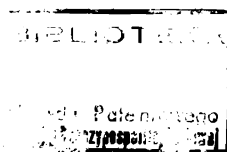


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19175.

Kl. 23 b, 1/05.

Standard Oil Development Company
(Linden, New Jersey, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wytwarzania cennych olejów smarowych.

Zgłoszono 7 lipca 1930 r.

Udzielono 7 października 1933 r.

Pierwszeństwo: 18 lipca 1929 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy wyrobu cennych olejów smarowych z olejów węglowodorowych ciężkich w drodze poddawania ich obróbce wodorem w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem.

Jak wiadomo, ciężkie oleje węglowodorowe lub inne materiały zawierające węgiel, w rodzaju np. past węglowych i t. p., można korzystnie przetwarzać na oleje węglowodorowe o niskim punkcie wrzenia, nadające się zwłaszcza do napędu silników i do oświetlania, poddając materiał pierwotny obróbce wodorem pod ciśnieniem w temperaturach około 400°C. Procesy te prowadzi się w ten sposób, że materiał przetwarza się możliwie całkowicie w oleje niskowrzące, a pozostającą niewielką ilość nieprzetworzonego materiału, prze-

rabia następnie na oleje smarowe. Te cięższe nieprzetworzone części oleju dają jednak smary gorsze. Stwierdzono obecnie, że można otrzymać oleje smarowe o własnościach znacznie doskonalszych, o ile obróbkę wodorem prowadzi się pod wysokimi ciśnieniami i w wysokich temperaturach w ten sposób, że przerabia się nie więcej niż 20%, a jeszcze lepiej nie więcej niż 5 ÷ 10% materiału pierwotnego na niskowrzące (poniżej 205°C) węglowodory.

Sposób niniejszy przedstawiony jest w poniższym opisie a odpowiednie urządzenie wyobrażone na rysunku.

Na rysunku 1 oznacza wężownicę rurową, umieszczoną w piecu 2, do ogrzewania oleju surowego lub podobnego surowca do wysokiej temperatury. Wężownica 1 połą-

czona jest zapomocą rury 3 ze zbiornikiem reakcyjnym 4, wysokopiętnym, odpornym na działanie wysokich temperatur oraz na działanie żrących odczynników. Zbiornik 4 można chronić od nadmiernej utraty ciepła, stosując warstwę izolacyjną 4', i utrzymywać go w żądanej temperaturze zapomocą np. wewnętrznego ogrzewania elektrycznego. Można również korzystnie część zawartości usunąć ze zbiornika przewodem 5 i przy pomocy pompy 6 przeprowadzić raz jeszcze przez węzownicę grzejną 1. Wodór albo gaz bogaty w wolny wodór wtłacza się do węzownicy 1 przewodem 7; można go też wtłaczać do zbiornika 4 zapomocą bełkotki. Zawartość zbiornika utrzymuje się w ciągłym ruchu, np. zapomocą mieszadła 9.

Pary węglowodorów opuszczają zbiornik 4 przewodem 10 i przechodzą do odpowiedniego urządzenia, gdzie ulegają frakcjonowanemu skraplaniu. Na rysunku wyobrażono trzy skraplacze par 11, 12 i 13, umieszczone kolejno na drodze przepływu par. Z każdego skraplacza kondensat usuwa się przewodami 14, 15 i 16 przez chłodnice 17, 18 i 19 do niewidocznych zbiorników. Część kondensatu ze skraplacza 11 można zawracać do zbiornika 4 przewodem 14' zaopatrzonym w zawór. Nieskroplone pary i gazy, uchodzące ze skraplacza 13, prowadzi się do chłodnicy 20, a stąd do zbiornika rozdzielczego 21, z którego destylat usuwa się przewodem 22, gaz zaś uchodzi przewodem 23. Gaz ten, bogaty w wodór, można oczyścić i zawrócić do procesu.

Olej doprowadza się do urządzenia przewodem 24 i tłoczy pompą 25 przez przewód 26 do węzownic skraplaczy 11, 12 i 13. Podgrzany olej zbiera się w drugim przewodzie zbiorczym 27, skąd przewodem 28 i 5 dostaje się, jak wyżej, do węzownicy 1 i zbiornika 4.

Świeży wodór albo gaz bogaty w wodór czerpie się z odpowiedniego źródła (nieu-

widocznego na rysunku), spręża się przy pomocy sprężarki 29 i doprowadza do przewodu gazowego 30, zasilającego przewody 7 i 8, jak opisano powyżej.

