

URZĄD PATENTOWY



C 10g 41/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 27104.

Kl. 23 c, 1.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania smarów nadających się również jako dodatki do smarów.

Zgłoszono 31 stycznia 1933 r.

Udzielono 24 sierpnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 6 lutego 1932 r. dla zastrz. 7; 26 marca 1932 r. dla zastrz. 1 i 2;
23 czerwca 1932 r. dla zastrz. 3; 21 lipca 1932 r. dla zastrz. 6 (Niemcy).

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania substancyj, które same są dobrymi smarami, ale które są zwłaszcza cenne jako środki polepszające właściwości innych smarów.

W sposobie według wynalazku niniejszego niektóre materiały wyjściowe traktuje się za pomocą cichych wyładowań elektrycznych, najlepiej za pomocą wyładowań o wielkiej częstotliwości, przy czym tego rodzaju traktowanie nosi nazwę „woltolizacji”.

Wytwarzanie smarów przez woltolizację było wielokrotnie i wszechstronnie badane i w związku z tym wykonywane były liczne próby. Tak więc proponowano, aby

woltolizacji poddawać oleje roślinne lub zwierzęce albo ich mieszaniny z olejami mineralnymi. Stosowano również oleje węglowodorowe, np. takie oleje, które otrzymuje się przy ekstrakcji lub podczas rozszczepiającego uwodorniania stałych materiałów węglowych lub też podczas rozszczepiającego uwodorniania albo krakowania ciekłych materiałów węglowych.

Produkty wytwarzane za pomocą wyżej opisanych sposobów mogą być użyte jako oleje smarowe w razie potrzeby po uprzednim oddzieleniu nie zmienionego materiału wyjściowego, który można ponownie poddać woltolizacji. Wzmiankowane wyżej produkty można również mieszać z innymi

olejami smarowymi; np. proponowano, aby przy pomocy woltolizacji wytwarzać produkty, których lepkość jest większa od żądanej, a następnie mieszać je z olejami węglowodorowymi o mniejszej lepkości.

W znanych wzmiąnkowanych wyżej sposobach jako materiały wyjściowe stosuje się materiały ciekłe. W przeciwieństwie do tego w sposobie według wynalazku stosuje się jako materiały wyjściowe materiały stałe, zwłaszcza węglowodory parafinowe, co właśnie stanowi cechę znamionną sposobu według wynalazku.

W związku z powyższym proponowano już, aby oleje smarowe wytwarzać przez poddawanie kondensacji węglowodorów parafinowych, składających się całkowicie lub przeważnie z miękkiej lub twardej parafiny. Kondensację tę przeprowadza się przy pomocy cichych wyładowań elektrycznych. Od wytworzonych produktów oddziela się nie zmienioną parafinę i przerabia ją ponownie. Wytworzone produkty są dobrymi smarami. Produkty kondensacji wytworzone w powyższy sposób, mogą być również użyte z korzyścią jako dodatki do olejów smarowych. Posiadają one zdolność poprawiania właściwości olejów smarowych, zwłaszcza obniżają one ich punkt krzepnięcia. Jednakże te produkty kondensacji, wytworzone przy pomocy cichych wyładowań elektrycznych, nie odpowiadają wszystkim stawianym im w praktyce wymaganiom, które stały się bardzo wysokie w ciągu ostatnich lat.

Z tego powodu poddano dokładnym badaniom procesy, zachodzące przy woltolizacji węglowodorów. Badania te doprowadziły do stwierdzenia, że szczególnie cenne produkty otrzymuje się, gdy woltolizacji poddaje się materiały o pewnych ściśle określonych cechach znamionnych, których nie posiadają miękkie i twarde parafiny, znajdujące się w obiegu handlowym Europy, a których średni ciężar cząsteczkowy nie przekracza 330.

Stwierdzono następnie, że produkty, wytworzone w ten sposób, można polepszyć przez usunięcie z nich niektórych składników, które w większym lub mniejszym stopniu pogarszają ich właściwości. Takimi składnikami są w pierwszym rzędzie nie zmienione materiały wyjściowe oraz substancje o charakterze oleju średniego.

Poniżej podano dokładny opis sposobu według wynalazku, z którego jasno wynikają wszystkie cechy znamienne wynalazku niniejszego.

Bardzo odpowiednim materiałem wyjściowym są węglowodory parafinowe o ciężarze cząsteczkowym ponad 350. Jako taki materiał wyjściowy można stosować nie które składniki parafiny lub substancje o jeszcze większym ciężarze cząsteczkowym, wrzące pod ciśnieniem 2 mm słupa rtęci powyżej 300°C, np. cerezynę, ozokeryt, neftgil, hatcretine (Ullmann, Encykl. Chem. 2 wyd. tom 4, str. 603 i 604). Substancje tego rodzaju można również wytworzyć syntetycznie, np. przez elektrolizę kwasów tłuszczowych lub przez rozszczepiające uwodornienie substancji woskowych z następną kondensacją w obecności środków kondensujących, np. chlorku glinowego (porównaj przykład I).

Cenne produkty otrzymuje się również poddając woltolizacji mieszaniny składające się przeważnie z węglowodorów parafinowych o średnim ciężarze cząsteczkowym ponad 350 i o punkcie wrzenia ponad 300°C przy bardziej zmniejszonym ciśnieniu, pochodnych tych węglowodorów parafinowych i twardej lub miękkiej parafiny lub olejów węglowodorowych bogatych w wodor i zawierających więcej niż 13, a najlepiej ponad 14,5 części wodoru na każde 100 części węgla. Te oleje węglowodorowe zawierają znaczne ilości parafiny, np. 10% lub 30% albo i więcej. Jako tego rodzaju domieszki można stosować gacz parafinowy, parafinę surową, maź z ropy, surowe oleje smarowe, zawierające wosk parafino-

wy, lub inne oleje, np. olej parafinowy, olej wrzecionowy, olej maszynowy, olej ze smoły, olej cylindrowy, uwodornione naftaleny, wysokowrzące produkty, najlepiej bogate w wodór, uzyskane przez rozszczepiające uwodornienie materiałów takich, jak węgiel, maź, ropa i tym podobne (porównaj przykład II).

Jako pochodne węglowodorów parafinowych o ciężarze cząsteczkowym ponad 350 można stosować olej mineralny, łój, tłuszcz z wełny, tran rybi, a także woski, np. wosk montanowy lub wosk pszczelny. Ponadto można stosować alkohole o dużej cząsteczce, jak alkohol cerylowy, lub kwasy o dużej cząsteczce, jak kwas cerotynowy, a także estry o dużej cząsteczce, np. glicerydy kwasów tłuszczowych takich, jak kwas stearynowy, palmitynowy, oleinowy lub laurynowy. Zawartość w mieszaninie materiałów o ciężarze cząsteczkowym ponad 350 wynosi zwykle od 5 do 25%, czasem jednakże może być znacznie większa, np. 80 lub 90%.

Woltolizację mieszanin dobrze jest przeprowadzać w obecności haloidków metali, zwłaszcza jodków, lub organicznych związków chlorowcowych, np. chlorowcopochodnych benzenu, toluenu, ksylenu, naftalenu, etanu lub metanu. Dodatek haloidków, zwłaszcza jodków, a także tlenków metali, polepsza barwę produktów końcowych.

Można również do mieszaniny wyjściowej przed woltolizacją dodawać węglowodory aromatycznych, np. naftalenu, tetrahydro- lub dekahydronaftalenu, o ile produkty te nie są już zawarte w materiałach wyjściowych. Korzystną jest rzeczą dodawanie węglowodorów aromatycznych o dużej cząsteczce, np. antracenu lub fenantrenu, albo produktów kondensacji lub polimeryzacji nienasyconych węglowodorów o małej cząsteczce.

