

URZĄD PATENTOWY



C 10g 29/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18421.

Kl. 23 b, 1/05.

Naamlooze Vennootschap De Bataafsche Petroleum Mij
(Haga, Niderlandy).

Sposób oczyszczania, zwłaszcza odsiarkowywania, surowców zawierających węglowodory.

Zgłoszono 10 kwietnia 1930 r.

Udzielono 16 maja 1933 r.

Pierwszeństwo: 21 listopada 1929 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu oczyszczania, zwłaszcza odsiarkowywania materiałów zawierających węglowodory, jak ropy naftowej, produktów z ropy naftowej, pozostałości po destylacji ropy naftowej, asfaltów i ciał podobnych, i polega na tem, że podlegający oczyszczeniu materiał ogrzewa się w obecności katalizatora i wodoru pod ciśnieniem, przyczem warunki reakcji (temperaturę, ciśnienie i czas reakcji) dobiera się tak, aby uniknąć możliwie rozszczepiania cząsteczek i tworzenia się gazowych i niżej wrzących produktów reakcji.

Szczególna zaleta nowego sposobu polega na tem, że znaczną ilość materiałów wymienionych, które wskutek wysokiej za-

wartości związków siarkowych nie nadawały się do celów przemysłowych, można przeprowadzić w cenne produkty, zawierające nieznaczne ilości siarki lub wolne od siarki. Np. z benzyny małowartościowej, z powodu znacznej w niej zawartości siarki, można według wynalazku otrzymać benzynę o wysokiej wartości, gdyż wskutek traktowania jej w myśl wynalazku usuwa się z niej całkowicie lub częściowo związki siarkowe, które, jak wiadomo, stanowią niepożądane składniki płynnego paliwa przeznaczonego do silników spalinyowych. W porównaniu ze znanymi sposobami odsiarkowywania tego rodzaju paliwa, sposób według wynalazku jest bardziej ekonomiczny, gdyż związki siarkowe nie u-

suwa się jako takie, lecz jako siarkowódór, a organiczne reszty, z którymi siarka była związana, pozostają w postaci węglowodorów jako użyteczne składniki w paliwie. Sposób według wynalazku umożliwia ponadto otrzymywanie bezbarwnych lub lekko zabarwionych produktów z materiałów silnie zabarwionych, jak to będzie opisane poniżej. Nowy sposób można więc uważać jako sposób rafinowania, który w porównaniu ze znanymi sposobami rafinowania posiada szereg zalet.

Wiadomo, że w celu przeprowadzenia znacznej ilości zawierających węglowodory materiałów, jak węgiel, smołę, pozostałości naftowe i ciała podobne, w płynne lub niżej wrzące produkty, należy ciała te ogrzać pod wysokim ciśnieniem w obecności wodoru i ciał działających katalitycznie. W odróżnieniu od tego t. zw. destrukcyjnego uwodorniania, w sposobie według wynalazku materiały wyjściowe, które poddaje się oczyszczeniu, traktuje się w takich warunkach, że następuje tylko w bardzo nieznacznym stopniu rozszczepianie cząsteczek i tworzenie się gazowych, względnie niżej wrzących produktów.

Jako katalizatory w nowym sposobie można stosować związki molibdenowe, najkorzystniej w postaci miało rozdrobnionej lub koloidalnej, które adsorbuje się lub pochłania zapomocą nośnika o znacznej powierzchni, jak węgiel odbarwiający, np. węgiel aktywny. Tego rodzaju koloidalny katalizator molibdenowy, nadający się bardzo do celów wynalazku, można otrzymać w sposób następujący:

15 g molibdenianu amonowego rozpuszcza się w 400 cm³ wody, poczem do roztworu dodaje się 100 cm³ 3 do 4 normalnego kwasu siarkowego. Roztwór ogrzewa się prawie do wrzenia, poczem redukuje siarkowodorem, wskutek czego tworzy się niebieski roztwór koloidalny. Do roztworu tego dodaje się 40 g węgla aktywnego, który wchłania całą ilość koloidalnie rozdrobnio-

nej substancji, odbarwiając roztwór. Węgiel, zawierający związek molibdenowy, oddziela się odsączając go od cieczy, przemycia małą ilością wody i suszy początkowo w zwykłej temperaturze, a następnie w temperaturze około 50° do 60°C. Zamiast węgla aktywnego można w taki sam sposób stosować węgiel brunatny.

Otrzymana w sposób opisany masa katalityczna wykazuje pewne zalety, zwłaszcza przy traktowaniu organicznych związków siarkowych i ciał podobnych.

