

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE C 10 g 21/02 OPIS PATENTOWY

Nr 32452

Kl. 23 b, 2/01

Edeleanu Gesellschaft m. b. H., Berlin — Schöneberg

Sposób wydzielania z olejów mineralnych, np. z olejów surowych, z pozostałości olejowych, lub z innych olejów mało-wartościowych, wysokowartościowych olejów smarowych

Zgłoszono 27 sierpnia 1938

Udzielono 11 grudnia 1943

Pierwszeństwo: 31 sierpnia 1937 dla zastrz. 1, 2 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wydzielania z olejów mineralnych, np. z olejów surowych, z pozostałości olejowych lub z mniej wartościowych frakcji oleju smarowego, wysokowartościowych olejów smarowych, przy czym jako pozostałość otrzymuje się mieszaniny węglowodorów o dużym ciężarze właściwym, zawierające mniej lub więcej substancji żywicowatych i asfaltowych.

Wobec coraz większego zapotrzebowania na wysokowartościowe oleje smarowe o dużym wskaźniku lepkości, małym ciężarze właściwym i niskiej próbie koksovania opracowano cały szereg sposobów, które pozwalają na wydzielanie takich frak-

cji węglowodorowych z olejów węglowodorowych, naturalnych lub sztucznie otrzymanych. Odkąd poznano, że mniej wartościowe węglowodory, nie nadające się do celów smarowania z powodu małej trwałości i znacznej zmienności lepkości w zmiennych temperaturach, wykazują większą rozpuszczalność od wysokowartościowych składników oleju mineralnego, stosuje się odpowiednie rozpuszczalniki lub mieszaniny rozpuszczalników o ograniczonej zdolności rozpuszczania, aby przez selektywne wylugowywanie rozkładać oleje surowe lub ich destylaty na pożądane składniki. Roztwory przetwarzanych olejów w rozpuszczalnikach rozdziela się poni-

żej krytycznej temperatury rozpuszczania na dwie warstwy, z których jedna zawiera oleje wysokowartościowe, tak zwane produkty rafinowane, zmieszane z małymi ilościami rozpuszczalnika, natomiast druga warstwa składa się z większej części zastosowanego rozpuszczalnika i z rozpuszczalnych w nim materiałów małowartościowych, tak zwanych węglowodorów wyciągu. Warstwy rozdziela się i następnie obrabia oddzielnie. Przy obrabianiu olejów zawierających parafinę parafina jest zawarta w warstwie produktu rafinowanego i może być z niej wydzielona za pomocą znanych metod.

Obecnie wykryto, że osiąga się o wiele prostsze i dokładniejsze rozdzielanie olejów mineralnych naturalnych i sztucznych, jeżeli oleje mineralne albo frakcje olejów mineralnych, przeznaczone do rozdzielania, zmiesza się z rozpuszczalnikiem selektywnym lub mieszaniną rozpuszczalników, użytą w takiej ilości i posiadającą taki skład, iż następuje rozwarstwienie, a jednocześnie dba o to, żeby w mieszaninie znajdował się materiał, któryby zestał się podczas oziębiania mieszaniny. Węglowodory wysokowartościowe wydzielają się wtedy w postaci odsączalnej razem z wykrystalizującą częścią materiału zestalającego się. Materiałem zestalającym się może być rozpuszczalnik nieselektywny, np. benzen, dwuhydronaftalen. To samo zadanie spełnia jednak również parafina, która może już być obecna w oleju przeznaczonym do obróbki albo też może być do niego dodana.

Proponowano już wydzielanie z olejów mineralnych pełnowartościowych olejów smarowych przez ochładzanie roztworów olejów do niskiej temperatury, przy czym oleje pełnowartościowe tak samo, jak w sposobie według wynalazku, wydzielają się razem z parafiną w postaci dającej się filtrować. Według znanych sposobów stosuje się jednak rozpuszczalniki, które w danej