Przy obróbce wspomnianych materiałów wyjściowych za pomocą cichych wy-

ładowań elektrycznych w rurach ozonizacyjnych Siemens'a lub w innym urządzeniu zaleca się stosowanie rozcieńczalników, np. twardej lub miękkiej parafiny, oleju parafinowego, nafty i podobnych. Rozcieńczalników najlepiej dodaje się wówczas, gdy upłynie przynajmniej $\frac{2}{3}$ czasu potrzebnego na woltolizację. Materiał wyjściowy poddaje się na przykład działaniu cichych wyładowań elektrycznych przez około 20 godzin, następnie dopiero miesza wytworzony produkt z rozcieńczalnikiem i mieszaninę woltolizuje się jeszcze w ciągu krótszego czasu, np. w ciągu 3 — 8 godzin. Jeśli jako rozcieńczalniki stosuje się parafinę lub olej parafinowy, to jest rzeczą możliwą, że i one ulegną do pewnego stopnia kondensacji. Ponieważ jednak, jak powiedziano, środka rozcieńczającego dodaje się później i podlega on działaniu cichych wyładowań krócej, przeto jego stopień kondensacji jest znacznie mniejszy, niż materiału wyjściowego, dzięki czemu skondensowany produkt wyjściowy można po zakończeniu woltolizacji z łatwością oddzielić od rozcieńczalnika, np. przez destylację. Jako rozcieńczalników można używać także rozpuszczalników, np. dwuchloroetanu, czterochloroetanu, czterochlorobenzenu lub aniliny, przy czym po zakończeniu woltolizacji usuwa się je przez destylację lub przy pomocy rozpuszczalnika. Następnie korzystnie jest oddzielać nie zmieniony materiał wyjściowy od produktu kondensacji przez traktowanie odpowiednim rozpuszczalnikiem albo przez destylację.

Jest często rzeczą korzystną poddawanie materiałów wyjściowych, przed traktowaniem ich za pomocą cichych wyładowań elektrycznych, wstępnej obróbce w celu wzbogacenia ich w substancje o dużej cząsteczce, dzięki czemu będą mogły one dawać wyjątkowo cenne produkty woltolizacji.

Jeden ze sposobów takiej obróbki wstęp-

nej polega na destylacji materiału wyjściowego, przez co parafiny lub oleje, zawierające parafiny, można rozdzielić na frakcje o różnym ciężarze cząsteczkowym. Destylację prowadzi się najlepiej pod ciśnieniem 10 — 20 mm słupa rtęci i w temperaturze 200° — 300°C, najlepiej 260 — 290°C. Korzystną jest rzeczą stosowanie podczas destylacji pary wodnej lub innych par albo gazów, np. wodoru, azotu, dwutlenku węgla lub par benzyny, przy czym uzyskuje się frakcje o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, podczas gdy frakcje o większym ciężarze cząsteczkowym pozostają w kotle destylacyjnym. Można w ten sposób np. rozdzielić parafinę o średnim ciężarze cząsteczkowym 310 na prawie równe części parafiny o średnim ciężarze cząsteczkowym 280 i parafiny o średnim ciężarze cząsteczkowym 353. Z frakcji o większym ciężarze cząsteczkowym można przez woltolizację wytworzyć produkt, który po dodaniu go do olejów smarowych znacznie polepsza ich właściwości.

Inny sposób przygotowywania materiałów wyjściowych do woltolizacji polega na wstępnym uwodornianiu wodorem lub gazami zawierającymi wodór w wyższych temperaturach i najlepiej pod zwiększonym ciśnieniem, przez co uzyskuje się produkty szczególnie bogate w wodór. W ten sposób można parafiny lub inne materiały wyjściowe o dużej cząsteczce, zawierające mniej niż 14,5 części wodoru na 100 części węgla, wzbogacić w wodór. Korzystną jest rzeczą przeprowadzanie uwodorniania w obecności katalizatorów, najlepiej związków metali, należących do grup 2 — 8 układu okresowego, np. tlenków lub siarczków miedzi, cynku, cyny, wanadu, molibdenu, wolframu, chromu, uranu, renu, manganu, kobaltu lub niklu. Temperatury stosuje się od 100° do 500°C, najlepiej od 100° do 350°C. Ciśnienia mogą się wahać w szerokich granicach, np. począwszy od 10 atm aż do 1 000 atm i wyżej. Warunki uwodorniania

dobiera się w taki sposób, aby uwodornianie zachodziło bez rozszczepiania na związki o mniejszej cząsteczce.

Inna obróbka wstępna polega na poddawaniu materiału wyjściowego ekstrakcji. Jako rozpuszczalniki stosuje się skroplone gazy węglowodorowe, zwłaszcza ciekły etan lub propan albo ich mieszaniny, a także ciekły dwutlenek siarki, fenol, nitrobenzen, anilinę, furfuroł, ketony, ketonokwasy albo mieszaniny cykloheksanu z metanolem. Droga ekstrakcji udaje się rozdzielić materiał wyjściowy na frakcje bogate i ubogie w wodór. Frakcje bogate w wodór po woltolizacji dają produkty o bardzo dużej lepkości, przy czym nie zmieniają się w sposób niepożądany inne ich właściwości (porównaj przykłady III i IV).

Można również materiał wyjściowy poddać rafinacji przez traktowanie go środkami rafinującymi, np. kwasem siarkowym, ziemią bielącą, chlorkiem glinu, chlorkiem cynku, fluorkiem boru, chlorkiem żelaza lub kwasem chromowym. W ten sposób usuwa się zarówno składniki ubogie w wodór, jak i zanieczyszczenia zmniejszające następnie wartość olejów woltolizowanych.

Materiał wyjściowy można również rozpuszczać w odpowiednich rozpuszczalnikach i następnie wydzielać z roztworu różne składniki oddzielnie. Można np. materiał wyjściowy rozpuścić w eterze i wytrącić składniki o dużej cząsteczce przez dodanie acetonu. To wydzielanie skutecznia się przez stopniowe dodawanie środka wytrącającego. Dobre rezultaty osiąga się przez rozpuszczenie w eterze i wytrącenie alkoholem, rozpuszczenie w chloroformie i wytrącenie alkoholem, rozpuszczenie w chlorowanym etylenie i wytrącenie acetonem itd. Stopniowe wydzielanie można ułatwić przez równoczesną zmianę temperatury, np. przez obniżenie temperatury.

Stosując materiały wyjściowe, złożone całkowicie ze składników stałych, np. parafiny, wosku montanowego lub innych wos-

ków, można również rozdzielać je na frakcje o różnym punkcie topnienia lub różnym ciężarze cząsteczkowym przez frakcjonowaną krystalizację. Można również materiał wyjściowy wytrącić z roztworu przez silne chłodzenie, np. do -40°C , i następnie rozdzielić otrzymany osad na poszczególne frakcje przez poddanie procesowi pocenia w temperaturach stopniowo wzrastających. Wyżej wspomniane sposoby rozdzielania materiału wyjściowego na frakcje można łączyć ze sobą.

Materiały wyjściowe, zawierające parafinę twardą lub inne substancje woskowe oraz olej węglowodorowy, i bogate w wodór, dobrze jest częstokroć poddać łagodnemu krakowaniu w temperaturach 450° — 550°C , przy czym należy uważać, aby możliwie mała ilość (poniżej 20%) składników o dużej cząsteczce, a zwłaszcza parafiny lub wosku ulegała rozkładowi na składniki niżej wrzące. Korzystną jest rzeczą prowadzenie krakowania w obecności wodoru, najlepiej pod ciśnieniem np. od 50 do 500 atmosfer i w obecności takich katalizatorów o działaniu odwodorniającym, jak miedź, molibden, wanad, wolfram, żelazo, nikiel, glin lub tytan albo tlenki lub siarczki tych metali. W razie potrzeby chłodzi się uzyskane produkty rozcieńczając je uprzednio rozpuszczalnikami takimi, jak benzyna, nafta, ketony, alkohol, chlorowany alkohol lub mieszaniny tychże, do temperatury -10°C lub jeszcze niżej, np. -30° do -40°C . Wydzielone przy tym osady parafin o dużej cząsteczce oddziela się mechanicznie, np. na wirówkach lub filtrach. Otrzymaną parafinę można rozdzielić na frakcje albo wprost użyć jej jako produktu wyjściowego do woltolizacji.