Jeżeli stosuje się gaz uchodzący z 23, oczyszcza się go wprzód, najpierw od siarkowodoru przez zraszanie wodnym roztworem sody, następnie od lekkich węglowodorów przez zraszanie olejem.

Zgodnie z wynalazkiem olej, który zamierzamy uszlachetnić, poddaje się działaniu wodoru pod wysokim ciśnieniem, w odpowiednio podwyższonej temperaturze. Stosuje się ciśnienia wyższe od 25 atmosfer; zwykle 100 do 200 atmosfer, lub jeszcze wyższe. Temperatura w zbiorniku jest niższa od temperatury, w jakiej olej lekki wytwarza się szybko, i wynosi najlepiej około 370°C do 455°C. Wysokość temperatury zależy przede wszystkim od rodzaju materiału oraz od rodzaju użytego katalizatora. Dobiera się tak warunki, aby oleju lekkiego, wrzącego poniżej 200°C, wytworzyło się co najwyżej 20%, w niektórych przypadkach nawet 5 — 10%, w stosunku do ilości produktu wyjściowego.

W procesie według wynalazku można stosować najrozmaitsze katalizatory, jak rozdrobnione metale, z których najlepiej działają nikiel, kobalt, żelazo, chrom, molibden, wolfram i uran. Tlenki tych metali można również stosować same lub zmieszane z metalami albo innymi ich związkami.

Sposób według wynalazku zapewnia duże wydajności cennego destylatu smarowego z olejów surowych, zawierających zanieczyszczenia i nie nadających się z tego powodu jako smary. Istota tych zanieczyszczeń nie jest dokładnie znana; stanowią je prawdopodobnie związki nienasycone, należące do grupy gum lub żywic, które przeszkadzają wytłaczaniu, wypacaniu i innym procesom, zmierzającym do oczyszczania olejów w celu wytwarzania smarów. Sposobem według wynalazku można również wytwarzać dobre oleje cylindro-

wę z różnych rop, np. Coastal'skich, przy-
czem okazało się, że liczba węglowa Con-
radsona dla takich olejów cylindrowych
jest znacznie niższa, niż w olejach wytwo-
rzonych zapomocą innych metod z tychże
surowców. Można też otrzymywać dobre
oleje, o charakterze pensylwańskich, bez
uprzedniego odparafinowywania surow-
ców.

Pozostałości parafinowe, stanowiące
frakcję cięższą, niż destylat parafinowy i
niedające się wytląć ani wypocić w
zwykły sposób, można traktować sposobem
niniejszym i wytworzyć destylat, dający
się dobrze wytłaczać. Jeśli oleje są zbyt
ciężkie do bezpośredniej obróbki, można
je rozcieńczać olejami lżejszymi, jak ole-
jem gazowym. Przy użyciu katalizatora
najlepiej go zastosować w postaci zawiesi-
ny w oleju i wpompować do zbiornika. Ka-
talizator ten krąży następnie ze zbiornika

przez węzownicę 1 i zpowrotem do zbiorni-
ka w obiegu zamkniętym. Katalizator może
być również umieszczony na okruchach kao-
linowych lub tym podobnych i załado-
wany do zbiornika 4 albo też może być
umieszczony na mieszkadle 9. Krążący wo-
dór znajduje się w znacznym nadmiarze
w stosunku do ilości wiążącej się z olejem;
okazało się rzeczą korzystną stosowanie w
przybliżeniu 144 m³ tego gazu na 159 l oleju
przerabianego zgodnie z wynalazkiem,
choć można także stosować ilości więk-
sze lub mniejsze.

Przykład. Olej cylindrowy o podanych
niżej własnościach traktuje się wodorem
pod ciśnieniem 210 kg na cm² w naczyniu
reakcyjnym w temperaturze 422°C. Jako
katalizator stosuje się mieszaninę tlenków
cynku, wolframu, magnezu. Doprowadzany
olej posiada następujące własności:

Ciężar właściwy	0,9194
Temperatura zapłnienia	266°C
Lepkość (metodą Saybolta) w 37,8°C (100°F)	3710 sek.
Lepkość (metodą Saybolta) w 99°C (210°F)	176 sek.
Węgiel Conradsona	3,4%
Temperatura płynności	— 1,1°C

W procesie wytwarza się około 5% ole-
ju, wrzącego poniżej 200°C, oraz 91%

uszlachetnionego oleju o następujących
własnościach:

Ciężar właściwy	0,9030
Temperatura zapłnienia	225°C
Lepkość (metodą Saybolta) przy 37,8°C (100°F)	1049 sek.
Lepkość (metodą Saybolta) przy 99°C (210°F)	90 sek.
Węgiel Conradsona	1,4%
Temperatura płynności	+ 7,22°C.