temperaturze nie działają selektywnie, tak iż składniki oleju smarowego wypadają z roztworu jednorodnego. Poza tym już obserwowano, że przy stosowaniu znanych sposobów odparafinowywania, w których środek odparafinowywający stanowi mieszanina rozpuszczalnika selektywnego z rozpuszczalnikiem nieselektywnym, placek filtracyjny zawiera pełnowartościowe składniki oleju smarowego. Według tych znanych sposobów jednak unika się doboru takiej mieszaniny rozpuszczalników, jaka w temperaturze odparafinowywania wywoływała rozdzielanie się roztworu olejowego na dwie warstwy ciekłe. W przeciwieństwie do powyższego zgodnie ze sposobem według wynalazku stosuje się właśnie rozpuszczalniki selektywne albo selektywne mieszaniny rozpuszczalników, których właściwości powodują rozdzielanie się roztworu olejowego na dwie warstwy, ponieważ w ten sposób można wydzielić wraz z parafiną większe ilości nierozpuszczonych węglowodorów rafinowanych. Rozpuszczalniki powinny być dobrane tak, żeby warstwy oddzielały się dopiero w temperaturach niższych. Specjalna zaleta sposobu według wynalazku polega na dużej szybkości filtrowania mieszaniny podlegającej rozdzielaniu. Korzystny jest dobór takich rozpuszczalników, których zdolności rozpuszczania oleju obrabianego mogą być regulowane prostymi środkami, np. przez zmianę ilościową stosunku składników mieszaniny w przypadku mieszanin rozpuszczalników lub przez dodawanie wody itd. w przypadku rozpuszczalników pojedynczych, np. pirydyny. Odpowiednimi mieszaninami rozpuszczalników do obróbki olejów zawierających parafinę w dostatecznej ilości są: SO_2 , toluen, aceton - toluen; natomiast do obróbki olejów, przy której stosuje się składnik rozpuszczalnika częściowo krzepnący w temperaturze obróbki, np. benzen, nadają się rozpuszczalniki selektywne, takie jak ciekły dwutlenek siarki,

pirydyna, aceton i pochodne fluorowe węglowodorów niskowrzących, np. dwufluorometan, trójfluoroetan albo ich mieszaniny z benzenem w takim stosunku, aby roztwór oleju w niższych temperaturach rozdzielał się na dwie warstwy. Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku można również stosować obok rozpuszczalników selektywnych mieszaniny rozpuszczalników nieselektywnych, z których jeden krzepnie w wyższej temperaturze niż drugi, np. mieszaninę benzenu i tetraliny.

Składniki strącone oddziela się przez osadzanie lub lepiej przez filtrowanie. Placpek filtracyjny (gacz), otrzymany w niskiej temperaturze, zalewa się odpowiednim rozpuszczalnikiem, np. benzenem lub pirydyną bezwodną, i ewentualnie rozpuszcza go przez ogrzewanie. Przy obróbce olejów zawierających parafinę oddziela się następnie parafinę od produktu rafinowania, rozpuszczonego w rozpuszczalniku, w zwykły sposób przez filtrowanie. Z przesączu, zawierającego pełnowartościowe składniki oleju smarowego, usuwa się rozpuszczalnik przez destylację lub ługowanie. Przy obróbce olejów wolnych od parafiny gacz, otrzymany w niskiej temperaturze, przemywa się rozpuszczalnikiem tym samym lub podobnym, co i w pierwszej obróbce, a następnie stapia go i rozpuszczalnik usuwa przez destylację lub ługowanie. Produkt rafinowany, otrzymywany w ten sposób, stanowi wysokowartościowy olej smarowy o dużym wskaźniku lepkości, o małej liczbie koksowania i o jasnym kolorze. Z przesączu, odfiltrowanego od gaczu w niskiej temperaturze, otrzymuje się po usunięciu rozpuszczalnika mieszaninę węglowodorów o dużym ciężarze właściwym.

Właściwości węglowodorów smarowych, wydzielających się w niskich temperaturach, zależą w praktycznie jednakowych temperaturach filtrowania od stopnia selektywności i ilości zastosowanego rozpu-

szczalnika. Przy zastosowaniu silnie rozpuszczającego rozpuszczalnika w temperaturach wytrącania pozostają w roztworze nawet węglowodory średniej wartości, a wytrąca się tylko odpowiednio mała ilość wysokowartościowego produktu rafinowanego, natomiast przy zastosowaniu rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników o ograniczonej zdolności rozpuszczania wydzielają się stosunkowo duże ilości obrabianego oleju w postaci dającej się filtrować oraz otrzymuje się przesącz, który po usunięciu rozpuszczalnika stanowi mieszaninę węglowodorów o dużym ciężarze właściwym, składającą się zasadniczo już tylko z materiałów asfaltowych i żywcowatych. W ten sposób można otrzymywać również asfalty wysokowartościowe z rop asfaltowych lub z pozostałości destylacyjnych, jak również węglowodory, otrzymywane zwykle w wyciągu według sposobów znanych. Według wynalazku więc dobiera się rozpuszczalnik o odpowiedniej zdolności rozpuszczania w zależności od rodzaju pożądaných produktów końcowych.