Inny sposób wstępnego traktowania materiału wyjściowego, poddawanego następnie działaniu cichych wyładowań elektrycznych, polega na oddzielaniu cennych stałych parafin z pozostałości podestylacyjnej ropy naftowej lub podobnych produk-

tów przez zmieszanie ich z lekką benzyną, zwłaszcza z benzyną zawierającą węglowodory o więcej niż 5, lecz mniej niż 9 atomach węgla w cząsteczce, oziębienie mieszaniny do niskich temperatur i odsączenie lub odwirowanie, ewentualnie w kilku zabiegach. Oddzieloną parafinę można następnie łatwo pozbawić żywic lub asfaltów, np. przez destylację w próżni.

Jako benzyny lekkie stosuje się frakcje, wrzące między 30° — 100°C , uzyskane przez destylację np. ropy naftowej lub przez rozkładowe uwodornianie węgla, mazi, ropy, a także przez krakowanie smoły lub ropy naftowej. Nadają się tu zwłaszcza lekkie benzyny bogate w wodór.

Surową maź parafinową miesza się np. z 2 do 8-okrotną ilością benzyny lekkiej, chłodzi do niskich temperatur, najlepiej poniżej -10°C , np. do -25°C , i wydzieloną przy tym parafinę oddziela się przez filtrowanie lub odwirowywanie. Korzystną jest rzeczą przeprowadzanie chłodzenia i oddzielania w kilku zabiegach, np. raz w temperaturze 0°C i drugi raz w temperaturze -25°C . Parafinę, otrzymaną w ten sposób, poddaje się destylacji w próżni do temperatury 400°C w celu usunięcia żywic i asfaltów.

Parafina, uzyskana według powyższego sposobu i poddana woltolizacji, daje produkt, który znacznie obniża punkt krzepnięcia olejów smarowych.

W wielu przypadkach korzystną jest rzeczą prowadzenie woltolizacji tak długo, aż lepkość wytworzonego produktu w temperaturze 99°C wzrośnie do 10° Englera lub jeszcze wyżej, np. od 15° do 50° Englera.

Jak już wspomniano, stwierdzono również, że produkty, wytworzone przez woltolizację, można często ulepszyć poddając je przeróbce mającej zwłaszcza na celu usunięcie niepożądanych składników, które przeważnie się w nich znajdują. Często zawierają one mniej lub więcej takich węglo-

wodorów parafinowych, które znajdują się w zwykłej twardej lub miękkiej parafinie lub substancjach o dużej cząsteczce. Próbowano przeto ulepszyć surowe produkty woltolizacji przez usuwanie z nich takich węglowodorów parafinowych, np. przez wymrażanie. Stwierdzono jednakże, że chociaż takie wymrażanie lub podobna czynność prowadzi do znacznego polepszenia surowych produktów woltolizacji, jednak nie usuwa w ten sposób wszystkich wad. Dalsze badania wykazały, że podczas woltolizacji tworzy się stosunkowo duża ilość produktów o charakterze oleju średniego, które pogarszają znacznie właściwości produktów woltolizacji. Z tego też powodu okazało się rzeczą konieczną usunięcie nie tylko węglowodorów parafinowych, lecz także olejów średnich.

Obecność powyższych substancji w produktach woltolizacji pogarsza znacznie ich jakość. Obniżają one znacznie punkt zapłonu, punkt krzepnięcia, lepkość i właściwości smarowe produktów woltolizacji. Jeżeli jednak z produktów woltolizacji usunie się powyższe substancje, wówczas otrzymuje się produkty o doskonałych właściwościach. Wspomniana przeróbka dodatkowa jest zwłaszcza korzystna w przypadkach, gdy produkty woltolizacji stosuje się do polepszenia innych olejów smarowych, ponieważ wynik, osiągnięty przez dodanie pewnej ilości takiego produktu woltolizacji, jest znacznie lepszy od wyniku, jaki uzyskuje się przez dodanie takiej samej ilości produktu woltolizacji, który jednak nie został poddany wspomnianej wyżej przeróbce dodatkowej. Jednym ze sposobów przeróbki wstępnej jest destylacja produktu surowego. Przeprowadza się ją najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem i najkorzystniej z parą wodną lub gazami. Aby nie usuwać cennych składników surowego produktu woltolizacji, nie należy przekraczać zwykle przy destylacji temperatury 280°C.

Jeśli destylację przeprowadza się z pa-

rą wodną, wodorem, azotem, dwutlenkiem węgla, parami benzyny lub gazami, uchodzącymi przy rozkładowym uwodornianiu, lub z gazami koksowniczymi, wówczas można obniżyć temperaturę destylacji o 20° — 30°C. Podczas destylacji usuwane są szkodliwe składniki, ulepszone zaś produkty woltolizacji pozostają w kotle. Destylację dobrze jest przeprowadzać w obecności środków absorpcyjnych, np. ziemi bielącej. Środki absorpcyjne usuwa się z pozostałości poddestylacyjnej np. przez rozcieńczenie jej rozpuszczalnikiem, np. benzyną, naftą albo eterem, i następne filtrowanie lub odwirowanie. Oleje woltolizowane uwalnia się od rozpuszczalnika przez destylację lub wytrącenie przy pomocy odpowiednich odczynników, np. acetonu lub alkoholu — jeśli rozpuszczalnikiem był eter (porównaj przykład V).

Szkodliwe składniki, obecne w surowych produktach woltolizacji, można również usuwać przez ekstrakcję stosując z korzyścią w temperaturze zwykłej jako środki ekstrakcyjne gazy węglowodorowe, skroplone przez chłodzenie lub pod ciśnieniem. W tym celu miesza się produkt woltolizacji z 4 do 6-okrotną ilością skroplonych węglowodorów, np. metanu, etanu, propanu, butanu, etylenu, propylenu lub mieszaniny tych węglowodorów. Korzystną jest rzeczą stosowanie propanu lub etanu albo mieszaniny propanu i etanu. Ekstrakcję przeprowadza się w naczyniu wytrzymałym na wysokie ciśnienie. Składniki o małej cząsteczce, obecne w produkcie woltolizacji, zostają rozpuszczone, podczas gdy cenne składniki nie rozpuszczają się. Tworzą się dwie warstwy, które się rozdziela. Przez stopniowe obniżanie temperatury roztworu można kolejno wydzielać z niego produkty o różnych ciężarach cząsteczkowych.

Można również rozcieńczać surowe produkty woltolizacji węglowodorami o małej cząsteczce takimi, jak gazolina, nafta lub

chlorowcowe pochodne węglowodorów, np. tróchloroetan, a następnie przez oziębienie mieszaniny spowodować wydzielenie się niepożądanych składników, zwłaszcza parafiny. W tym przypadku rozcieńcza się produkt woltolizacji jednym z wymienionych rozpuszczalników i roztwór chłodzi do temperatury od -8°C do -30°C , przez co wytrąca się parafinę, którą się następnie odfiltrowuje lub odwirowuje. Roztwór, zawierający cenne składniki produktu woltolizacji, jak również jego składniki nisko wrzące, uwalnia się przez destylację od rozcieńczalnika i od wspomnianych składników nisko wrzących. Parafina wydzielona z produktu woltolizacji może być ponownie użyta do woltolizacji. Jeżeli chłodzenie przeprowadza się w kilku zabiegach, to uzyskuje się kilka frakcji parafiny.