Usuwać niewielką ilość oleju lekkiego
można podnieść temperaturę zapłnienia
powyżej 270°C.

Wydażność w pewnych przypadkach
wynosi przeszło 100% w stosunku do obję-
tości użytego oleju, zwykle zaś wydażność
wąglowa w stosunku do użytego oleju wy-

nosi nieco poniżej 100%. Oleje otrzymane
sposobem według wynalazku prócz wymie-
nionych własności, wykazują szereg innych
dodatnich właściwości, jak lepszą smarność,
zabarwienie i t. d. Zawartość siarki zоста-
je w nich znacznie zmniejszona.

Zamiast usuwać wszystkie produkty w

górną część zbiornika 4 przez przewód 10, można usuwać frakcję ciężką w postaci cieczy. Ciecz tę można rozprężyć w wieży rozdzielczej lub innym naczyniu, a oddzielony gaz i związki niżej wrzące można prowadzić do skraplacza. Pozostały olej otrzymany po rozprężeniu stanowi frakcję smarową. Zgodnie z inną odmianą sposobu, olej ciężki usuwa się jako ciecz i prowadzi do wieży frakcjonującej, w której wydziela się z niego pod odpowiednim ciśnieniem, niższym od ciśnienia w naczyniu reakcyjnym, gazy oraz składniki niżej wrzące.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać oleje najwyższej jakości, lepsze pod każdym względem od olejów naturalnych. Wyższość tę należy zawdzięczać prawdopodobnie obecności produktów rozkładowego urwodorniania węglowodorów cięższych.

Naogół polepszenie polega na podwyższeniu temperatury zapłoniczenia, korzystniejszym przebiegu krzywej wiskozy w zależności od temperatury, na obniżeniu liczby węglowej Conradsona, na obniżeniu temperatury płynności oraz na zwiększeniu ciężaru właściwego. Jakkolwiek niektóre oleje dotychczasowe wykazują jedną lub kilka właściwości równie dobrych, jak ole-

je wytworzone według wynalazku, jednakże można stwierdzić, że dotychczas nie istniały w handlu oleje, posiadające wszystkie te pożądane cechy jednocześnie. Prócz tego pod względem zabarwienia i własności smarnych produkty te przewyższają znane oleje, stosowane do silników spalinyowych, maszyn parowych, motorów oraz rozmaitych urządzeń mechanicznych.

Produkty według wynalazku można otrzymywać z jakiegokolwiek typu olejów ciężkich, zarówno z surowców lepszych, jak np. ropy pensylwańskiej lub ze wschodniej Wirginii, jak też z gorszych np. rop: Texas, Gulf, Kalifornii, południowej Ameryki, Kolumbii, a nawet z olejów smołowych, węglowych, lignitowych i podobnych surowców.

Wiadomo, że z pośród olejów o danej lepkości przy 37,8°C (100°F) najlepszym jest olej wykazujący najwyższą lepkość w 99°C (210°F), jeśli oczywiście jest on odpowiedni pod względem innych swych własności, jak np. temperatury zapłoniczenia albo temperatury płynności. Zależność, jaka powinna istnieć między dwiema temi wartościami dla dobrych olejów podaje nam wzór empiryczny:

$$[V\ 37,8] = 0,0758 [V99]^2 + 12,56 [V99] - 524,6.$$

We wzorze [V 37,8] oznacza lepkość, mierzoną według Saybolt'a w 37,8°C (100°F), [V 99] lepkość zmierzona w 99°C (210°F). Dla danych lepkości w 37,8°C można ze wzoru wyliczyć, jaka powinna być lepkość w 99°C. Jest to minimalna lepkość, jaką powinien wykazywać dobry olej. Wartości te podano w tabelce w drugiej rubryce. W trzeciej rubryce podano zmierzone lepkości dla olejów otrzymanych według wynalazku. Jak widać są to wartości wyższe od wymaganego minimum.

V37,8	Dolna granica V99	Dla olejów według wynalazku V99
293	50	52
503	60	64
726	70	72
1090	85	95
1488	100	114
2072	120	145
3065	150	180
4000	175	210

Podobnie rzecz się ma z oznaczeniem pozostałości węglowej metodą Conradsona.