Przedewszystkiem katalizatory, zawierające molibden według wynalazku niniejszego, posiadają ciężar właściwy znacznie mniejszy, niż katalizatory składające się tylko z samych związków molibdenowych. Wskutek tego katalizator można łatwo zawiesić w płynnym materiale wyjściowym, przyczem nie osadza się on podczas traktowania tego materiału wodorem pod ciśnieniem. Dalsza zaleta opisanej masy katalitycznej polega na tem, że związki siarkowe i podobne są pochłaniane przez węgiel lub sproszkowany węgiel brunatny, zawierający już molibden lub inny związek katalityczny w postaci miałkorozdrobnionej, wskutek czego wytwarzają się korzystne warunki dla dokładnego zetknięcia się składników reakcji z katalizatorem. Ponadto masa katalityczna po użyciu jej w procesie katalitycznym posiada postać proszku. Można ją więc łatwo oddzielić i ponownie zastosować bez konieczności stosowania złożonych sposobów jej odzyskiwania. Okoliczność ta posiada wielką doniosłość, odzyskiwanie bowiem katalizatora w sposobach podobnych następuje z trudnością. Katalizator, zmieszany dokładnie z najrozmaitszymi ciałami, po oddzieleniu produktów reakcji tworzy zwykle zlepiającą się masę, której nie można bezpośrednio ponownie użyć jako katalizatora.

W sposobie według wynalazku wystarcza częstokroć ogrzanie podlegającego obróbce materiału wyjściowego pod ciśnie-

niem początkowym wodoru np. 100 kg/cm², dopóki masa nie osiągnie temperatury 400 do 450°C, poczem ogrzewanie przerywa się i odciąga część produktów reakcji w postaci gazu lub pary. Odciąganie odbywa się w temperaturze jeszcze wysokiej w celu oddzielenia produktów wysokowrzących od niżej wrzących. Skoro w produktach reakcji znajduje się woda, natenczas usuwa się ją jednocześnie przy oddzielaniu niskowrzących produktów reakcji, dzięki czemu zapobiega się tworzeniu później niepożądanych wodnych emulsyj. W pewnych przypadkach korzystnie jest czas ogrzewania przedłużyć, utrzymując np. ogrzaną do 400°C masę reakcyjną w temperaturze 400°C w ciągu ¼ godziny, a następnie dopiero przerwać ogrzewanie i usunąć w sposób wspomniany powyżej część produktów reakcji, znajdujących się w postaci gazu lub pary.

Przykład I. Ciemno brunatny olej gazowy, zawierający 4½% składników wrzących poniżej 220°C, 32,7% — wrzących między 220 i 300° oraz 2,9% siarki w postaci związanej, ogrzewa się z wodorem pod ciśnieniem początkowym 90 kg/cm² w obecności katalizatora, zawierającego tlenek molibdenu na węglu aktywnym. W ciągu 30 minut temperaturę oleju podnosi się od temperatury pokojowej do temperatury około 300°C. Temperaturę tę utrzymuje się w ciągu około 15 minut, poczem ogrzewanie przerywa się i odciąga, nie obniżając temperatury, znajdujące się w postaci gazu lub pary produkty reakcji. Otrzymuje się w ten sposób obok 0,4% gazowych węglowodorów, 1,1% siarkowodoru i 2,1% bezbarwnego destylatu.

Pozostałość w naczyniu reakcyjnym składa się z 96,4% oczyszczonego oleju gazowego, zabarwionego na kolor słabo żółty o niebieskiej fluorescencji, zawierającego jeszcze tylko 1,04% siarki. Z materiału wyjściowego usunięto więc około 65% obecnej w nim siarki. Z własności i ilości

produktów reakcji wynika, że rozszczepianie prawie nie miało miejsca.

Przykład II. Taki sam, jak w przykładzie I, olej gazowy ogrzewa się w obecności takiego samego katalizatora z wodorem pod ciśnieniem początkowym 18 kg/cm². W ciągu 25 minut temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 400°C i utrzymuje ją przez 15 minut, poczem ogrzewanie przerywa się. Gdy temperatura spadnie do około 300°C, usuwa się produkty reakcji, będące w temperaturze tej w stanie gazowym lub pary i skraplając otrzymuje się z nich około 28,2% słabo żółtego oleju o zawartości około 0,54% siarki.

Tworzy się ponadto jeszcze 0,9% siarkowodoru i 1,9% gazowych węglowodorów. W naczyniu reakcyjnym pozostaje olej, zabarwiony na kolor słabo żółty i zawierający 0,98% siarki. Otrzymany ze skroplenia słabo żółty destylat miesza się z tą słabo żółtą pozostałością. Mieszanina stanowi oczyszczony olej gazowy.