Surowy produkt woltolizacji można również rozpuścić w rozpuszczalniku, np. w eterze lub nafcie, następnie dodać acetonu, przez co cenne składniki zostają wytrącone z roztworu. Acetonu można dodawać w kilku porcjach, dzięki czemu uzyskuje się cenne produkty woltolizacji w kilku frakcjach o różnej lepkości. Frakcje o większej lepkości stosuje się do polepszenia olejów smarowych, podczas gdy frakcje o małej lepkości używa się wprost jako smaru. Wspomniane wytrącanie można przeprowadzać jednocześnie ze stopniowym obniżaniem temperatury roztworu. W ten sposób po wytrąceniu cennych składników z roztworu surowych produktów woltolizacji można również wytrącić w dwóch lub większej liczbie frakcji parafinę zawartą w roztworze, podczas gdy nisko wrzące składniki, wytworzone podczas woltolizacji, pozostają rozpuszczone w rozpuszczalniku. Produkt woltolizacji można rozpuścić również w innych rozpuszczalnikach i wytrącać innymi środkami, na przykład można produkt woltolizacji rozpuścić w eterze i wytrącić alkoholem albo rozpuścić w trój-

chloroetanie i wytrącić acetonem (porównaj przykład VI).

Polepszenie surowego oleju woltolizowanego można również osiągnąć przez uwodornienie. W tym celu wspomniany produkt traktuje się w temperaturach 100° — 450°C wodorem, najlepiej pod ciśnieniem od 20 do 1 000 atm w obecności katalizatora, najlepiej tlenku lub siarczku metalu 5 — 6 grupy układu okresowego albo niklu lub kobaltu. Uwodornianie można przeprowadzać w obecności rozcieńczalnika, np. ciężkiego oleju lub nafty, zawierających ponad 15 części wodoru na 100 części węgla i wolnych od asfaltu. Czas trwania uwodorniania dobiera się tak, aby nie wywołać rozszczepienia się produktów woltolizacji na produkty o małej cząsteczce. Uwodornianie poprawia liczbę jodową produktu woltolizacji. Uwodorniony produkt można również poddać destylacji lub oczyścić go przez rozpuszczenie w rozpuszczalniku i następne wytrącenie (porównaj przykład VII).

W celu usunięcia składników o charakterze oleju średniego oraz węglowodorów parafinowych można połączyć kilka wyżej wspomnianych sposobów rafinacji, np. surowy produkt woltolizacji wprawdzie poddaje się destylacji, a następnie z pozostałości usuwa się parafinę przez ekstrakcję albo w inny sposób. Surowy produkt woltolizacji można również poddać wprawdzie destylacji, a pozostałość poddać chłodzeniu po dodaniu rozpuszczalnika. Pozostałość można również rozpuścić i następnie wytrącić, ewentualnie stopniowo, oczyszczony smar przy pomocy środków wytrącających. Inny sposób polega na tym, że surowy produkt najpierw uwodornia się, a następnie poddaje chłodzeniu, albo wprawdzie się rozpuszcza, a następnie wytrąca odczynnikiem i oczyszcza uzyskany osad przez rozpuszczenie go w rozpuszczalniku i następnie oziębienie roztworu.

Produkty uzyskane przy wyżej wspom-

nianych procesach oczyszczania można następnie traktować środkami absorpcyjnymi, np. ziemią z Florydy. Środki te mogą być również obecne podczas destylacji surowego produktu woltolizacji. Można dodawać ich przed destylacją i następnie pozostałość podestylacyjną uwalniać od nich przez dodanie rozpuszczalnika i następne odsączenie oraz odwirowanie.

Wpływ parafiny zawartej w surowych produktach woltolizacji można również usunąć przez dodanie środków, obniżających punkt krzepnięcia olejów, np. przez dodanie produktów kondensacji chlorowcowanych parafin z naftalenem w obecności chlorku glinu. Korzystną jest rzeczą jednak poddawanie produktu surowego wprawdzie destylacji w celu usunięcia olejów średnich. Środków obniżających punkt krzepnięcia olejów dodaje się w ilości 0,5% — 2%. Wspomnianych produktów kondensacji można również dodawać w ilościach od 5% do 20% lub więcej do materiału wyjściowego przed woltolizacją.

W celu wytworzenia specjalnie korzystnego produktu woltolizacji, służącego do polepszania olejów smarowych, poddaje się wyżej wspomniane produkty kondensacji procesowi woltolizacji przed dodawaniem produktów woltolizacji do olejów węglowodorowych albo też produkty woltolizacji kondensuje się w obecności katalizatorów, np. chlorku glinu lub podobnych środków kondensujących. Jeśli np. taki produkt kondensacji o lepkości 25° — 30° Englera w temperaturze 99°C podda się woltolizacji tak, iż lepkość produktu końcowego wynosi 100° Englera w temperaturze 99°C, to zwiększa się przez to o 30% jego zdolność obniżania punktu krzepnięcia olejów.

Właściwości produktów woltolizacji zależą nie tylko od składu materiału wyjściowego i następnej obróbki, lecz również i od warunków samego procesu woltolizacji. Woltolizację można przeprowadzać w obecności gazów, np. wodoru, azotu, tlenku wę-

gla, mieszaniny chlorowców z wodorem, chlorowców, dwutlenku węgla, gazów uchodzących przy rozkładowym uwodornianiu, gazów koksowniczych, par benzyny i gazu ziemnego. Można też stosować katalizatory, np. sproszkowane metale, molibden, wolfram, wanad lub miedź; tlenki metali, zwłaszcza tlenki wyżej wspomnianych metali, albo organiczne związki chlorowcowe, np. chlorowcowe pochodne metanu, etanu, benzenu, toluenu, albo też sproszkowany węgiel lub środki absorpcyjne, np. ziemię z Florydy lub aktywny kwas krzemowy (żel krzemowy). Jakość wytworzonych produktów zależy również od częstotliwości prądu zmiennego i czasu jego działania. Częstotliwość ta waha się w granicach od 50 do 50.000 lub większej liczby okresów na sekundę. Okres czasu woltolizacji zależy więc nie tylko od stopnia kondensacji lub polimeryzacji, jaki ma być osiągnięty, lecz również i od częstotliwości użytego prądu. Do osiągnięcia tego samego stopnia kondensacji lub polimeryzacji potrzebny jest okres czasu tym mniejszy, im większa jest częstotliwość prądu, np. jeśli pracuje się przy tym samym napięciu i podnosi częstotliwość 10-ciokrotnie w stosunku do wartości pierwotnej, to skraca się czas potrzebny do przeprowadzenia reakcji do $\frac{1}{10}$ pierwotnej wartości. Jakość produktów woltolizacji zależy również od stosowanego napięcia prądu. Najlepsze wyniki woltolizacji otrzymuje się przy zastosowaniu rurek ozonizacyjnych Siemens'a przy napięciu 7.000 do 8.000 woltów i ciśnieniu 1 — 10 mm słupa rtęci. W przypadku urządzeń dużych stosuje się napięcie 4.000 — 5.000 woltów lub wyższe i ciśnienie 5 — 10 cm słupa rtęci.

Produkty, wytwarzane sposobem według wynalazku niniejszego, albo same są cennymi olejami smarowymi lub smarami, albo też mogą być używane z korzyścią jako dodatki w celu obniżania punktu krzepnięcia lub też poprawiania krzywej zależności

lepkości od temperatury innych olejów smarowych.

Jak wspomniano wyżej, specjalny rodzaj produktów, nadających się do polepszania innych smarów, otrzymuje się w postaci produktów oleistych o dużej lepkości przez przeprowadzanie woltolizacji w obecności katalizatorów kondensujących.