Wzór empiryczny % węgla = 0,0047 [V 99] — 0,15 określa nam maksymalny procent węgla w zależności od lepkości mierzonej w 99°C (210°F), jaki może wykazywać dobry olej. W tabelce podano te górne granice, wyliczone dla olejów o różnych lepkościach. Wartości te dla olejów otrzymanych według wynalazku, wynoszą zwykle około 0,10%, a więc znacznie mniej.

V37,8°C	V99°C	% Reszta węglowa Górna granica
390	56	0,12%
490	64	0,15%
600	66	0,16%
720	72	0,19%
800	76	0,21%
920	86	0,26%
1200	94	0,31%
1450	105	0,34%
1800	120	0,41%
2250	140	0,51%
3220	170	0,65%
3900	215	0,86%.

Bliższe szczegóły na ten temat można znaleźć na str. 79 „Report of Committee

D-2 on Petroleum Products and Lubricants and Methods of Test Relating to Petroleum Products” 1928, wydane przez Amerykańskie Towarzystwo do Badania Materiałów.

Połączenie doskonałych lepkości we wskazanych temperaturach z niską wartością dla węgla Conradsona jest szczególnie pożądane.

Oleje otrzymane sposobem według wynalazku są również bardzo odporne przeciwko emulgowaniu i wykazują naogół, zależnie od metody wykończania oleju, liczbę S. E. niższą od 20, w niektórych wypadkach nawet 10 lub jeszcze mniej. Próbę tę wykonywa się metodą wzorcową opisaną w „Report od the Society for Testing Materials” str. 169.

Temperatury zapłoniczenia olejów otrzymanych sposobem według wynalazku, są wyższe niż olejów (o tej samej lepkości) używanych dotychczas; zwłaszcza wyraźnie uwidacznia się to dla olejów o lepkości około 500 sek. w 99°C. Podwyższenie wynosi 7° ÷ 12°C w stosunku do temperatur zapłoniczenia, obliczonych zapomocą wzorów empirycznych dla danej lepkości oleju.

1. Temperatura zapłoniczenia = 0.50 [V37.8] + 300 (Wzór słuszny dla olejów o lepkości 100 ÷ 300 sek. w 37,8°C met. Saybolta)
2. Temperatura zapłoniczenia = [V99] + 410 (Wzór słuszny dla olejów o lepkości powyżej 50 sek. w 99°C met. Saybolta).

Sposobem według wynalazku można otrzymać z surowców takich, jak ropy z Gulf Coast lub Kolumbji, oleje, które prócz wyżej wymienionych zalet wykazują niskie temperatury płynności. W tabelce poniższej w ostatniej kolumnie podano te tem-

peratury dla różnych olejów. W pierwszej kolumnie podane są lepkości; w drugiej i trzeciej temperatury zapłoniczenia obliczone ze wzoru i znalezione dla olejów otrzymanych sposobem według wynalazku.

Lepkość według Saybolta.	Temperatura zapłoniczenia. Dolna granica obliczona ze wzoru.	Oleje według wynalazku. Temperatury zapłoniczenia i rozplywania się znalezione.	
100 w 37,8°C	177°C	187,8°C	— 17,8°C
150 „	190°C	193,4°C	„
200 „	204°C	210°C	„
250 „	218,5°C	224°C	„

Lepkość według Saybolta.	Temperatura zapłonie- nia. Dolna granica obliczona ze wzoru.	Oleje według wynalazku.	Temperatury zapłoniczenia i rozplwiania się znalezione.
300 w 37,8°C	232,3°C	238°C	— 17,8°C
48 w 99°C	237°C	240,6°C	"
58 "	242°C	246°C	"
65 "	246°C	254,5°C	"
80 "	254°C	262,7°C	"
95 "	263°C	274°C	"
115 "	274°C	279,5°C	"
130 "	282°C	290,6°C	Poniżej — 6,7°C
150 "	293°C	301,6°C	"
170 "	304°C	310°C	— 3,9°C
190 "	316°C	326,7°C	— 1,1°C.

Zawartość siarki w olejach według wynalazku może być bardzo niska; w każdym razie niższa od 0,10%, a jeśli zachodzi potrzeba można ją jeszcze znacznie zmniejszyć aż do 0,01%.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku, odpowiednio wykończone, to jest potraktowane alkalkami oraz ewentual-

nie redestylowane pod zmniejszonym ciśnieniem są bardzo odporne na utlenianie. Poddano olej taki oraz porównawczą próbkę oleju wysokiego gatunku utlenianiu, przepuszczając przez jednakowe ich ilości wagowe powietrze ze stałą szybkością, w temperaturze 232°C. Poniżej podano tabelkę wyników prób.

