

C10g 19/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18973.

Kl. 23 b, 1/05.

Charles Lawrence Stokes
(Los Angeles, California, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób zubożniania olejów.

Zgłoszono 14 kwietnia 1931 r.

Udzielono 21 września 1933 r.

Pierwszeństwo: 25 kwietnia 1930 r. dla zastrz. 1—4; 8 grudnia 1930 r.
dla zastrz. 5 (Stany (Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy zubożniania olejów, zadawanych uprzednio kwasem, w postaci cieczy lub pary. Oleje, po oczyszczeniu zapomocą kwasu, wprowadza się w zetknięcie z minerałami o własnościach alkalicznych w obecności niewielkich ilości wody. Stosuje się takie minerały, które z kwasem zawartym w oleju dają sole rozpuszczalne w wodzie.

W ten sposób można zubożniać najróżnialsze, zadawane uprzednio kwasem, produkty z ropy jak gazolinę, naftę, produkty destylacji pod ciśnieniem, różne oleje smarowe i t. d. Resztki kwasu zawarte

w zubożnianych produktach reagują z minerałami, dając sole, które można spłókać następnie wodą z powierzchni minerału.

Podczas oczyszczania takich olejów, jak produkty ropowe albo oleje zwierzęce lub roślinne, poddaje się zwykle olej, w celu usunięcia pewnych niepożądanych składników, mieszaniu z kwasem, przy czem niepożądane składniki wiążą się z kwasem i zostają usunięte z oleju w postaci znanego błota (mułu), które jako cięższe od oleju osadza się na dnie, dzięki czemu może być oddzielone.

Podczas takiego mieszania z kwasem, kwas i inne produkty o reakcji kwaśnej zostają tak drobno rozdzielone, że nawet po usunięciu mułu z oleju, cząstki kwasu pozostają w nim rozproszone, i olej jest kwaśny. Kwasowość powodować też mogą niektóre produkty kwaśne, rozpuszczalne w oleju węglowodorowym. Kwasowość można najlepiej określić, wytrząsając znaną ilość oleju ze znaną ilością wody destylowanej albo odpowiedniej cieczy, nie mieszającej się z olejem, a w której kwas się rozpuszcza. Wodę lub inny rozpuszczalnik kwasu oddziela się następnie od oleju i określa w nim zawartość kwasu odpowiednimi metodami. Najlepiej jest kwasowość wyrażać przy pomocy stężenia jonów wodorowych w znanej skali p_H , opisanej szczegółowo przez W. M. Clarka w książce pod tytułem „The determination of Hydrogen Ions”.

Wiadomo, że $p_H = 7$ oznacza reakcję obojętną, stopnie kwasowości wyrażają się liczbami mniejszymi od 7, a stopnie alkaliczności liczbami większymi od 7. Innymi słowy np. $p_H = 4$ oznacza reakcję kwaśną, $p_H = 7$ — obojętną, $p_H = 9$ — alkaliczną. Wielkość p_H można oznaczać elektromiaremczkowaniem albo zapomocą wskaźników.

Zwykle do zobojętniania kwaśnego, po oczyszczeniu kwasem, oleju stosuje się roztwór wodorotlenku sodowego, zapomocą którego można sprowadzić wartość p_H oleju w przybliżeniu do 7. Po usunięciu powstałego błota alkalicznego, trzeba olej przemyć wodą, a często również sączyć przez glinę.

Stosowanie roztworu wodorotlenku sodowego lub innych roztworów alkalicznych nastęrcza pewne trudności, których można uniknąć dzięki niniejszemu wynalazkowi.

Zobojętnianie roztworem wodorotlenku sodowego wymaga zwykle następującego postępowania:

1) uprzedniego przemycia kwaśnego materiału wodą,

2) przemycia roztworem wodorotlenku sodowego,

3) przemycia wodą.

Przy każdej z tych czynności zachodzi pewne zemulgowanie, rozdzielenie zaś wytworzonej emulsji, zwłaszcza w urządzeniach pracujących w sposób ciągły jest trudne. Pozostała w postaci zemulgowanej ilość wody lub roztworu ługu osiąga często jednego procentu i wtedy trzeba ją usuwać zapomocą parowania lub innych niedogodnych metod. Jeśli taka resztkowa woda znajduje się w oleju przemitym ługiem, to podczas odparowywania sole i inne zanieczyszczenia, rozpuszczone w fazie wodnej, osiadają na urządzeniach grzejnych w postaci osadu, często bardzo szkodliwego. W sposobie według wynalazku nie wprowadza się nadmiaru wody, a tem samem niema wytwarzania emulsyj oraz powstawania związanych z tem niedogodności.