Jako katalizatory kondensujące można stosować chlorek glinu, fluorek boru i chlorek cynku, w ilości np. od 10 do 20% lub większej. Temperaturę reakcji utrzymuje się (najlepiej) w granicach od 20° do 200°C, przy czym produkt olejowy otrzymuje się z wydajnością, która jest tym większa, im wyższa jest temperatura. Oprócz katalizatorów kondensujących dobrze jest dodawać do mieszaniny poddawanej woltolizacji 10 — 50% węglowodorów pierścieniowych, zwłaszcza naftalenu. Z małą wydajnością otrzymuje się podobne produkty przeprowadzając woltolizację bez środków kondensujących w temperaturach 200° — 300°C. Tak otrzymane produkty można również stosować do polepszania barwy olejów smarowych. Właściwości produktów otrzymywanych sposobem według wynalazku waha się na ogół w następujących granicach: wskaźnik lepkości wynosi 120 — 150, zwłaszcza 130 — 150, a w pewnych przypadkach 140 — 150; lepkość w temperaturze 99°C wynosi 3° — 150° Englera lub jeszcze więcej, przeważnie 9° — 80°, a najczęściej 12° — 60°; ciężar cząsteczkowy, oznaczany w benzenie, wynosi 500 — 10.000, przeważnie 600 — 5.000, a najczęściej 800 — 2.500; ciężar właściwy wynosi około 0,86; wodoru zawierają produkty te 16 — 16,3 części na 100 części węgla; liczba Conradsona wynosi 0,6 — 0,05, przeważnie 0,4 — 0,1; punkt zapłonu wynosi 280° — 330°C (w każdym razie powyżej 300°C, jeśli lepkość w temperaturze 99°C wynosi więcej, niż 5° Englera); liczba smołowa wynosi 0,4, a barwę posiadają one od jasnożółtej do ciemnożółtej.

Na przykład produkt woltolizacji, stosowany wprost jako olej cylindrowy, posiada ciężar cząsteczkowy 800 — 1.000, lepkość w temperaturze 99°C 5° — 10° Englera, wskaźnik lepkości 130 — 150, liczbę Conradsona 0,4 — 0,6 i zawiera 16,4 części wodoru na 100 części węgla.

Produkt woltolizacji, stosowany jako dodatek do olejów smarowych, posiada zwykle ciężar cząsteczkowy 900 — 2.000 lub większy, a lepkość w temperaturze 99°C 12° — 80° Englera. Jako dodatek do olejów smarowych można też stosować produkty o mniejszej lepkości, np. 4° — 10° Englera w temperaturze 99°C. Ilość produktu woltolizacji, dodawanego do oleju smarowego, zależy od właściwości tego produktu i od wskaźnika lepkości, jaki chce się nadać olejowi smarowemu.

Surowe produkty woltolizacji, pozbawione tylko nisko wrzących składników wytworzonych podczas woltolizacji, mają konsystencję tłuszczu. Jeśli przez woltolizację wytwarza się wprost smary, prowadzi się proces tak długo, aż lepkość produktu w temperaturze 99°C wyniesie 30° — 80° Englera lub więcej. Uzyskany produkt posiada wtedy punkt krzepnięcia 30° — 35°C. Powyższy produkt może być również mieszany z innymi smarami.

Na ogół już niewielkie dodatki produktów woltolizacji do olejów smarowych obniżają dość znacznie ich punkt krzepnięcia, natomiast zmiana przebiegu krzywej zależności lepkości od temperatury, t. j. wskaźnika lepkości, wymaga stosunkowo dużego dodatku produktów woltolizacji.

Stwierdzono, że produkty wytworzone wyżej opisanym sposobem posiadają doskonałe właściwości, jako dodatki do smarów, gdyż znacznie obniżają ich punkt krzepnięcia.

Dodanie np. 0,5 — 10%, najlepiej od 0,1 do 3% produktu woltolizacji, obniża punkt krzepnięcia oleju smarowego o 10° — 40°C (porównaj przykłady VIII i IX).

Ponadto stwierdzono, że oleje smarowe, które nie zawierają wcale lub zawierają tylko nieznaczne ilości parafiny i wykazują niekorzystny przebieg zależności lepkości od temperatury, np. oleje smarowe z rop asfaltowych lub naftenowych, można uszlachetnić dodając do nich parafiny lub podobnych substancji w celu poprawienia krzywej „lepkość — temperatura”, a prócz tego pewnej ilości produktów woltolizacji — w celu obniżenia punktu krzepnięcia, podwyższonego przez dodanie parafiny. Również oleje, zawierające pierwotnie znaczne ilości parafiny, którą następnie usunięto, lecz które jeszcze zawierają parafinę w ilości np. 5% lub więcej, można po dodaniu produktu woltolizacji stosować jako smary. Również w tym przypadku otrzymuje się korzystną poziomą krzywą zależności lepkości oleju od temperatury i niski punkt krzepnięcia.

Produkty, otrzymane przez woltolizację mieszanin parafin o dużym ciężarze cząsteczkowym lub ich pochodnych z twardymi lub miękkimi parafinami albo olejami bogatymi w wodór, są poza tym jako takie dobrymi smarami stałymi, przy czym nie potrzeba wydzielać z nich nie przemienionych albo częściowo przemienionych składników.

Produkty takie, otrzymane w powyżej opisanym sposób, o lepkości ponad 12° Englera w temperaturze 99°C , są zwłaszcza cenne dzięki temu, że przez dodanie małych ich ilości do olejów smarowych poprawia się znacznie niedoskonałą krzywą zależności lepkości od temperatury.

W celu otrzymania wspomnianych produktów woltolizacji zabieg ten przeprowadza się w fazie ciekłej w powyżej opisanym sposób. Jest rzeczą ważną jednak, aby działanie wyładowań elektrycznych trwało przez okres czasu wystarczający do nadania produktowi lepkości większej niż 12° Englera w temperaturze 99°C . Jak wynika z powyższego, czas działania zależy od uży-

tej energii elektrycznej. Na przykład w razie zastosowania napięcia 7.000 woltów i częstotliwości 1.000 okresów na sekundę czas działania wynosi 30 — 50 godzin.

Korzystną rzeczą jest stosowanie produktów polimeryzacji o lepkości znacznie większej, niż 12° Englera w temperaturze 99°C ; np. produkty o lepkości 20° — 60° Englera w temperaturze 99°C nadają się doskonale do tego celu.

Jako dodatek wystarczają ilości od 0,1 do 10%, a najlepiej 0,1 do 5%.

Zaletę sposobu według wynalazku niniejszego stanowi, że polepszenie krzywej zależności lepkości od temperatury dowolnego oleju smarowego, zwłaszcza wykazującego stromą krzywą zależności lepkości od temperatury, jest bardzo znaczne nawet przy dodaniu nieznacznych ilości produktów kondensacji o dużej lepkości. Przy dużych dodatkach następuje tylko już nieznaczne polepszenie jakości produktu.

Powyższe produkty o dużej lepkości można również otrzymywać z produktu woltolizacji o małej lepkości przez rozpuszczenie tego produktu w rozpuszczalniku i następnie wytrącenie z roztworu składników o większej lepkości. Produkty woltolizacji o dużej lepkości można mieszać w dowolnym stosunku z olejami mineralnymi, smołą albo z frakcjami tychże albo też z produktami otrzymanymi przez rozkładowe uwodornienie materiałów takich, jak węgiel, smoła lub ropa naftowa, albo również z alkoholami lub estrami, zwłaszcza o dużej cząsteczce. Równie cenne produkty otrzymuje się przez zmieszanie produktów woltolizacji o bardzo dużej lepkości, np. 30° — 100° Englera w temperaturze 99°C , z produktami o mniejszej lepkości, otrzymanymi przez woltolizację parafiny lub oleju węglowodorowego bogatego w wodór albo kwasów tłuszczowych lub estrów. Powyższych mieszanin dodaje się do ulepszanych olejów w takich ilościach, aby produkt o większej lepkości, mający lepkość ponad

12° Englera w temperaturze 99°C, stanowił 0,1 — 10% wspomnianego oleju. Na przykład bardzo lepki produkt woltolizacji miesza się z olejem smarowym o dobrym wskaźniku lepkości w stosunku 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 lub 1 : 6, po czym mieszaniny te stosuje się jako środki obniżające punkt krzepnięcia lub też poprawiające wskaźnik lepkości, przy czym ilość mieszaniny dodawanej do smaru zależy od zawartości produktu woltolizacji w tejże mieszaninie (porównaj przykłady X — XII).