Przykład III. Olej smarny o zawartości 1,92% siarki, zabarwiony na kolor jasno brunatny i posiadający zieloną fluorescencję, ogrzewa się z wodorem pod ciśnieniem początkowym 90 kg/cm², w obecności 2% takiego samego, jak w przykładzie I, katalizatora w ciągu około 30 minut od temperatury pokojowej do 390°C. Ogrzewanie kontynuuje się w ciągu około 15 minut, przyczem temperatura jeszcze podnosi się z 390°C do około 400°C. Wtedy przerywa się ogrzewanie i, gdy temperatura spadnie do 300°C, usuwa się wszystkie produkty reakcji, będące w tej temperaturze w stanie gazowym lub pary; po oziębieniu otrzymuje się z nich 2% destylatu i 2,9% gazowych węglowodorów. W naczyniu reakcyjnym pozostaje 94,5% wagowych oczyszczonego oleju smarnego, posiadającego kolor ciemno żółty i zawierającego tylko 0,76% siarki.

Przykład IV. 250 g czarnego asfaltu, do którego dodano 5% miazgę rozdrobnio-

nego tlenku molibdenowego MoO_3 , ogrzewa się w obrotowym autoklawie w obecności wodoru pod ciśnieniem początkowym 105 kg/cm^2 . W ciągu 30 minut temperaturę masy reakcyjnej podnosi się do 410°C . Temperaturę tę utrzymuje się w ciągu 50 minut, poczem ogrzewanie przerywa się i daje się masie ochłodzić do temperatury 250°C . Produkty, będące w tej temperaturze w stanie gazu i pary, usuwa się; składają się one przeważnie z wodoru, wody i nieznacznej ilości oleju. W autoklawie pozostaje produkt asfaltowy, który rozpuszcza się w dwusiarczku węgla. Po oddestylowaniu dwusiarczku węgla otrzymuje się $237,3\text{ g}$ zawierającego muł asfaltu, do którego w celu rozpuszczenia go i wydzielienia z niego mułu w postaci gruboziarnistej dodaje się benzyny. Muł oddziela się od roztworu asfaltu, z którego następnie benzynę usuwa zapomocą destylacji. Otrzymany, jako pozostałość po destylacji, asfalt oczyszczony posiada znacznie jaśniejszą barwę od asfaltu pierwotnego i wskutek tego nadaje się do rozmaitych celów, do których nie można zastosować zwykłego ciemnego asfaltu. Wydajność wynosi 94% w stosunku do wyjściowego materiału asfaltowego.

Przykład V. 100 g brunatnego oleju wrzecionowego, wrzącego powyżej 300°C i zawierającego $2,44\%$ siarki, ogrzewa się z wodorem pod ciśnieniem początkowym 90 kg/cm^2 i w obecności 10 g katalizatora, który składa się z $2,6\text{ g}$ tlenku molibdenowego i jest rozdzielony w postaci koloidalnej na węglu adsorbcyjnym. W ciągu około 30 minut temperaturę podnosi się stopniowo do 400°C , utrzymuje ją w ciągu około 15 minut, poczem masie reakcyjnej daje się ochłodzić. W temperaturze około 300°C odciąga się produkty, będące w tej temperaturze w stanie gazu i pary. Skraplając, otrzymuje się z nich $7,8\%$ jasno żółtego

destylatu. W autoklawie pozostaje $89,2\%$ jasno żółtego oleju. Mieszanina jasno żółtego destylatu z jasno żółtym olejem z autoklawu tworzy oczyszczony olej wrzecionowy, zawierający tylko $0,2\%$ siarki. Podczas reakcji wytwarza się tylko $2,4\%$ gazowych węglowodorów.

W powyżej opisany sposób można również przerabiać mieszaniny związków organicznych zawierających tlen, np. fenoli, krezoli i ciał podobnych, z organicznymi związkami siarkowymi lub ciałami zawierającymi organiczne związki siarkowe. Związki tlenowe przechodzą przytem w związki wolne od tlenu, bez znacniejszego rozkładu cząsteczki, ze związków siarkowych zaś usuwa się obecną w nich siarkę.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób oczyszczania, zwłaszcza odsiarkowywania, materiałów zawierających węglowodory, jak ropa naftowa, produkty z ropy naftowej, pozostałości po destylacji ropy naftowej, asfalty i ciała podobne, znamieny tem, że materiał wyjściowy obrabia się w obecności katalizatora, składającego się ze związku molibdenowego (zwłaszcza tlenku), który w rozdrobnieniu koloidalnem został uprzednio pochłonięty najkorzystniej przez nośnik o znacznej powierzchni, jak węgiel adsorbcyjny lub węgiel miałko rozdrobniony, wodorem w temperaturze podwyższonej i pod ciśnieniem podwyższonem przez czas tak krótki, aby rozszczepianie cząsteczek z powstawaniem gazowych lub niżej wrzących produktów reakcji było możliwie nieznaczne.

N a a m l o o z e V e n n o o t s c h a p
D e B a t a a f s c h e P e t r o l e u m M i j .

Zastępca: M. Skrzyżkowski,
rzecznik patentowy.