Należy jednak zaznaczyć, że nawet w tym sposobie pracy, w którym dąży się do uzyskania wysokowartościowych rafinowanych olejów smarowych, najlepiej jest dobierać rodzaj i ilość rozpuszczalnika tak, aby rozwarstwianie się roztworu olejowego następowało dopiero w temperaturach niższych. Udaje się to zwłaszcza dobrze wtedy, gdy stosuje się składnik rozpuszczalnika częściowo krzepnący w temperaturze obróbki, gdyż wtedy przy oziębianiu wytrąca się część tego składnika, co znów pociąga za sobą zmianę selektywności rozpuszczalnika. Mieszanina rozpuszczalników uboższe bowiem o ten składnik, który zwiększał jej zdolność rozpuszczania i selektywność pozostałej mieszaniny rozpuszczalników zwiększa się. Według wynalazku stosuje się najpierw mieszaninę rozpuszczalników, zawierającą ta-

ką ilość składnika zwiększającego jej zdolność rozpuszczania, np. benzenu, że roztwór jest jeszcze jednorodny. Przy ochładzaniu wydziela się część benzenu, wskutek czego selektywność drugiego składnika rozpuszczalnika, np. ciekłego dwutlenku siarki, może się uwidatnić, a roztwór olejowy rozdziela się, jak potrzeba, na dwie warstwy.

Aby według wynalazku otrzymać z olejów, zawierających parafinę, z jednej strony wysokowartościowy olej smarowy, a z drugiej strony — w przesączu — węglowodory o dużym ciężarze właściwym, najlepiej jest pracować w kilku zabiegach. Stosuje się np. najpierw rozpuszczalnik lub mieszaninę rozpuszczalników o dużej selektywności, np. rozwodnioną pirydynę, albo mieszaninę rozpuszczalników zawierającą dużo składnika o działaniu selektywnym, tak iż w niskich temperaturach znaczna część oleju smarowego wydziela się wraz z parafiną w postaci dającej się filtrować; część tę oddziela się od pozostałego roztworu olejowego przez filtrowanie. Przesącz zawiera zasadniczo węglowodory asfaltowe o dużym ciężarze cząsteczkowym. Gacz obrabia się następnie w ten sposób, że zalewa się go rozpuszczalnikiem o większej zdolności rozpuszczania, chłodzi się mieszaninę i filtruje się, przy czym otrzymuje się w przesączu węglowodory o średnich właściwościach. W ten sposób przez zmianę selektywności rozpuszczalnika i ewentualnie temperatury chłodzenia oraz przez zastosowanie obróbki kilkustopniowej można otrzymywać oleje smarowe o różnych właściwościach. Olej smarowy najwyżej rafinowany wydziela się oczywiście przy ostatnim filtrowaniu. Można również stosować na początku rozpuszczalnik o dużej zdolności rozpuszczania, np. pirydynę z małą zawartością wody. Wtedy gacz oprócz parafiny zawiera tylko wysokowartościowe składniki olejowe, nadające się do smarowania, w przesączu zaś

znajdują się oprócz węglowodorów o dużym ciężarze cząsteczkowym także oleje o średniej wartości. Przesącz można rozdzielać znowu na różne części przez wytrącanie frakcyjne. Obydwa opisane sposoby pracy dają się również łączyć. Może być również korzystne połączenie sposobu według wynalazku ze znanym ługowaniem selektywnym, np. przesącz, otrzymany w niskiej temperaturze, lub produkt rafinowany z gaczu nisko temperaturowego poddaje się obróbce wtórnej według wynalazku.

Jak już wspomniano, korzystnie jest do obróbki olejów parafinowych według wynalazku stosować rozpuszczalniki takie, jakich zdolność rozpuszczania można zmieniać za pomocą prostych środków tak, iż mogą być one stosowane zarówno jako rozpuszczalniki selektywne, jak i do rozpuszczania oleju z otrzymanego przedtem gaczu powstałego w niskiej temperaturze. A więc np. w przypadku stosowania pirydyny można pracować w sposób następujący. Olej zawierający parafinę miesza się z 500% objętościowymi pirydyny o 3%-owej zawartości wody i ochładza się roztwór do temperatury -25°C . W tej temperaturze pirydyna zawierająca wodę działa selektywnie. Przy rozdzielaniu się roztworu olejowego na dwie warstwy wydziela się stała masa, zawierająca parafinę i część oleju smarowego, którą oddziela się od roztworu olejowego przez filtrowanie. Placiek filtracyjny, zadaje się następnie dalszymi 500% objętościowymi pirydyny, ale już bezwodnej.