Produkty woltolizacji, otrzymywane w sposób powyżej opisany, można stosować wtedy, gdy oddziela się parafinę od produktów węglowodorowych, np. ropy naftowej, smoły, produktów, uzyskanych przez ekstrakcję węgla lub smoły albo przez rozkładowe uwodornienie materiałów takich jak węgiel, smoła lub ropa naftowa. W tych przypadkach napotyka się często trudności przy mechanicznym oddzielaniu wytrąconych składników, ponieważ osady stanowią masę mazistą, od której stałe części oddzielają się z trudem. Przez dodawanie małych ilości produktów woltolizacji, otrzymanych sposobem wyżej podanym, można stałe części oddzielić z łatwością od oleju (porównaj przykład XIII).

Również oleje stosowane do wytwarzania powłok ochronnych i do impregnacji, np. drewna, polepsza się przez dodanie produktu woltolizacji. Do tego celu stosuje się zwłaszcza oleje smołowe, zawierające parafinę, albo produkty ekstrakcji smoły, zwłaszcza produkty otrzymane przez traktowanie smoły rozpuszczalnikami takimi, jak alkohol.

Dodanie produktu woltolizacji działa korzystnie nie tylko przy dodawaniu do smarów o wysokim punkcie krzepnięcia wskutek obecności parafiny, lecz również w przypadku mieszanin węglowodorowych zawierających krystalizujące, rozpuszczalne w oleju węglowodory cykliczne.

I w tym przypadku uzyskuje się dobrą

płynność oleju nawet w niskich temperaturach. Jako oleje wyjściowe można wymienić np. oleje smołowe lub ich frakcje, zwłaszcza oleje ze smoły węgla kamiennego zawierające naftalen, antracen i karbazol, krystalizujące w niskich temperaturach; wskutek czego używanie ich w niskich temperaturach jest uciążliwe. Stwierdzono również, że powyżej opisane produkty oleiste o dużej lepkości polepszają kolor olejów smarowych. Ponadto inne właściwości oleju smarowego, np. punkt krzepnięcia albo lepkość, również poprawia się przez wprowadzenie tego dodatku. Dodanie kilku dziesiątych procentu wystarczy, aby niefluoryzującemu olejowi smarowemu nadać zdolność silnej fluorescencji pożądaną w produktach handlowych. Oczywiście, można na żądanie dodawać większe ilości produktów woltolizacji.

Dodawanie produktu woltolizacji jest korzystne również w przypadku smarów stałych, np. smarów, stosowanych do kół zębatach i podobnych; smary te w pewnych przypadkach stają się twarde i sztywne w stosunkowo niskich temperaturach. Stwierdzono, że sprężystość i ruchliwość takich smarów w niskich temperaturach znacznie powiększa się, jeśli doda się do nich produktów woltolizacji.

Zwykle dodaje się produktu woltolizacji do smaru stałego w ilości 0,5 — 5%, lecz można dodawać również ilości większe, np. 10% lub 20% albo jeszcze większe. W przypadku smarów stałych wystarczy mniej niż 2%, np. 1%.

Produktów woltolizacji można dodawać do powyższych smarów również w mieszaninie z mydłami, np. oleinianem lub stearynianem ołowiu, sodu lub amonu, albo z innymi substancjami takimi, jak produkty kondensacji kwasów organicznych o dużej cząsteczce lub utlenione destylaty olejów o wysokim punkcie wrzenia.

Smary stałe, otrzymane w ten sposób, w temperaturach niskich są bardziej ruchliwe,

posiadają mniejsze tarcie, lepiej smarują i lepiej można je pompować, przy czym ułatwiają one lepsze przyleganie kół zębatych, niż smar pierwotny. Przy użyciu smarów polepszonych sposobem według wynalazku osiąga się mniejsze zużycie kół zębatych i temperatura osłony kół zębatych nie wzrasta zbyt wysoko (porównaj przykład XIV).

Produkty woltolizacji działają bardzo skutecznie również w razie dodania ich do smarów w połączeniu z innymi środkami. Stwierdzono np., że oleje zawierające twardą lub miękką parafinę, zwłaszcza smary stałe, zostają znacznie ulepszone przez dodanie małych ilości węglowodorów o dużej cząsteczce, które nawet w małych ilościach zwiększają lepkość, oraz takich produktów woltolizacji, które obniżają punkt krzepnięcia. Stwierdzono, że środki, działające w różnych kierunkach, nie szkodzą sobie wzajemnie i w większości przypadków znacznie poprawiają punkt krzepnięcia, na który nie wpływa wcale albo wpływa tylko nieznacznie środek zwiększający lepkość, a ponadto poprawiają znacznie wskaźnik lepkości.

Jako oleje zawierające parafinę można przytoczyć takie, które posiadają wysoki punkt zapłonu, np. olej ze środkowej Ameryki Północnej, olej pensylwański, oleje smarowe zawierające jeszcze twardą lub miękką parafinę i otrzymane przez rozkładowe uwodornianie, albo oleje zawierające parafinę i traktowane węglowodorami skroplonymi, które w temperaturze pokojowej są gazami, fenolami, dwutlenkiem siarki albo innymi rozpuszczalnikami lub środkami ekstrakcyjnymi.

W celu zwiększenia lepkości i poprawienia krzywej zależności lepkości od temperatury dodaje się do powyższych olejów węglowodorów o dużym ciężarze cząsteczkowym, np. powyżej 1 000, a nawet z korzyścią powyżej 2.000; powyższe węglowodory wywierają korzystny wpływ nawet

przy użyciu ich w małych ilościach. Środkami nadającymi się do tego celu są np.: uwodorniony kauczuk lub uwodornione produkty polimeryzacji dwuolefin, zwłaszcza butadienu, cyklokauczuku; uwodornione żywice rozpuszczalne w oleju; uwodorniona balata lub gutaperka; spolimeryzowany styren; uwodorniony i spolimeryzowany styren; spolimeryzowany inden; pochodne celulozy rozpuszczalne w oleju, np. laurylian celulozy, i ich produkty uwodornienia; rozpuszczalne w olejach produkty polimeryzacji olefinów, np. izobutyleny, najlepiej takie, które otrzymuje się w temperaturach niskich, ewentualnie w obecności lotnych związków chlorowcowych. Powyższych substancji dodaje się do oleju w ilości 0,5 — 10%, a najlepiej 1 — 5%.

Zgodnie z cechą znamioną sposobu według wynalazku do polepszanych olejów dodaje się również nieznaczne ilości np. 0,5 do 10% produktu woltolizacji, który powoduje obniżenie punktu krzepnięcia, najlepiej takiego, który wytwarza się przez woltolizację twardej lub miękkiej parafiny (np. gaczu) lub parafiny o ciężarze cząsteczkowym większym od 330 albo też kwasów o dużym ciężarze cząsteczkowym, najlepiej w obecności węglowodorów cyklicznych.

W ten sposób otrzymuje się olej o niskim punkcie krzepnięcia i o wskaźniku lepkości powyżej 100. Oleje smarowe, traktowane sposobem według wynalazku niniejszego, dzięki ich poziomej krzywej zależności lepkości od temperatury i ich ruchliwości w niskiej temperaturze można stosować w lecie i zimą.

Produkt woltolizacji daje również duże korzyści przy zastosowaniu go jako dodatku do innych mieszanin węglowodorowych, niż oleje smarowe, np. do benzyn, oleju gazowego, nafty i parafiny. Korzyści stosowania go do węglowodorów ciekłych polegają na zwiększeniu lepkości, a ponadto zapewniają mniejsze zużycie ich jako paliwa. Ponadto jeśli doda się produktu woltolizacji

do paliwa silnikowego, następuje stałe smarowanie zaworów w przestrzeni spalania silnika i pierścienie tłoka przylegają ściśle do cylindra. W razie dodania do parafiny zwiększa się lepkość placka parafinowego, który po ochłodzeniu nie pęka i nie tworzy rys.