Ponieważ nigdy nie można dokładnie ocenić ilości kwasu, jaką należy zobojętnić, stosuje się zwykle nadmiar ługu, aby mieć pewność, że cała ilość kwasu została usunięta z oleju. Wymaga to dużych ilości ługu; na przykład, do skutecznego zobojętnienia destylatu o ciężarze właściwym w przybliżeniu 44°Bé , zawierającego 1000 do 1300 mg kwasu (H_2SO_4) w litrze, potrzeba około 0,227 kg wodorotlenku sodowego na beczkę destylatu. Jeśli 0,453 kg kosztuje 3 centy, to na zobojętnienie beczki destylatu trzeba wydać 1,5 centa. Stosując proces według wynalazku i używając np. minerału brucytu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) lub magnezytu wyprażonego, można koszt ten obniżyć do 0,4 centa na beczkę.

W sposobie według wynalazku do zobojętniania stosuje się minerały naturalne albo też wytworzone sztucznie, nierozpuszczalne w wodzie i zdolne w postaci zwilżonej do reakcji z kwasami.

Poniżej podano zestawienie wyników zobojętnienia destylatu z ropy, zawierającego w przybliżeniu 0,1% pozostałości

kwasu siarkowego, przyczem stopień zobojętnienia wyrażono w wartościach p_H , w celu uwidocznienia skuteczności różnych minerałów, użytych do tego celu.

		p_H
Brucyt	$MgO \cdot H_2O$	6-6,9
Magnezyt	$MgCO_3$	4,3
Hydrogiobertyt	$MgCO_3 \cdot 3 H_2O$	6,5
Magnezja palona	MgO	4,6
Magnezja kaustycznie palona	MgO	6,5
Kalamin	$H_2Zn_2SiO_5$	4,4
Rodochrozyt	$MnCO_3$	3,9

Minerał użyty do zobojętniania powinien być nierozpuszczalny (praktycznie) w wodzie i tworzyć po reakcji z kwasem związek stosunkowo dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Najodpowiedniejszym do zastosowania w procesie według wynalazku jest brucyt, ponieważ znajduje się w dużych ilościach w przyrodzie i jest niezbyt kruchy, nawet w obecności wody, w zetknięciu zaś z kwasami, jak też z innymi produktami o reakcji kwaśnej daje sole doskonale rozpuszczalne w wodzie. Poza tem powierzchnia jego daje się łatwo zmywać wodą, w celu uwolnienia jej od produktów reakcji i wytworzenia świeżej powierzchni styku z materiałem zobojętnianym.

Dalej należy zaznaczyć, że przy użyciu brucytu wytwarza się sól rozpuszczalna, w tym przypadku siarczan magnezu, krystalizująca z 7 cząsteczkami wody krystalizacyjnej, dzięki czemu zostaje związana woda, użyta do początkowego aktywowania materiału surowego.

Na załączonym rysunku wyobrażono urządzenie do zobojętniania w myśl wynalazku, w którym splókiwanie brucytu wykonywa się w sposób ciągły.

Oczyszczony kwasem olej (z którego usunięto błoto) wprowadza się przewodem 10 do kolumny 11, napełnionej do określonej wysokości materiałem zobojętnia-

jącym 12 np. kawałkami tlenku magnezu albo brucytu $Mg(OH)_2$. Rurą 13 doprowadza się wodę i w miarę potrzeby zawiesinę MgO w wodzie ze zbiornika 14.

Zobojętniony olej wraz z wodą, zawierającą wytworzone, rozpuszczone w niej sole, przechodzą rurą 15 do rozdzielacza 16, gdzie następuje rozdzielenie. Wodę usuwa się przewodem 17, olej natomiast przechodzi przewodem 18 do destylatora parowego 19, którego górna część jest również napełniona środkiem zobojętniającym, jak tlenek magnezu albo brucyt w kawałkach. Destylator 19 jest zaopatrzony w otwartą rurę parową 20, zamkniętą węzownicę parową 21 oraz denną rurę wypustową 22. Pary uchodzą z destylatora przewodem 23 do chłodnicy 24, gdzie ulegają skropleniu. Destylat zbiera się w zbiorniku 25, skąd usuwa się go rurą 26.

Podczas całego procesu najlepiej jest utrzymywać olej w stanie alkalicznym, ponieważ czynnik ten, jak przypuszczają, w znacznym stopniu hamuje wytwarzanie się żywic.

Środek zobojętniający nie tylko reaguje z kwasami zawartymi w oleju, lecz w obecności wody działa również rozszczepiająco na estry alkyłowe, np. kwasu siarkowego, siarkawego. Wytwarzający się kwas siarkowy albo siarkawy zostaje natychmiast zobojętniony, nie może więc ponownie wiązać się z innymi węglowodorami i wytwarzać żywic przez kondensację. Takie natychmiastowe zobojętnianie kwasu zapobiega również nagryzaniu przezeń aparatów.

Dzięki reakcji alkalicznej również związki nienasycone pozostają niespolimerizowane w stanie stosunkowo trwałym, a w destylacie ostatecznym są one bardzo pożądane, jako związki zapobiegające stukaniu (w przypadku paliwa silnikowego).

