

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94069

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.02.74 (P. 169119)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP C10g 31/14

Int. Cl.² C10G 31/14

Twórcy wynalazku: Włodzimierz Kisielow, Mieczysław Boduszyński

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Zakład Petro- i Karbochemii, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania oleju niskokrzepnącego, zwłaszcza transformatorowego z parafinowych rop naftowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania oleju niskokrzepnącego, zwłaszcza transformatorowego z rop naftowych zawierających wysoki procent związków parafinowych, siarki i żywic.

Znany sposób otrzymywania niskokrzepnącego oleju polega na tym, że destylat z ropy parafinowej poddaje się kolejno operacjom takim jak, wstępna rafinacja acetonem, odparafinowanie za pomocą mocznika, rafinacja wykończająca kwasem siarkowym i ziemią odbarwiającą.

Rafinacja wstępna stanowi proces selektywnego usuwania składników pogarszających jakość oleju i wpływających hamująco na kolejny proces odparafinowania. Odparafinowanie mocznikiem polega na utworzeniu produktów addycji mocznika z węglowodorami parafinowymi i usunięcie w ten sposób z oleju niepożądanych składników powodujących łatwość krzepnięcia oleju. Proces ten jest znany i opisany w polskim opisie patentowym nr 57 928. Rafinacja końcowa tzw. wykończająca jest konieczna w celu zapewnienia odpowiedniej jakości oleju określonej wymaganiami normy.

Dotychczas znany sposób otrzymywania oleju niskokrzepnącego jest technologicznie przestarzałe, gdyż przebiega w warunkach szkodliwych dla otoczenia i środowiska bowiem wymaga stosowania kwasu siarkowego. Ponadto proces ten stwarza zagrożenie podczas selektywnej rafinacji wstępnej.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego spo-

2

sobu otrzymywania oleju niskokrzepnącego, który eliminowałby konieczność stosowania kwasu siarkowego. Stwierdzono, że w procesie otrzymywania oleju niskokrzepnącego z parafinowych rop naftowych można wyeliminować stosowanie kwasu siarkowego, jeżeli rafinację wstępną lub wykończającą przeprowadzi się na drodze katalitycznej hydrrafinacji. Sposobem według wynalazku, destylat olejowy z ropy naftowej o zakresie temperatury wrzenia 300—390°C, poddaje się rafinacji wstępnej za pomocą selektywnego rozpuszczalnika i odparafinowuje się mocznikiem. Następnie poddaje się katalitycznej hydrrafinacji wykończającej w temperaturze 300—360°C, korzystnie w temperaturze 300—340°C, pod ciśnieniem 40—70 kG/cm², korzystnie 40—50 kG/cm² i przy obciążeniu katalizatora 0,5—0,9 obj./obj./godz. korzystnie 0,6—0,9 obj./obj./godz. przy czym ewentualnie kontaktuje się z ziemią odbarwiającą.

W przypadku stosowania katalitycznej hydrrafinacji w etapie rafinacji wykończającej, olej z ropy naftowej w etapie wstępnej rafinacji poddaje się katalitycznej hydrrafinacji w temperaturze 300—360°C, korzystnie 340—360°C, pod ciśnieniem 40—70 kG/cm² korzystnie 50—70 kG/cm² i przy obciążeniu katalizatora 0,5—0,9 obj./obj./godz. korzystnie 0,6—0,9 obj./obj./godz. Następnie oddestylowuje się z hydrrafinatu frakcję o zakresie temperatur wrzenia 300—390°C podaje się odparafinowaniu moczni-