Powyższych produktów dodaje się w ilości od 0,5 do 10%, najlepiej od 0,5 do 5%.

Produkty woltolizacji można również stosować do specjalnych celów, np. do silników samolotowych, samochodowych, które wymagają olejów smarowych o wskaźniku lepkości ponad 120 i temperaturze zapłonu powyżej 230°C, liczbie Conradsona mniejszej od 1, lepkości w temperaturze 99°C — 2° — 3° Englera, a w pewnych przypadkach o punkcie krzepnięcia poniżej —10°C. Przygotowywanie takich olejów smarowych sposobami znanymi jest uciążliwe i kosztowne.

Stwierdzono, że oleje smarowe o powyższych właściwościach otrzymuje się w sposób stosunkowo prosty dodając do olejów smarowych, otrzymanych przez rozkładowe uwodornienie parafinowych olejów mineralnych lub ich frakcji, wysoko wrzających produktów kondensacji otrzymywanych przez woltolizację twardej lub miękkiej parafiny.

Do takich olejów, otrzymanych przez uwodornienie rozkładowe, należą np. produkty rozkładowego uwodornienia oleju pensylwańskiego, a w razie potrzeby również i oleju ze środkowej Ameryki Północnej, a zwłaszcza ich frakcje stanowiące oleje smarowe. Na przykład frakcje oleju smarowego o wskaźniku lepkości 80 — 110 (zwłaszcza 100 — 110) i lepkości w temperaturze 99°C — 2° — 8° Englera (zwłaszcza 2,5° — 6° Englera w temperaturze 99°C), liczbie Conradsona ponad 0,5, najlepiej ponad 1, i punkcie zapłonu 200° — 320°C, najlepiej 230° — 290°C, poddaje się uwodornianiu rozkładowemu. W ten sposób

uzyskuje się olej smarowy o lepkości 2° — 3° Eneglera w temperaturze 99°C, o wskaźniku lepkości 100 — 120, liczbie Conradsona 0,05 — 0,5 i punkcie zapłonu 200° — 300°C, zwłaszcza 220° — 300°C. Do takiego oleju smarowego dodaje się produktu woltolizacji w ilości 2 — 30% wagowych, zwłaszcza 5 — 15%, jeśli produkt posiada lepkość 6° — 100° Englera w temperaturze 99°C, zwłaszcza 10° — 60° Englera w temperaturze 99°C, wskaźnik lepkości 125 — 150, zwłaszcza 130 — 140, punkt zapłonu 280°C lub wyższy, zwłaszcza 280° — 320°C i liczbie Conradsona 0,3 — 0,1, zwłaszcza 0,3 — 0,2.

Powyższe produkty można stosować z produktami uwodorniania kauczuku lub produktami polimeryzacji dwuolefin takich, jak butadien lub cyklokauczuk albo żywice wolne od tlenu lub produkty polimeryzacji olefin, np. izobutylen. Produkty woltolizacji razem z parafiną zawartą w produkcie surowym lub po jej usunięciu stosuje się jako domieszkę do olejów białych dowolnej lepkości, np. do parafiny ciekłej do celów farmaceutycznych lub kosmetycznych. W tym przypadku można mieszać wspomniany produkt z małymi ilościami wody lub też należy go oczyścić przed użyciem. Produkty woltolizacji można również stosować razem z wodą jako smary.

Należy zaznaczyć, że w poniżej podanych przykładach części są wyrażone w częściach wagowych.

Przykład I. Cerezynę o punkcie topnienia 73° poddaje się działaniu wyładowań elektrycznych o napięciu 7.000 woltów i częstotliwości 1.000 okresów na sekundę przez 25 — 30 godzin w temperaturze wyższej od jej punktu topnienia, np. 80° — 100°C, w ozonizatorze Siemens pod ciśnieniem 5 do 10 mm słupa rtęci, przy czym po 20 — 22 godzinach dodaje się jako środka rozcieńczającego równą ilość twardej parafiny o punkcie topnienia 50°C.

Otrzymaną mieszaninę poddaje się destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym z parą wodną do temperatury 280°C, przez co usuwa się dodaną parafinę oraz wszelkie produkty o niskim punkcie wrzenia.

Przykład II. Mieszaninę składającą się z 80 części twardej parafiny i 20 części cerezyny woltolizuje się w temperaturze 80°C w ozonizatorze Siemens'a pod ciśnieniem 5 do 10 mm słupa rtęci prądu o napięciu 7.000 woltów i częstotliwości 4.000 okresów na sekundę w ciągu 10 godzin. Otrzymaną mieszaninę poddaje się destylacji z parą wodną pod zmniejszonym ciśnieniem do temperatury 280°C, przy czym oddestylowuje mała ilość nie przemienionej parafiny i nieco utworzonych produktów o niskim punkcie wrzenia.

Przykład III. Ropę naftową ze środkowej Ameryki Północnej, pozbawioną frakcji nisko wrzących, miesza się z czterokrotną ilością skroplonego propanu. W temperaturze zwykłej pozostają nierozpuszczone substancje asfaltowe i żywicowate. Roztwór przesącza się i następnie chłodzi do temperatury -35°C, wskutek czego wydziela się mieszanina parafin i olej o dużej cząsteczce, bogaty w wodór. Mieszanina ta zostaje oddzielona od ciekłego propanu, po czym otrzymuje się produkt oczyszczony, który jest odpowiednim materiałem wyjściowym do wyrobu olejów woltolizowanych.

Przykład IV. Surowy czarny ozokeryt o punkcie topnienia 80°C traktuje się w tejże temperaturze 10-cioma objętościami ciekłego propanu. Pozostaje nie rozpuszczonych około 3% mazi czarnej, podczas gdy ciemnobrązowy wosk przechodzi do roztworu. Czarną mazę oddziela się od roztworu, a klarowny roztwór ogrzewa się do temperatury 90°C, przez co wytrąca się część wosku wraz z przeważającą ilością ciemno zabarwionych substancji. Wydzielony osad usuwa się. Pozostały w roztworze wosk, oczyszczony ewentualnie jeszcze

ziemią bielącą, nadaje się znakomicie do wyrobu olejów woltolizowanych.

Przykład V. Parafinę woltolizuje się w ozonizatorze w ciągu 40 godzin prądem o napięciu 6.000 woltów i częstotliwości 2.000 okresów na sekundę, ogrzewa się w kotle do temperatury 180°C i następnie miesza z 5% doskonale zmielonej ziemi bielącej. Otrzymaną mieszaninę destyluje się z parą wodną do temperatury 250°C i pod ciśnieniem 15 mm słupa rtęci. W tych warunkach oddestylowuje około 10% produktów woltolizacji, jako frakcje o granicach wrzenia odpowiadających olejowi średniemu, oraz 40% destylatu, stanowiącego parafinę niezmienną. Produkt podestylacyjny rozpuszcza się w równej ilości benzyny i oddziela od ziemi bielącej przez filtrowanie. Po oddestylowaniu benzyny uzyskuje się lekkożółtawy olej o lepkości 45° Englera w temperaturze 99°C. Pozostałość podestylacyjną o mniejszej lepkości można sączyć w temperaturze 150°C bez dodawania rozpuszczalnika.

Przykład VI. Do produktu woltolizacji, wytworzonego według przykładu I i rozpuszczonego w podwójnej ilości eteru, dodaje się acetonu w ilości równej połowie ilości eteru, w trzech równych porcjach. Po dodaniu pierwszej porcji acetonu wytrąca się 20% produktu o lepkości 30° Englera w temperaturze 99°C, po drugiej — 25% produktu o 20° Englera w temperaturze 99°C, a po trzeciej — 25% produktu o 8° Englera w temperaturze 99°C. W poszczególnych okresach przeróbki osady oddziela się przez dekantację i następnie odpędza z nich resztki rozpuszczalnika przez destylację. Pozostały roztwór ochładza się do -10°C, przez co wydziela się parafinę w ilości 10% w stosunku do ilości produktu wyjściowego. Po oddzieleniu parafiny resztę rozdziela się przez destylację na eter, aceton, olej średni i nisko wrzący olej smarowy o lepkości 4° Englera w temperaturze 99°C w ilości 15% w stosunku do

ilości produktu wyjściowego. Produkty wytrącone po drugim i trzecim dodaniu acetonu najlepiej jest rozpuścić np. w benzynie lub tróchloroetylenie i następnie roztwór ochłodzić do -10°C , przez co w obu przypadkach wydziela się około 15% parafiny.