Sposobem według wynalazku można zobojętniać nie tylko pary kwasów, destylujących razem z odkwaszanym olejem, lecz

również wszelkie gazy, pary lub dymy, o charakterze kwaśnym, jak np. gaz świetlny, gazy z przetapiaków i t. d. zawierające SO_2 , H_2S , HCl lub podobne kwaśne składniki.

Brucyt $Mg(OH)_2$ lub tlenek magnezu MgO są prawie nierozpuszczalne w wodzie (poniżej 1%), mimo to ta niewielka ilość $Mg(OH)_2$, która się znajduje w roztworze, jeśli użyjemy zawiesinę MgO w wodzie, wystarcza, aby reagować z kwasem i tworzyć z nim sól. Na miejsce zużywającego się $Mg(OH)_2$ wciąż nowe ilości jego przechodzą do roztworu. Tworzącą się sól nagromadza się w wodzie dając roztwór, który usuwa się następnie w rozdzielaczu 16 rurą 17. Aby móc w sposób ciągły usuwać te rozpuszczone w wodzie sole, wytworzone przy zobojętnianiu (w przypadku odkwaszania olejów zwykle siarczan magnezu) należy dbać o doprowadzanie dostatecznej ilości wody wraz z olejem kwaśnym.

Zobojętnianie w kolumnie 11 odbywa się bardzo szybko, skoro tylko wytworzy się dostateczna ilość siarczanu magnezu, w którym wodorotlenek magnezu jest bardziej rozpuszczalny, niż w czystej wodzie. Dlatego też czasem może być pożądane wprowadzenie zpowrotem pewnej ilości roztworu siarczanu magnezowego z rury 17 do zbiornika 14, w którym jak wyżej opisano, znajduje się zawiesina MgO w wodzie. W ten sposób tylko część siarczanu magnezowego usuwa się, część zaś powraca do procesu. Jednocześnie doprowadza się też dostateczną ilość wody rurą 13 tak, aby stężenie roztworu siarczanu magnezowego wynosiło około 25%.

Takie postępowanie zapewnia ciągłość pracy w kolumnie 11, a jednocześnie szybkie i całkowite zobojętnianie kwasu w oleju.

Wodorotlenek magnezu albo tlenek magnezu w kolumnie 11 i destylatorze 19, stosuje się w kawałkach o średnicy najlepiej

6 mm, można jednak stosować i innej wielkości kawałki. Rozumie się, że do zobojętniania par kwaśnych wystarczy sam destylator 19 bez uprzedniej przeróbki oleju w fazie ciekłej. Urządzenie powyższe może również pracować pod ciśnieniem większym od atmosferycznego, jak też w temperaturach wyższych albo też z zastosowaniem kombinacji tych warunków.

Pożądane jest to przy zobojętnianiu oczyszczonych kwasem olejów smarowych i t. d. gdy lepkość materiału jest znaczna.

Sposób niniejszy nadaje się nie tylko do zobojętniania olejów mineralnych, lecz również różnych innych olejów roślinnych i zwierzęcych, o reakcji kwaśnej. Również nie jest on ograniczony do usuwania kwasów mineralnych (H_2SO_4 , HCl i t. d.); można w ten sposób zobojętniać takie związki jak kwasy sulfonowe, chlorowodoriki, kwasy tłuszczowe i t. d. zawarte w olejach. Wytworzone związki magnezu lub inne związki reakcyjne można usuwać gorącą wodą, parą lub innym odpowiednim rozpuszczalnikiem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zobojętniania olejów, zwłaszcza olejów mineralnych, oczyszczonych zapomocą kwasów, przez traktowanie ich tlenkiem magnezu, znamienny tem, że zobojętnianie uskutecznia się zapomocą tlenku magnezu lub wodorotlenku magnezu, względnie zapomocą substancji mineralnych, zawierających wzmiankowane związki, w obecności wody, np. zapomocą zawiesin tych związków w wodzie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako substancje, zawierające tlenek lub wodorotlenek magnezu, stosuje się brucyt, magnezyt, hydrogiobertyt, magnezję paloną, magnezję kaustycznie paloną, kałamin lub rodochrozyt.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że olej mineralny, mający być

zobojętniony, przeprowadza się wraz z niewielką ilością wody przez naczynie wypełnione kawałkami minerałów, zawierających tlenek lub wodorotlenek magnezu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tem, że do wody dodaje się taką ilość soli magnezu, np. siarczanu magnezu, aby stężenie roztworu wynosiło 25%.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że zobojętnianie uskutecznia się w dwóch kolejnych zabiegach, z których pierwszy polega na traktowaniu ciekłego oleju związkiem, zawierającym tlenek ma-

gnezu, zabieg zaś drugi — na odparowywaniu oleju z parą wodną i przepuszczaniu mieszaniny par przez warstwę związku, zawierającego tlenek magnezu, przyczem w celu reaktywowania zużywanego w drugim zabiegu związku, zawierającego tlenek magnezu, wprowadza się do naczynia, w którym uskutecznia się ten zabieg, co pewien czas wodę.

Charles Lawrence Stokes.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

