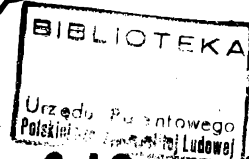


30 marca 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



CAO 91 43/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

No 1096.

Kl. 23 b 1.

Heinrich Neumann,
Graz (Austria).

Sposób oddzielania asfaltu i ozokerytu z mieszanin węglowodorów.

Zgłoszono: 8 kwietnia 1921 r.

Udzielono: 27 listopada 1924 r.

Pierwszeństwo: 28 października 1918 r. dla zastrz. 1; 3 lutego 1919 r. dla zastrz. 2;
17 grudnia 1920 r. dla zastrz. 3, 4, 5 (Austria).

Przerabianie występujących w naturze olejów mineralnych uskuteczniało się, jak wiadomo, dotychczas w zasadzie w ten sposób, że przez destylowanie rozkładało je na rozmaite frakcje, które, w zależności od stopnia zawartych w nich zanieczyszczeń i przeznaczenia były mniej lub więcej oczyszczane zapomocą zgęszczonego kwasu siarkowego, alkaliów, środków bielących.

Zawarte w ropie stałe węglowodory zostają przeprowadzane w stan, przy którym mogą krystalizować i być otrzymywane i w znany sposób oczyszczane z odpowiednich frakcyj destylacyjnych, po uprzednim ochłodzeniu zapomocą znanych procesów prasowania albo skraplania, jako parafiny o zmiennym punkcie krzepnięcia.

Przez przebieg destylacji zostaje jed-

nak duża część stałych węglowodorów rozłożona na oleje o małej wartości; bezpośrednie otrzymywanie tych stałych węglowodorów dotychczas nie było osiągalne, gdyż koloidalnie rozpuszczone materje asfaltowe i żywicowe przeszkadzały ich oddzieleniu.

Znaleziono obecnie, że główna masa bogatych w węgiel i ubogich w wodór, zawierających tlen i siarkę związków, tworzących przy dotychczasowym sposobie pracy główną część składową stałej albo pół-stałej pozostałości, albo znajdujących się po oczyszczaniu olejów zwykłemi chemikaljami w odpadkach, już przez wstępne traktowanie surowych olejów mineralnych przed destylacją, mogą być usunięte, jako zawierające asfalt osady i, że wskutek tego wstępnego traktowania po ochłodzeniu oleju również

znajdujące się w oleju surowym stałe węglowodory wypadają i łatwo mogą być oddzielone.

Stałe węglowodory, mogące być wydzielone z ropy przed rozpoczęciem przetwarzania jej w zwykły dotychczas praktykowany sposób, przypominają swoim wyglądem i własnościami galicyjskie rodzaje ozokerytu średniej jakości.

Ten sposób oczyszczania może również być stosowany do czyszczenia ropy, znanej w technice, jako niebutwiejąca albo wolna od parafiny, jak również do czyszczenia mazutu, niezależnie od tego, czy jest on butwiejący, czy nie, w tym stanie, w jakim on pozostaje po wypędzeniu destylatu o niskim ciężarze gatunkowym.

Pozostała, po oddzieleniu części asfaltowych i ozokerytowych, ropa destyluje znacznie łatwiej i prędzej od ropy nie poddanej temu procesowi i daje destylaty i mazut, które, z natury rzeczy, dają się oczyszczać przy znacznie mniejszym zużyciu chemikaliów. Wskutek, osiągniętego przez to uprzednie traktowanie, usunięcia asfaltowych składników ropy albo mazutu otrzymuje się z ciężkich destylatów albo z mazutu bardziej odpowiednie i lepsze oleje do smarowania.

Sposób polega na dokładnem mieszanii ropy albo mazutu ze stężonymi roztworami soli obojętnych, soli kwasnych, kwasami o umiarkowanym stężeniu albo mieszaninami tych ciał przy ogrzewaniu. Po rozpadnięciu się emulsji w cieple wydzieliny przedstawiają się w postaci ciemnozabarwionych ciał w warstwie pośredniej i na ścianach naczynia. Po odciągnięciu płynnego odczynnika, który zostaje użyty powtórnie, oddziela się podczyszczony olej od wydzielin i pozostawia do ochłodzenia, przytem wypadają stałe węglowodory, jako ciała w rodzaju ozokerytu i zostają przez

filtrowanie oddzielone od oleju, który zostaje poddany destylacji i dalszemu obrabianiu.

Podczas opadania ciał asfaltowych i smolistych wskazanem jest utrzymywania mieszaniny oleju i odczynników w temperaturze pomiędzy 70°—100°, ale, zależnie od punktu wrzenia roztworu odczynnika, można stosować i wyższą temperaturę i wykonywać pracę pod ciśnieniem.

Jeżeli oczyszczanie wykonywa się kwasem siarkowym, to, zależnie od jakości ropy, używa się kwas 40—60%-owy. Działanie tego rodzaju kwasu różni się od stężonego kwasu siarkowego przy oczyszczaniu olejów mineralnych. Tu występują daleko idące rozkłady, tworzą się kwasy sulfonowe, produkty dodatkowe i estry, utleniania, polimeryzacje, zżyczenia, przez co stosowany kwas zużywa się i staje się niezdolnym do ponownego użycia. Natomiast przy postępowaniu podług niniejszego wynalazku wywołuje kwas fizyczne strącania i z tego powodu może stać się znów używany; zostaje on tylko rozwodniony wskutek pochłaniania wody.