kiem, a w etapie rafinacji wykańczającej kontaktuje się z ziemią odbarwiającą.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się oleje niskokrzepnące o temperaturze krzepnięcia wynoszącej poniżej -35°C jak również o wysokiej odporności na utlenienie. Efekt ten jest całkowicie nieoczekiwany ponieważ w przypadku rafinacji olejów smarowych na drodze hydrrafinacji (patrz opis patentowy Nr 80 100) proces ten powoduje wzrost temperatury krzepnięcia oleju smarowego jak też pogorszenie jego odporności na utlenienie.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że otrzymuje się rafinowany olej transformatorowy z wyeliminowaniem kwasu siarkowego, a więc w warunkach gwarantujących bezpieczeństwo i higienę pracy. Jednocześnie sposób według wynalazku umożliwia uproszczenie procesu rafinacji, gdyż dopuszcza również wyeliminowanie z niego obróbki oleju za pomocą ziemi odbarwiającej. Sposobem według wynalazku otrzymuje się olej transformatorowy o wysokich parametrach technicznych, odpowiadających obowiązującym normom (PN-65/C-96058).

Niżej podane przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Olej z ropy parafinowej o niżej podanym składzie frakcyjnym:

do 300°C destyluje	6,0% wag.
od 300 do 360°C destyluje	25,0% wag.
od 360 do 410°C destyluje	42,0% wag.
powyżej 410°C pozostałość	27,0% wag.

poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w celu uzyskania frakcji destylacyjnej o zakresie temperatur wrzenia $300-390^{\circ}\text{C}$. Uzyskany destylat o lepkości kinematycznej w temperaturze 20°C 25 cSt i temperaturze krzepnięcia $+1^{\circ}\text{C}$ poddaje się selektywnej rafinacji acetonem w ogólnie znany sposób polegający na ekstrakcji niepożądanych składników oleju acetonem. Rafinację prowadzi się w niżej podanych warunkach:

temperatura rafinacji	25— 30°C maks. 35°C
stosunek surowca (oleju)	
do acetonu	1:2 maks. 1:2,5
zawodnienie acetonu	6—8% maks. 8%
wydajność rafinatu	85%
ekstraktu	15%

Otrzymany rafinat po odpędzeniu rozpuszczalnika — acetonu miesza się z mocznikiem w stosunku 2:1 i podgrzewa do temperatury 40°C , a po uzyskaniu jednolitej masy wprowadza się metanol w ilości 2% wagowych w stosunku do użytego mocznika. W ciągu 20 minut całość utrzymuje się w temperaturze 40°C , po czym chłodzi się do temperatury 20°C i dodaje się metanol w ilości 6% wagowych w stosunku do użytego mocznika i miesza się jeszcze w ciągu 0,5 godziny. Po dodaniu pierwszej porcji metanolu, kiedy następuje zagęszczenie masy zaczyna się dozowanie benzyny w granicach temperatur wrzenia $90-120^{\circ}\text{C}$ w łącznej ilości 50% objętościowych użytego oleju. Benzynę dozuje się z taką szybkością, aby utrzymać płynną konsystencję mieszaniny. Otrzymany krystaliczny produkt oddziela się, a przesącz po oddestylowaniu benzyny

o temperaturze krzepnięcia poniżej -40°C , poddaje się hydrrafinacji wykańczającej.

Hydrrafinację prowadzi się w obecności katalizatora kobaltowo-molibdenowego na podłożu tlenku glinu stosuje się następujące warunki hydrrafinacji:

temperatura	340°C
ciśnienie	50 kG/cm ²
obciążenie katalizatora	0,6 obj./obj./godz.
ilość wodoru	400 obj./obj. surowca

Otrzymuje się olej rafinowany z wydajnością około 37% licząc na surowiec wyjściowy (olej z ropy parafinowej) odpowiadający wymaganiom normy dla świeżego oleju transformatorowego wg PN-65/C-96058.