Za pomocą następującego potem oziębiania i sączenia oddziela się parafinę od roztworu olejowego. Do roztworu tego dodaje się wody, wskutek czego pirydyna w znacznym stopniu traci swą zdolność rozpuszczania oleju. Powstają dwie warstwy, z których górna-olejowa, tak zwany rafinat, może być przerobiona na cenny olej smarowy, a dolna składa się z rozpuszczal-

nika, zawierającego wodę, i niewielkiej ilości rozpuszczonego w nim oleju. Rozpuszczalnik powraca do procesu, a mianowicie stosuje się go, jako rozpuszczalnik, w pierwszym okresie przeróbki. Ten sposób pracy pozwala na ograniczenie ilości rozpuszczalnika w przypadku przeróbki olejów trudniejszych do obróbki, które wymagałyby stosowania dużych ilości rozpuszczalników.

Rysunek przedstawia urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku przy zastosowaniu pirydyny jako rozpuszczalnika.

Olej, podlegający obróbce i zawierający parafinę, pompuje się ze zbiornika 1 przez podgrzewacz 2 do mieszalnika 3, do którego jednocześnie wprowadza się pirydynę ze zbiornika 4, zawierającego pirydynę bezwodną, i (albo) z przewodu 27 opisanego niżej, którym dopływa pirydyna o odpowiedniej zawartości wody (od 2—5%, a nawet do 10%), w ilości około 400% objętościowych w stosunku do ilości oleju wyjściowego. Po dokładnym zmieszaniu oleju i rozpuszczalnika mieszanina przechodzi w celu ochłodzenia do temperatury około -20°C przez wymienniki ciepła 5 i 6, a następnie do filtru 7, w którym oddziela się produkt rafinowany, wytrącony z mieszaniny razem z parafiną, od roztworu olejowego, pozostającego po ochłodzeniu w stanie ciekłym.

Do przesączu, płynącego z filtru 7 do odстойника 9, dodaje się przewodem 8 wody, która zwiększa selektywność pirydyny, tak iż roztwór olejowy w odстойniku 9 rozdziela się na dwie warstwy, z których warstwa górna zawiera węglowodory o średnim ciężarze właściwym i niewielką ilość rozpuszczalnika, a warstwa dolna — węglowodory o dużym ciężarze właściwym, rozpuszczone w głównej części rozpuszczalnika. Warstwę górną odprowadza się przewodem 10, a dolną — przewodem 14. Warstwa dolna służy do chłodzenia wstępnego w wymienniku ciepłym 5.

Obydwie warstwy ciekłe z odстойника 9 przechodzą do kolumn destylacyjnych 11 i 15. W nich otrzymuje się, jako najniższej wrzącą frakcję, małą ilość pirydyny zawierającej wodę, którą można doprowadzać zamiast czystej wody do odpowiednich miejsc urządzenia, np. do przewodu 24. Jako frakcję średnią i główną otrzymuje się przy destylacji pirydynę bezwodną, którą odprowadza się przewodem 13 do zbiornika 4. Jako pozostałość destylacyjna pozostaje w kolumnie 11 mieszanina węglowodorów (wtórny produkt rafinowany), a w kolumnie 15 — węglowodory wyciągu, które odprowadza się do zbiorników 12 względnie 16.

Gacz pozostały na filtrze 7 rozrabia się w mieszalniku 22 pirydyną bezwodną w ilości 175% objętościowych i miesza się starannie. Potrzebną do tego pirydynę pobiera się ze zbiornika 4 i przeprowadza się przez rozgałęzienie 17 i przewodem 18 do chłodnicy rozpuszczalnika 19, a następnie przewodem 20 do mieszalnika 22.

Mieszanina z mieszalnika 22 przechodzi na drugi filtr 23. Filtrowanie odbywa się tu w temperaturze około -20°C . Po ukończonym filtrowaniu przemywa się placek za pomocą 225% objętościowych zimnego rozpuszczalnika, doprowadzanego do filtru przewodem 21. Do przesączu dodaje się znowu wody, doprowadzanej przewodem 24, a następnie mieszaninę ochładza się w chłodnicy 25 o kilka stopni, np. o 5°C . Przesącz, w ten sposób obrobiony, przechodzi do odстойника 26, w którym rozdziela się na dwie warstwy, dolną — składającą się zasadniczo z rozpuszczalnika zawierającego wodę, i górną, stanowiącą olej rafinowany. Z górnej warstwy olejowej rozpuszczalnik zostaje usunięty w urządzeniu destylacyjnym 29, do którego warstwę doprowadza się przewodem 28. Gotowy produkt rafinowany przechodzi do zbiornika 30, a pirydyna, tak jak z kolumny 11, wraca do obiegu.