	Pierwotny olej uwodorniony	Po utlenianiu przez 12 godz. w temp. 232,3° C	Pierwotny olej z ropy pensyl- wańskiej	Po utlenianiu przez 12 godz. w 232,3° C
Ciężar właściwy	0.8911	—	0.8905	—
Lepk. 37,8°C (met. Saybolta)	711 sek.	3300 sek.	716 sek.	4347 sek.
Lepk. 99°C (met. Saybolta)	76 sek.	178 sek.	74,5 sek.	200 sek.
Barwa (met. Robinson'a)	9	—	$\frac{3}{4}$	—
Kwasowość w $\frac{\text{mg. KOH}}{\text{gr. oleju}}$	ślady	0.45	0,05	0.57
Strata przez ulatnianie w %	—	14.2%	—	14.6%

Z powyższego wynika, że nowe produkty przewyższają olej pensylwański pod względem odporności na utlenianie. Przy pomocy podobnych prób można wykazać, że kwasowość po 12 godz. przepuszczania powietrza z szybkością 0,14 m³/min w temperaturze 232,3°C nigdy nie wzrasta ponad 0,50, a można ją nawet obniżyć aż do 0,25. Oleje według wynalazku znacznie mniej gęstnieją podczas utleniania i znacznie pod

tym względem przewyższają oleje pensylwańskie o tej samej lepkości w 99°C.

Również zabarwienie olejów (cięższych), otrzymanych sposobem według wynalazku ma dobry zielonkawy odcień, niczem nie różniący się od zabarwienia najlepszych olejów handlowych, przyczem osiąga się to bez traktowania kwasem lub gliną.

W poniższej tabelce podano własności 4-ch olejów otrzymanych sposobem we-

dług wynalazku. Jak widać posiadają one wszystkie dodatnie cechy opisane powyżej

i stanowią produkty dotychczas w handlu niespotykane.

	I	II	III	IV
CieŜar właściwy	0.8940	0.8962	0.8939	0.8899
Lepk. Say. 37,8°C . . .	293 sek.	500 sek.	831 sek.	1426 sek.
" " 99°C	53 sek.	64 sek.	76 sek.	116 sek.
Temperatura płynności . .	— 9,4°C	— 6,7°C	— 6,7°C	— 6,7°C
Temperatura zapłonicnia .	246°C	257,2°C	265°C	304°C
Reszta węglowa (według Conradsona)	0.10%	0.120%	0.198%	0.40%

Należy zaznaczyć, że oleje opisywane są olejami niezłożonemi, do których nie dodano substancji tłuszczowych; zawierają one prawie wyłącznie węglowodory, o bok niewielkich ilości zanieczyszczeń w postaci siarki i azotu. Oleje te można stosować jako domieszki, i do tego celu są one bardzo poŜądane.

Oleje jak wyŜej powiedziano mogą stanowić destylaty lub oleje pozostałościowe, prócz tego nie wymagają traktowania kwasem lub gliną w celu wykończenia, chociaŜ bez uszczerbku można je takŜe w i ten sposób przerabiać.

PoniewaŜ nie wymagają one traktowania kwasami, więc są wolne od produktów polimeryzacji. Najbardziej poŜadany sposóbem wykończenia ich jest przemylwanie alkajami oraz destylacja w próŜni lub z parą wodną. W razie potrzeby można olej odparafinować, zwaŜcza jeœli oleje pierwotne są bogate w parafinę, albo jeœli poŜadany jest bardzo niski punkt płynności.

ZastrzeŜenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cennych ole-

jów smarowych z cięŜkich węglowodorów naftowych, znamienny tem, że cięŜkie węglowodory naftowe poddaje się działaniu wodoru lub gazu obfitującego w wolny wodor, z zastosowaniem katalizatora lub bez niego, pod ciśnieniem powyŜej 25 atm i w temperaturze powyŜej 371°C, ograniczając wytwarzanie olejów węglowodorowych, wrzających poniŜej 205°C, do ilości nie większej niŜ 20% pierwotnego surowca, poczem produkt, który w ten sposób zostaje uwolniony od zanieczyszczeń, przerabia dalej w znany sposób na olej smarowy.

2. Sposób wedlug zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się ciśnienie powyŜej 200 atm i temperatury 371° ÷ 455°C.

3. Sposób wedlug zastrz. 1, 2, znamienny tem, że wytwarzanie olejów niskowrzających ogranicza się do 5 ÷ 10% przerabianego surowca.

Standard Oil
Development Company.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