Przykład II. W analogiczny sposób jak opisano w przykładzie I otrzymuje się na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, selektywnej rafinacji acetonem i odparafinowaniem za pomocą mocznika olej odparafinowany, który poddaje się hydrrafinacji wykańczającej w obecności katalizatora kobaltowo-molibdenowego na podłożu tlenku glinu w niżej podanych warunkach:

temperatura	300°C
ciśnienie	40 kG/cm ²
obciążenie katalizatora	0,9 obj./obj./godz.
ilość wodoru	400 obj./obj. surowca

Otrzymuje się olej rafinowany, który poddaje się jeszcze kontaktowaniu ziemią odbarwiającą w następujących warunkach:

ilość ziemi odbarwiającej	3% wag. licząc na olej
czas kontaktowania	90 min.
temperatura kontaktowania przy intensywnym mieszaniu sprężonym powietrzem	75°C

Otrzymuje się olej gotowy z wydajnością około 35% licząc na surowiec wyjściowy (olej z ropy parafinowej) odpowiadający wymaganiom normy dla świeżego oleju transformatorowego wg PN-65/C-96058.

Przykład III. Olej z ropy parafinowej o składzie frakcyjnym podanym w przykładzie I poddaje się wstępnej hydrrafinacji w obecności katalizatora kobaltowo-molibdenowego na podłożu tlenku glinu w następujących warunkach:

temperatura	340°C
ciśnienie	50 kG/cm ²
obciążenie katalizatora	0,6 obj./obj./godz.
ilość wodoru	400 obj./obj. surowca

Otrzymuje się hydrrafinat, który poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem w celu wyjęcia frakcji destylacyjnej o zakresie temperatur wrzenia $300-390^{\circ}\text{C}$.

Frakcję destylacyjną $300-390^{\circ}\text{C}$ poddaje się odparafinowaniu za pomocą mocznika w sposób podany w przykładzie I i uzyskuje się olej odparafinowany o temperaturze krzepnięcia -40°C .

Olej odparafinowany kontaktuje się z ziemią odbarwiającą w sposób i w warunkach podanych w przykładzie II. Otrzymuje się olej gotowy z wydaj-

nością około 42% licząc na surowiec wyjściowy (olej z ropy parafinowej) odpowiadający wymaganiom normy dla świeżego oleju transformatorowego wg PN-65/C-96058.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania oleju niskokrzepnącego, zwłaszcza transformatorowego z parafinowych rop naftowych na drodze wstępnej rafinacji oleju z ropy naftowej jego odparafinowania za pomocą mocznika i rafinacji wykańczającej, **znamienny tym**, że destylat olejowy z ropy naftowej o zakresie temperatury wrzenia 300—390°C po znanych zabiegach rafinacji wstępnej za pomocą selektywnego rozpuszczalnika i odparafinowania mocznikiem poddaje się katalitycznej hydrrafrinacji wykańczającej w temperaturze 300—360°C, korzystnie temperaturze 300—

340°C, pod ciśnieniem 40—70 kG/cm², korzystnie 40—50 kG/cm² i przy obciążeniu katalizatora 0,5—0,9 obj./obj./godz., korzystnie 0,6—0,9 obj./obj./godz., a następnie ewentualnie kontaktowanie z ziemią odbarwiającą.

5

2. Sposób otrzymywania oleju niskokrzepnącego, zwłaszcza transformatorowego z parafinowych rop naftowych na drodze wstępnej rafinacji oleju z ropy naftowej jego odparafinowanie za pomocą mocznika i rafinacji wykańczającej, **znamienny tym**, że olej z ropy naftowej w etapie wstępnej rafinacji poddaje się katalitycznej hydrrafrinacji w temperaturze 300—360°C korzystnie 340—360°C, pod ciśnieniem 40—70 kG/cm² korzystnie 50—70 kG/cm², przy obciążeniu katalizatora 0,5—0,9 obj./obj./godz. po czym po oddestylowaniu z hydrrafrinatu frakcji o zakresie temperatur wrzenia 300—390°C odparafinowuje się ją mocznikiem, a w etapie rafinacji wykańczającej kontaktuje z ziemią odbarwiającą.

10

15