Przykład VII. 100 części surowego produktu woltolizacji, otrzymanego według przykładu II, prowadzi się w stanie ciekłym razem z wodorem w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 200 atm ponad siarczkiem wolframu umieszczonym w naczyniu reakcyjnym. Przez następne skraplanie frakcjonowane oddziela się olej średni, wytworzony przy woltolizacji, od składników wyżej wrzących, które destyluje się następnie z parą wodną pod ciśnieniem 15 mm słupa rtęci, przez co usuwa się

nie przemienioną parafinę. Otrzymuje się olej o niskiej liczbie jodowej i o dobrym zabarwieniu.

Przykład VIII. Do oleju smarowego o punkcie krzepnięcia 0°C dodano 0,3% produktu woltolizacji, opisanego w przykładzie I. Punkt krzepnięcia oleju obniżył się wskutek tego do temperatury -25°C .

Przykład IX. Produkt woltolizacji, otrzymany sposobem opisanym w przykładzie II, dodany w ilości 0,7% do oleju smarowego o punkcie krzepnięcia 0°C obniża jego punkt krzepnięcia do temperatury -25°C .

Przykład X. Olej smarowy, otrzymany przez rozkładowe uwodornianie oleju cylindrowego z Pensylwanii, posiadający następujące właściwości:

ciężar właściwy	0,863
lepkość w temperaturze 38°C	15,35 ⁰ Englera
lepkość w temperaturze 99°C	2,22 ⁰ Englera
wskaźnik lepkości	114
punkt zapłonu	263°C
punkt krzepnięcia	-8°C
liczba Conradsona	0,03

miesza się z 5% oleju otrzymanego przez woltolizację parafiny o lepkości 112⁰ Englera w temperaturze 99°C . Otrzymana mieszanina posiada następujące właściwości:

ciężar właściwy	0,863
lepkość w temperaturze 38°C	21,6 ⁰ Englera
" " 99°C	2,84 ⁰ Englera
wskaźnik lepkości	125
punkt zapłonu	265°C
punkt krzepnięcia	-18°C
liczba Conradsona	0,03

Przykład XI. 15 części produktu woltolizacji otrzymanego z surowego wosku listkowego, posiadającego następujące właściwości:

A. P. I	31,8
lepkość w temperaturze 38°C	107°Englera
" " 99°C	9,6°Englera
wskaźnik lepkości	124
punkt zapłonu	600°C
" krzepnięcia	22°C
liczba Conradsona	0,657 %
zabarwienie	1¼ Robinson
wydajność	53 %

miesza się z 85 częściami oleju smarowego znanego pod nazwą „Hydrolube S. A. E.

30". Zestawienie właściwości obu tych olejów przedstawia się w sposób następujący:

	Hydrolube S. A. E. 30	85% Hydrolube S. A. E. 30 15% produktu woltolizacji
A. P. I.	29,3	29,8
lepkość w temperaturze 38°C	15,5°Englera	18,2°Englera
" " 99°C	1,9°Englera	2,3°Englera
wskaźnik lepkości	101	120
punkt zapłonu	485°C	490°C
" krzepnięcia	15°C	0°C
liczba Conradsona	0,035 %	0,12 %
zabarwienie	17,5 Robinsona	10 Robinsona.

Przykład XII. Pozostałość po destylacji ropy naftowej, zawierającą 60% parafiny i 40% oleju smarowego, poddaje się woltolizacji prądem za pomocą wyładowań o wysokim napięciu i wielkiej częstotliwości w opisanym wyżej aparacie, składającym się z podłużnej rury zamkniętej, która na jednym z końców jest zaopatrzona w elektrodę, aż uzyska się produkt o lepkości 12° Englera w temperaturze 99°C. Produkt uwalnia się od parafiny i składników niżej wrzących przez destylację w próżni z parą wodną i dodaje następnie w ilości 10% do oleju maszynowego o lepkości 11,7° Englera w temperaturze 38°C i 1,6° Englera w temperaturze 99°C, wskaźniku lepkości 40 i punkcie krzepnięcia —15°C. Uzyskana mieszanina posiada lepkość 13° Englera w temperaturze 38°C i 1,8° Englera w temperaturze

99°C, wskaźnik lepkości 87 i punkt krzepnięcia —30°C.

Przykład XIII. 100 części frakcji oleju smarowego, otrzymanego z niemieckiej ropy naftowej wrzącej pomiędzy 200° — 350°C pod ciśnieniem 15 mm słupa rtęci i zawierającej około 22% parafiny, miesza się ze 100 częściami nafty i do mieszaniny wprowadza się 0,5% (licząc na frakcję oleju smarowego) produktu woltolizacji przygotowanego sposobem według przykładu I. Mieszaninę chłodzi się następnie do temperatury —15°C. Parafina wydziela się przy tym w takiej postaci, iż można ją bez trudności odsączyć, podczas gdy bez dodania produktu woltolizacji wytrącona parafina przedstawia lepłą masę dającą się sączyć z trudem. Placek uzyskany przy sączeniu i przesącz traktuje się oddzielnie parą wodną w celu usunięcia nafty. Jako

produkty końcowe uzyskuje się około 80 części oleju maszynowego i około 20 części parafiny o punkcie topnienia 45° — 50°C .

Przykład XIV. 200 części mieszaniny, składającej się z parafiny twardej i cerezyny w stosunku 1 : 1, stapia się i woltolizuje pod ciśnieniem 5 mm słupa rtęci prądem o napięciu 7.000 woltów i częstotliwości 4.000 okresów na sekundę w ciągu 9 godzin. Otrzymuje się miękki produkt, podobny do galarety i zawierający 70% oleju smarowego o dużej lepkości. Pozostałą część stanowi niezmienniona parafina, którą wydzieliła się z oleju. 2% powyższego oleju smarowego dodaje się do smaru stałego. Dzięki temu dodatkowi smar pozostaje miękki lub ciekły w niższych temperaturach, zdolność smarowania wzrasta i przyleganie kół zębatach zostaje ułatwione.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania smarów, nadających się również jako dodatki do smarów, przez woltolizację, znamienny tym, że znanej woltolizacji poddaje się stałe węglowodory parafinowe o średnim ciężarze cząsteczkowym powyżej 350.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że z otrzymanego produktu woltolizacji usuwa się zawarty w nim niezmienny materiał wyjściowy i olej średni, np. przez destylację, najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem, przy pomocy rozpuszczalników selektywnych lub też

wywołując frakcjonowane wytrącanie się przez oziębianie albo za pomocą środków strącających.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 lub 2, znamienna tym, że woltolizacji poddaje się mieszaninę stałych węglowodorów parafinowych o średnim ciężarze cząsteczkowym powyżej 350 lub ich pochodnych z twardą lub miękką parafiną albo olejami węglowodorowymi, najlepiej bogatymi w wodór.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że otrzymany produkt poddaje się uwodornianiu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że materiał wyjściowy przed woltolizacją rozdziela się na frakcje o różnej średniej wielkości cząsteczki, np. przez destylację lub przez rozpuszczenie go i następne frakcjonowane wytrącanie albo frakcjonowaną krystalizację.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się lekką benzynę, najlepiej zawierającą węglowodory o 5 — 9 atomach węgla w cząsteczce.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że materiał wyjściowy woltolizuje się aż do chwili, w której uzyskany produkt osiągnie lepkość większą niż 12° Englera w temperaturze 100°C .

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.