Rozpuszczalnik, oddzielony w zbiorniku 26 jako warstwa dolna, odprowadza się przewodem 27 do wymiennika ciepła 6, w którym oziębia on mieszaninę oleju i rozpuszczalnika do temperatury około -20°C , a następnie zawraca poprzez mieszalnik 3 znowu do obiegu.

Placek filtracyjny z filtru 23, praktycznie biorąc wolny od oleju i stanowiący czystą parafinę, stapia się i przeprowadza przewodem 31 do wyparnika 32, w którym odpędza się z parafiny resztki rozpuszczalnika. Destylując początkowo pirydynę rozwodnioną można doprowadzać, podobnie jak z kolumny 15, przewodem 24 z powrotem do obiegu, a frakcję środkową, stanowiącą pirydynę bezwodną, odprowadza się przewodem 13 do zbiornika 4.

Przykład I. Destylat oleju smarowego o właściwościach podanych w poniższej tabelce, zawierający 20% parafiny, miesza się silnie wstrząsając z 200% objętościowymi mieszaniny benzenu i pirydyny zmieszanych w stosunku 2 : 3. Jako pirydynę zastosowano techniczną frakcję pirydynową, wrzącą do temperatury 140°C —

145°C , która przed użyciem była wysuszona do zawartości wody 0,08%. Roztwór olejowy oziębiono do temperatury -30°C , przy czym parafina wydzieliła się i oddzielono ją przez filtrowanie. Przesącz oziębioną następnie do temperatury -40°C , przy czym nie wydzielają się już znaczniejsze ilości składników stałych. Nie można tego było również osiągnąć przez dodawanie małych ilości wody, które powodowały tylko powstawanie w roztworze olejowym dostrzegalnych z zewnątrz warstw. Gdy jednak do przesączu domieszano dalsze ilości benzenu, a mianowicie 60% objętościowych w stosunku do uprzednio zastosowanej ilości rozpuszczalnika, to wytrąciła się w temperaturze około -40°C masa krystaliczna, którą znowu oddzielono od roztworu olejowego przez filtrowanie. Szybkość filtrowania była przy tym duża. Otrzymany gacz składał się wyłącznie z benzenu i jasnego oleju smarowego. Olej uwolniono od benzenu przez destylację. Z przesączu po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano olej niższego gatunku. Poniższa tabela podaje zestawienie wyników.

	Olej wyjściowy	Produkt rafinowany z osadu otrzymanego w niskiej temperaturze	Olej z przesączu otrzymanego w niskiej tem- peraturze	Gacz parafinowy
Wydajność wagowa w procentach	—	44	26,5	29,5
Ciężar właściwy	0,889	0,868	0,939	—
Lepkość w stopniach Englera w temperaturze 38°C	—	9,5	—	—
Lepkość w stopniach Englera w temperaturze 99°C	—	1,5	—	—
Wskaźnik lepkości	60	100	—	—

Wskaźnik lepkości oznaczono w oleju wyjściowym po odparafinowaniu go w znany sposób.

Przykład II. Ten sam destylat oleju smarowego, zawierający parafinę, jaki obrabiano według przykładu I, został w in-

nym doświadczeniu obrobiony przy użyciu 250% objętościowych mieszaniny benzenu i pirydyny, tym razem jednak zmieszanych w stosunku 1 : 1. Roztwór oleju, uwolniony od parafiny przez filtrowanie w temperaturze -30°C , ochłodzono do tempe-

ratury —40°C, przy czym nastąpiło rozdzielanie się na dwie warstwy i wypadła masa dająca się filtrować (tak zwany I rafinat gaczu niskotemperaturowego). Po oddzieleniu masy przez filtrowanie przesącz ochłodzono dalej do temperatury —47°C, po dodaniu wpierw tyle benzenu, o ile był zużożony roztwór. Wraz z kryształkami benzenu wydzielają się przy tym dalsze składniki oleju smarowego (tak zwany II rafinat gaczu niskotemperaturowego).

Po dalszym zwiększeniu stężenia benzenu w przesączu, otrzymanym w temperaturze —47°C, i przefiltrowaniu jeszcze raz w temperaturze —47°C otrzymano znowu osad, który po obróbce dał mniej wartościowy olej smarowy. Otrzymane placki filtracyjne i przesące poddane zostały destylacji frakcjonowanej, przy czym otrzymano z nich rozpuszczalniki i czyste oleje. Ilościowe wyniki podano w tabelce.