Znaleziono dalej, że pomiędzy roztworami soli, najlepiej nadają się do strącania chlorowcowe związki trójwartościowego żelaza i że, przy użyciu innych odczynników do strącania, obecność nawet małych ilości tego rodzaju związków żelaza znacznie przyspiesza proces strącania. To przyspieszające działanie wodnych roztworów chlorowych związków trójwartościowego żelaza jest specyficzne i nie posiadają go wodne roztwory soli innych ciężkich metali, pomimo, że one w wodnym roztworze należą do najenergiczniejszych odczynników.

Działanie strącające asfaltu dużą ilością chemicznie albo technicznie czystych soli albo kwasów może być w ten spo-

sób znacznie podniesione i zastosowanie jego w praktyce upraszcza, skróca i czyni tańszem usuwanie asfaltu z mieszaniny węglowodorów i wraz z tym usuwanie parafiny z ropy albo mazutu przed jej dystalacją.

Przyspieszające działanie osiąga się przez dodanie do roztworów soli albo kwasów małej ilości chlorowcowego związku trójwartościowego żelaza albo przez dodanie do roztworów, zawierających mniejsze lub większe ilości trójwartościowego żelaza, w dowolny sposób małych ilości jonów chlorowcowych, albo przez dodanie do roztworów, zawierających jony chlorowcowe, w dowolny sposób trójwartościowego żelaza, albo, o ile chlorowiec i żelazo znajdują się w postaci podtlenków, przeprowadzenie ich w tlenki w wiadomy sposób. Odczynnik może być stale znów używany tak długo, dopóki znajduje się trójwartościowe żelazo. Część żelaza zostaje przeprowadzona w podtlenek i może po albo podczas operacji znanimi środkami być przeprowadzona w tlenek.

Przykład 1.

100 kg ropy z Tustanowic emulsjonuje się w temp. 70—100° C, 30 kg zgęszczonego roztworu siarczanu magnezowego przy dodaniu takiej ilości kwasu siarkowego, by obok wytworzonego kwaśnego siarczanu, pozostawał jeszcze wolny kwas i utrzymuje się w tym stanie dopóki próbka rozpada się prędko na klarowną warstwę oleju, wydzieliny i roztwór soli. Olej pozostawia się do ochłodzenia i, wypadające, w zasadzie już w temperaturze pokojowej, stałe węglowodory zostają oddzielane przez filtrowanie. Otrzymane podobne do ozokerytu węglowodory mają punkt krzepnięcia przy 65° C i dają po znanem oczyszczeniu cerezynę o p. topl. 70° C.

Przykład 2.

100 kg oleju mineralnego miesza się dokładnie w temp. 70—100° C z 40 kg 50%-go kwasu siarkowego i ogrzewa trzymając w emulsji do czasu, kiedy próbki prędko i wyraźnie rozpadają się. Przez zwykłe ochłodzenie dają się otrzymać stałe węglowodory, jak opisano w przykładzie 1.

Przykład 3.

100 kg surowej, zawierającej parafinę ropy z Galicji Wschodniej, która jest w temperaturze pokojowej stałą, t. j. zupełnie żelatynowaną, zostaje emulsjonowane w cieple 25—50%-go roztworu chlorku cynku, w którym znajdują się małe ilości chlorku żelaza, wynoszące 1% ciężaru roztworu odczynnika i utrzymane w emulsji w 80—100° aż do czasu, gdy nie daje się zauważyć już powiększanie się osadu ciał asfaltowych. Oddzielenie stałych węglowodorów odbywa się, jak w przykładzie 1.

Przykład 4.

100 kg ropy z Orysławia zostaje emulsjonowane w cieple 30% kwasem siarkowym zawierającym 55% H_2SO_4 , w którym znajduje się żelazo i jony chlorowcowe w ilości, odpowiadającej 1% $FeCl_3$, całkowitego ciężaru roztworu odczynnika i emulsja zostaje utrzymana w temperaturze 80—100°.

Dalszy przebieg jest taki sam, jak w przykładzie 1.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wydzielania asfaltu i ozokerytu z mieszanin węglowodorów, tem znamienny, że ogrzewa się mieszaninę węglowodorów ze stężonym roztworem jednej albo kilku normalnych lub kwaśnych soli, z dodatkiem kwasów, poczem po rozpadnięciu powstałej emulsji,

z mieszaniny węglowodorów oddziela się ciała asfaltowe i ochładza, przyczem wypadają ciała w rodzaju ozokerytu.

2. Sposób podług zastrz. 1, tem znamienny, że strącanie koloidów uskutecznia się przez emulsjonowanie mieszaniny węglowodorów kwasami o średnim zagęszczeniu.

3. Sposób podług zastrz. 1 i 2, tem znamienny, że w płynie odczynnikowym znajdują się jony żelaza i chlorowca.

4. Sposób podług zastrz. 3, wyróżniający się tym, że ilość znajdującego się w pły-

nie odczynnikowym chlorowca żelaza, jest bardzo nieznaczna w stosunku do innych strącających środków i wynosi tylko 1% ciężaru mieszaniny podlegającej reakcji.

5. Sposób uczynienia zdolnymi do ponownego użycia użytych roztworów odczynnikowych podług zastrz. 3 i 4, tem znamienny, że zawarte po procesie strącania w roztworze inne związki chlorku żelazawego w wiadomy sposób po albo podczas operacji przeprowadza się zpowrotem w chlorok żelazowy.

Heinrich Neumann.

Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.