, można jednak węglan sodowy lub jakikolwiek inny środek, zmiękczający wodę, także albo na sucho lub w roztworze z wodą pozostawić w zetknięciu z osadami lub olejem mętnym i środek ten ogrzać lub nie, poczem powoli nastąpi oddzielenie się nafty.

Przy zastosowaniu tego sposobu można użyć każdego odpowiedniego aparatu, jednak przedstawiony tutaj aparat pozwala na szybkie i tanie przeprowadzenie tej metody i równocześnie na dokładną kontrolę tejże.

A oznacza cysternę lub zbiornik na osady lub olej mętny stanowiące mieszaninę, mającą być przerobioną. Mieszaninę tę w cysternie A ogrzewa się zapomocą jednej lub kilku węzownic parowych B do żądanej temperatury i wtryskuje roztwór węglanu sodowego lub innego środka, zmiękczającego wodę, zapomocą dziurkowanej rury C do zbiornika A; ten roztwór węglanu sodowego ssie pompa D ze zbiornika J i wtłacza rurą E do dziurkowanej rury C, rura E opatrzona jest zaworem regulującym 4. Roztwór chemiczny osadza się na dnie zbiornika A, zabiera przytem solankę z sobą, która się wydzieliła z części osadu lub oleju mętnego, które się zetknęły z roztworem chemicznym. Skoro doprowadzony ze zbiornika J roztwór chemiczny został zużyty, zamyka się kurek 1 w tej rurze, która prowadzi ze zbiornika J do ssącej części pompy, a otwiera kurek 2 w rurze F, prowadzącej z cysterny A do ssącej strony pompy, aby roztwór chemiczny, który się osadził na dnie cysterny A, odciągnąć i przez rurę E doprowadzić do

rury dziurkowanej C. To mieszanie prowadzi się dalej przez kilka godzin, zmuszając ogrzany roztwór chemiczny do krążenia z dna zbiornika A przez pompę i rurę E napowrót do dziurkowanej rury C. Ponieważ roztwór chemiczny znajduje się pod znacznem ciśnieniem, wypływa więc małemi promieniami z otworów rury C do mieszaniny w zbiorniku A, a przez to zmusza ją do zetknięcia się z każdą cząstką roztworu. Skoro ten proces dostatecznie długo trwał, celem rozłożenia emulsji, co poznaje się po tem, że masa staje się u wierzchu czarną lub ciemnozieloną, jako też przechodzi powoli ze swego gęstego, ciągłego stanu w stan wodnisty, wtedy zamyka się dopływ pary do węzownicy B i odstawia pompę D. Następnie zostawia się masę w cysternie A w ciągu 12—24 godzin w spoczynku, po upływie którego czasu nafta x wypłynie nawierzchni, solanka i brud z osadzą się na dnie, a organiczne materje y będą tworzyły cenną warstwę między naftą a brudem i solanką, jak to zaznaczone na rysunku.

Zamiast doprowadzić ciepło zapomocą umieszczonej we wnętrzu cysterny A węzownicy parowej, można to także w ten sposób skutecznie, że się świeżą parę wdmuchuje wprost w mieszaninę w cysternie A przy pomocy rury dziurkowanej C, do którego to celu posiada aparat rurę dla dopływu pary G, połączoną z rurą E i opatrzoną zaworem regulującym 3.

Chociaż opisany powyżej aparat nadaje się najlepiej do wykonania sposobu niniejszego, można jednak zastosować także każdą inną metodę mieszania, o ile ta ma ten sam cel, t. j. rozdzielenie dokładnie węglanu sodowego lub innego podatnego środka, zmiękczającego wodę, w mieszaninie i przez nią, a to w ten sposób, że środek ten zetknie się ze wszystkimi cząstkami tej mieszaniny. Istotną cechą jest to, że węglan sodowy lub inny odpowiedni śro-

dek, zmniejszający wodę, w stanie stałym lub rozpuszczonym w stosunkowo małej ilości styka się z każdą cząstką przerabianego osadu lub oleju mętnego.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wydzielania nafty z naturalnych emulsyj, jak osady, oleje mętne i inne oleje, zawierające naftę, materje organiczne, wodę i sole, znamienne tem, że te emulsje miesza się dokładnie z małą ilością w stosunku do ilości tychże rozpuszczonego środka, zmniejszającego wodę, a strącającego rozpuszczone w wodzie emulsji sole wapniowe i magnezowe, poczem następuje wypłynięcie nafty na powierzchnię, a osadzanie się innych części składowych na dnie zbiornika.

2. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że się miesza z temi emulsjami dokładnie rozpuszczony węglan, siarczan, krzemian, rozpuszczalne mydło, kwas olejowy, żywicę lub tłuszcz, z którego można sporządzać mydło, pojedynczo lub zmieszane z sobą, w każdym razie jednak dodając rozpuszczalnego wodzianu, i ogrzewa, przyczem można odciągnąć naftę z powierzchni.

3. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1, względnie 2, znamienne tem, że się używa, osadzającego się na dnie preparowanej masy, rozczyntu kilka razy i tak długo do

mieszania z masą, aż zawarta w niej nafta będzie się wydzielać i wznosić do góry.

4. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1—3, znamienne tem, że masę emulsji, mającą być przerobioną, jako olej mętny, osady i t. d., poddaje się działaniu chemicznego czynnika, wywołującego strącanie soli ziem alkalicznych w stanie stałym lub w roztworze z wodą stosując wysoką temperaturę lub też nie stosując jej.

5. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1—4, znamienne tem, że chemiczny czynnik strącający wprowadza się pod ciśnieniem, najpraktyczniej w postaci drobnych strumieni do masy która ma być przerobioną, następnie tenże chemiczny czynnik po jego osadzeniu się na dnie zbiornika, w którym się odbywa preparowanie, odciąga się, wprowadza znowu kilka razy do masy, aż po dłuższem pozostawieniu masy w spoczynku wypłynie nafta na jej powierzchnię.

6. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1—5, znamienne tem, że wprowadzanie i dokładne mieszanie środka, zmniejszającego wodę, a strącającego zawarte w emulsji sole ziem alkalicznych, uskutecznia się do masy emulsji, względnie z masą emulsji, podczas czego masę tę ogrzewa się i silnie skłóca.

Spadkobiercy William'a  
Sidney Barnickel'a.

Zastępca: A. Bolland,  
rzecznik patentowy.