	Olej wyjściowy	Produkt rafinowany				Olej z przesączu
		Parafina	I — otrzymany przy oziębieniu do temperatury —40°C	II — otrzymany przy oziębieniu do temperatury —47°C	III — otrzymany w temperaturze —47°C z większą ilością benzenu	
Wydajność w % wagowych . . .	100	21,8	23	32,7	3,8	18
Ciężar właściwy	0,889	—	0,870	0,874	0,910	0,949
Lepkość w stopniach Englera w temperaturze 60°C	—	—	100,8	94	—	—

Przykład III. Destylat oleju smarowego o zawartości parafiny = 20% (według Holdego) i o ciężarze właściwym 0,889 rozpuszczono w 300% objętościowych pirydyny technicznej (wrzącej do temperatury 140°C—145°C) o zawartości wody 2%. Roztwór ochłodzono do temperatury —30°C, po czym otrzymany gacz oddzielono od roztworu przez filtrowanie i przez mycie osadu. Z przesączu otrzymano po oddestylowaniu rozpuszczalnika mieszaninę węglowodorów o dużym ciężarze cząsteczkowym.

Gacz niskotemperaturowy zadano 100% objętościowymi (w stosunku do ilości ga-

czu) mieszaniny pirydyny i benzenu (wziętych w stosunku 1 : 1), rozpuszczono przez wstrząsanie, po czym roztwór ochłodzono do temperatury —15°C, odfiltrowano wydzielony osad, a placek filtracyjny przemity 100% objętościowymi mieszaniny pirydyny z benzenem. Osiągnięto w ten sposób odolejenie pierwszego gaczu. Zebrane przesące dały po oddestylowaniu zawartego w nich rozpuszczalnika wysokowartościowy produkt rafinowany, jak podaje tabelka poniższa. Dla porównania podano wskaźnik lepkości oleju surowego po odparafinowaniu.

	Olej wyjściowy	Parafina	Produkt rafinowany	Olej z przesączu
Wydajność	—	20,2%	62,7%	17,1%
Ciężar właściwy	0,889	—	0,875	0,952
Wskaźnik lepkości	60	—	97	—

Przykład IV. Desyłat, zastosowany w przykładzie III, był obrobiony znowu frakcją pirydynową, wrzącą w temperaturze do 140°C—145°C, jednak wysuszoną do zawartości wody = 0,1%. Roztwór ochłodzono do temperatury —35°C i odfiltrowano od osadu. Otrzymany przesącz niskotemperaturowy zmieszano z 2% objętościowymi wody (w stosunku do ilości materiału wyjściowego), przez co osiągnięto rozdzielenie się roztworu na dwie warstwy.

Warstwę górną, zawierającą małe ilości

rozpuszczalnika, rozpuszczono wstrząsając razem z wpięrow otrzymanym osadem gączy niskotemperaturowego w 300% objętościowych mieszaniny benzenu i pirydyny (wziętych w stosunku 1:1) i ochłodzono roztwór do temperatury —25°C, przy czym parafina wytrąciła się w postaci stałej.

Dalszą obróbkę placaka filtracyjnego i otrzymanego przesączu przeprowadzono tak jak w przykładzie III. Otrzymano wyniki następujące:

	Olej wyjściowy	Parafina	Produkt rafinowany	Olej z przesączu
Wydajność	—	22,1%	61,4%	16,5%
Cieężar właściwy	0,889	—	0,8775	0,9817
Wskaźnik lepkości	60	—	90	—

Przykład V. Do mieszaniny węglowodorów, otrzymanej przez wylugowywanie selektywne destylatu perskiego oleju smarowego o ciężarze właściwym 1,023, dodano 25% wagowych parafiny i 300% objętościowych pirydyny zawierającej 10% wody, po czym roztwór ochłodzono do temperatury —20°C. Razem z parafiną wytrąciła się część węglowodorów, natomiast węglowodory nienasycone o dużej cząsteczce pozostały w roztworze. Stałą masę odfiltrowano. Po usunięciu rozpuszczalnika z przesączu otrzymano 23,2% wagowych pozostałości, nadającej się jako asfalt o ciężarze właściwym 1,094. Placpek filtracyjny po obróbce dał olej średniej jakości o ciężarze właściwym 0,995 w ilości 76,8% wagowych.

Przykład VI. Destylat perskiego oleju smarowego o podstawie mieszanej naftenowo-parafinowej zmieszano z 200% objętościowymi mieszaniny toluenu i ciekłego dwutlenku siarki (wziętych w stosunku 13:7) i ochłodzono do temperatury —40°C, przy czym nastąpiło wydzielenie się

osadu, który odfiltrowano. Sprawność filtrowania wynosiła przy tym 139 kg oleju na 1 m² w ciągu godziny (w odniesieniu do oleju wyjściowego), to znaczy była szczególnie duża.

Po ukończonym filtrowaniu placek filtracyjny zadano 200% objętościowymi rozpuszczalnika, przy czym stosunek mieszania toluenu i dwutlenku siarki wynosił 9:1, tak że roztwór nawet przy chłodzeniu do temperatury —20°C nie rozdzielił się na warstwy, a wydzieliła się jedynie parafina, którą odsączono. Sprawność filtrowania wynosiła tym razem tylko 78 litrów na 1 m² w ciągu godziny lub też 42 kg oleju na 1 m² w ciągu godziny (w odniesieniu do oleju wyjściowego). Po ukończonym filtrowaniu otrzymano suchy placpek filtracyjny.

Z obu przesączów, z których pierwszy stanowi roztwór węglowodorów przeważnie nienasyconych, a drugi — roztwór węglowodorów przeważnie nasyconych, usuwano rozpuszczalnik przez destylację.

Ten sam destylat oleju smarowego

obrabiano w innej próbie tymi samymi rozpuszczalnikami, jednak stosunek zmieszania toluenu i ciekłego dwutlenku siarki wynosił 4 : 6. Otrzymany placek filtracyjny obrabiano tak samo, jak w pierwszej próbie. Ponieważ selektywność zastosowanej mieszaniny rozpuszczalników była

większa, niż w pierwszej próbie, przeto i wyniki były odpowiednio inne.

W następującej tabelce podano ilości produktów rafinowanych i parafiny, uzyskane w obydwóch próbach, jak również właściwości tych produktów.

	Obróbka toluenem/SO ₂ 13 : 7			Obróbka toluenem/SO ₂ 4 : 6		
	Parafina	Produkt rafinowany	Olej z przesączu	Parafina	Produkt rafinowany	Olej z przesączu
Wydajność	17,4%	29,1%	53,5%	14,2%	58,9%	27%
CieŜar właściwy	0,941	0,897	0,988	—	0,910	1,054
Wskaźnik lepkości	45	87	—	—	75	—

Wskaźnik lepkości dotyczy oleju odparafinowanego.

Przykład VII. Gacz otrzymany przy odparafinowywaniu oleju z Pechelbronn, zawierający 29,2% parafiny (według Holdego), rozpuszczono w 300% objętościowych pirydyny technicznej (o końcowym punkcie wrzenia 145°C) w temperaturze około 35°C. Pirydyna zawierała 2,5% wody, dzięki czemu po ochłodzeniu roztworu olejowego nastąpiło jego rozdzielenie się na dwie warstwy.

Roztwór oleju i parafiny, początkowo jednorodny, ochłodzono do temperatury —15°C, przy czym wraz z parafiną wydzielili się w postaci dającej się filtrować mniej rozpuszczalne węglowodory oleju. Osad parafiny wraz z węglowodorami mniej rozpuszczalnymi odfiltrowano i placek filtracyjny przemyto przy pomocy 100% objętościowych rozpuszczalnika. Sprawność filtrowania była duża i wynosiła 1700 kg na 1 m² w ciągu godziny (w odniesieniu do gaczu wyjściowego).

Po ukończeniu filtrowania zmieszano placek filtracyjny z 175% objętościowymi (w odniesieniu do ilości gaczu wyjściowe-

go) bezwodnej pirydyny technicznej, ochłodzonej do temperatury —20°C; mieszaninę w tej temperaturze przepuszczono przez drugi filtr i osad przemyło 225% objętościowymi (w odniesieniu do ilości gaczu wyjściowego) pirydyny bezwodnej, tak iż praktycznie biorąc otrzymano zupełnie odolejony placek filtracyjny. Sprawność filtrowania wynosiła w tym przypadku 210 kg na 1 m² w ciągu godziny (w odniesieniu do gaczu wyjściowego).

Do przesączu otrzymanego przy drugim filtrowaniu dodano 2,5% wody, to znaczy tyle, ile stosowano w pierwszym zabiegu roboczym. Wskutek dodania wody następuje rozdzielenie się przesączu na dwie warstwy, co może być przyspieszone ponadto w ten sposób, że przesącz ochładza się dodatkowo o kilka stopni, np. do temperatury —25°C, tak iż następuje wypadnięcie w postaci płatków najdrobniejszych śladów pozostałej parafiny. Warstwa górna składała się przeważnie z produktu rafinowanego, zawierającego małe ilości rozpuszczalnika, które następnie były usuwane przez destylację. Właściwości otrzyma-

nego produktu rafinowanego (RI) są podane w poniższej tabelce.

Warstwa dolna, otrzymana z przesączu przez dodanie wody, składała się przeważnie z rozpuszczalnika i zawierała tylko 3% oleju. Warstwy tej można więc było użyć jako rozpuszczalnika w pierwszym zabiegu roboczym.

Parafinę otrzymaną przy drugim filtrowaniu rozkładano ponadto w znany sposób przez traktowanie jej pirydyną bezwodną na parafinę twardą i miękką. Otrzymano

przy tym 14,4% parafiny twardej o punkcie krzepnięcia 66,5°C i 19,1% parafiny miękkiej o punkcie krzepnięcia 40,5°C, to znaczy ogólnie 33,5% parafiny.

Przesącz z pierwszego filtrowania stanowi roztwór wyciągu, z którego przez dodanie wody wydziela się rafinat wtórny (RII); właściwości mieszaniny węglowodorów, otrzymanej z powyższego i pozostałego roztworu wyciągu przez odparowanie rozpuszczalnika, są podane w tabelce następującej.

	Gacz wyjściowy	Produkt rafi- nowany RI	Produkt rafi- nowany wtórny RII	Olej z przesą- czu	Parafina
Wydaźność	100%	32,2%	20,7%	13,6%	33,5%
Ciężar właściwy w temperaturze 20°C	0,913*)	0,902	0,971	1,044	—
Punkt krzepnięcia	—	—16°C	—1°C	—	—
Lepkość w stopniach Englera w temperaturze 38°C	—	33,6	300	—	—
Lepkość w stopniach Englera w temperaturze 99°C	—	2,4	5,8	—	—
Wskaźnik lepkości	(35)	80	4	—	—

*) Ciężar właściwy oleju otrzymanego z gaczu przez normalne odparafinowanie wynosi 0,993.

Przykład VIII. Według tej samej metody, co w przykładzie VII, obrabiano destylat perskiego oleju smarowego o zawartości 14% parafiny (według Holdego), z tą

tylko różnicą, że pierwszą obróbkę wykonywano przy pomocy pirydyny o zawartości wody = 2% zamiast 2,5%. Wyniki są podane w tabelce poniższej.

	Olej wyjściowy	Produkt rafi- nowany RI	Produkt rafi- nowany wtórny RII	Olej z przesą- czu	Parafina
Wydaźność	100%	35,1%	24,1%	26,7%	14,1%
Ciężar właściwy w temperaturze 20°C	0,941	0,886	0,953	1,060	—
Punkt krzepnięcia	—	—18°C	—	—	—
Lepkość w stopniach Englera w temperaturze 38°C	—	20	100	—	—
Lepkość w stopniach Englera w temperaturze 99°C	—	2	3,73	—	—
Wskaźnik lepkości	—	96	38	—	—

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wydzielania z olejów mineralnych, np. z olejów surowych, z pozostałości olejowych, lub z innych olejów mało-wartościowych, wysokowartościowych olejów smarowych przez obróbkę w temperaturach poniżej -20°C rozpuszczalnikami selektywnymi lub mieszaninami rozpuszczalników, wykazującymi właściwości selektywne w niższych temperaturach, znamienny tym, że olej obrabia się rozpuszczalnikiem selektywnym w obecności materiału, zestalającego się podczas oziębiania i będącego rozpuszczalnikiem nieselektywnym, np. w obecności benzenu lub dwuhydronaftalenu, albo też w obecności parafiny, która może być zawarta w obrabianym oleju lub też zostaje do niego dodana, po czym odsącza się cenne oleje wydzielone w postaci odsączalnej wraz z materiałem zestalonym od roztworu, zawierającego węglowodory mniej cenne oraz składniki asfaltowe o dużym ciężarze cząsteczkowym, i odsączony osad przerabia dalej w celu oddzielenia cennych olejów od materiału zestalonego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako selektywny rozpuszczalnik do obróbki oleju zawierającego parafinę stosuje się pirydynę techniczną o zawartości wody od 2% do 10%.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamienny tym, że osad, składający się z wydzielonych cennych olejów oraz parafiny i uzyskany przez obróbkę oleju zawierającego parafinę pirydyną o zawartości wody od 2% do 2,5%, traktuje się pirydyną bezwodną, która rozpuszcza oleje, nie rozpuszcza zaś parafiny, po czym odsącza się parafinę i do przesączu, stanowiącego roztwór cennych olejów w pirydynie bezwodnej, dodaje się 2% do 2,5% wody, dzięki czemu roztwór dzieli się na dwie warstwy, z których górna składa się zasadniczo z olejów cennych, podczas gdy dolna zawiera rozpuszczalnik wraz z małymi ilościami rozpuszczonego w nim oleju.

E d e l e a n u G e s e l l s c h a f t
m. b. H.

Zastępca: inż. B. Müller
rzecznik patentowy

