

Warszawa, 7 grudnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C 106 1/142

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 22203.

Kl. 23 b, 4/01.

Universal Oil Products Co.
(Chicago, Illinois, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób stabilizowania destylatów węglowodorowych.

Zgłoszono 24 listopada 1932 r.

Udzielono 7 października 1935 r.

Pierwszeństwo: 18 grudnia 1931 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób przeróbki paliwa do silników, w szczególności destylatów krakowych o granicach wrzenia benzyny, które to destylaty posiadają zazwyczaj w wysokim stopniu właściwość niewywoływania stukania przy spalaniu ich w silniku.

Wynalazek niniejszy podaje sposób przeróbki takich paliw, mający na celu zapobieżenie pogarszaniu się paliwa przy magazynowaniu, zwłaszcza zaś zapobieżenie wzrastaniu zawartości w nim ciał żywicznych oraz pogarszaniu się własności niewywoływania stukania.

Przed dojściem procesu krakowania do znaczenia w przemyśle, benzyny natural-

ne, otrzymywane przez prostą destylację rop naftowych albo przez absorpcję z gazów ziemnych, posiadały przeważnie charakter węglowodorów nasyconych, zawierając jedynie nieznaczne ilości węglowodorów olefinowych i pierścieniowych, tak że nie podlegały praktycznie zmianom przy przechowywaniu, szczególnie przy racjonalnej ochronie przed działaniem światła i powietrza.

Gdy benzyny krakowe zaczęto stosować jako paliwo do silników, okazało się, że ich bardziej nienasycone składniki, takie jak dwu i trójolefiny, są niepożądane, ponieważ wykazują one skłonność do przechodzenia, zwłaszcza pod działaniem świa-

tła i powietrza, w substancje żywicowe, co w dodatku przynosi stratę w ogólnej ilości olefin, które są materiałem, zapobiegającym stukaniu. Wskutek tworzenia się ciał żywicowych benzyna krakowa nabiera przy magazynowaniu zabarwienia żółtego lub brunatnego, co bardzo obniża jej wartość handlową. Wynalazek niniejszy podaje sposób zapobiegania tworzeniu się tych niepożądanych żywic i barwników oraz pogorszeniu się właściwości paliwa niewywoływania stukania w silnikach. Należy jednak podkreślić, że tworzenie się żywic i zabarwienia oraz pogarszanie się właściwości niewywoływania stukania nie są ze sobą związane ściśle i że ciała, które (dodane do benzyny) wstrzymują np. tworzenie się żywic, niekoniecznie zapobiegają równocześnie pogorszeniu się właściwości niewywoływania stukania.

Substancje, które można stosować jako stabilizatory, zapobiegające rozwojowi niepożądanych cech benzyn krakowych przy magazynowaniu, mogą być rozmaite. Znalezione liczne związki, działające w ten sposób, ich zastosowanie jednak było ograniczone z powodu wysokich kosztów wytwarzania. Co więcej, chociaż jest rzeczą zrozumiałą, że można było znaleźć niektóre związki lub mieszaniny związków, które powstrzymywałyby zosobna tworzenie się żywic, zabarwienie się lub spadek odporności przeciw stukaniu, to jednak w największej liczbie przypadków okazało się, że powstawanie żywic i zabarwienia oraz strata odporności przeciw stukaniu są ściśle ze sobą związane, tak że cokolwiek powstrzymuje jeden typ przemiany, powstrzymuje również i drugi.

Stabilizatory należy odróżniać od środków, zapobiegających stukaniu, ponieważ prawdziwy środek zapobiegający stukaniu zmienia jedynie przebieg spalania się paliwa w cylindrze silnika spalinowego, ale nie musi koniecznie zapobiegać rozwojowi niepożądanych właściwości paliwa przy maga-

zynowaniu go. Liczne znane środki, zapobiegające stukaniu, są nietrwałe przy magazynowaniu, i do benzyny, do której dodano ich, trzeba dodawać stabilizatorów w celu utrwalenia właściwości niewywoływania stukania, wytworzonej dodatkiem środka, zapobiegającego stukaniu. Zazwyczaj trzeba stosować większą ilość środka, zapobiegającego stukaniu, aniżeli stabilizatora. Wynalazek niniejszy dotyczy stabilizatorów, nie zaś środków, zapobiegających stukaniu. Jako stabilizatory stosuje się według wynalazku niniejszego smoły lub frakcje smół, otrzymywane przez destylację różnych gatunków drewna, w szczególności drzew twardych.

Jak wiadomo, przez rozkładową destylację drewna otrzymuje się wielką liczbę najrozmaitszych produktów rozkładu. Wydajność i rodzaj tych produktów zmienia się w szerokich granicach zależnie od pochodzenia, gatunku i wieku drzew destylowanych oraz od warunków destylacji, np. od stosowanego ciśnienia. Okazało się, że bardziej ciężkie lub smoliste albo oleiste części destylatów z drzew różnych gatunków, w szczególności z drzew twardych, dadzą się w praktyce użyć jako stabilizatory do benzyn. W przypadku użycia niektórych gatunków drzewa można nawet wybrać pewne ściśle określone frakcje, które wykazują specjalne właściwości stabilizujące.

Rośliny drzewne należą do typu roślin, znanego jako typ spermatofitów, i dzielą się dalej na dwie klasy: nagozalążkowych i okrytozalążkowych. Pierwsza klasa obejmuje ogólnie drzewa iglaste, które odpowiadają temu, co się mniej więcej klasyfikuje jako drzewa miękkie. Klasa druga obejmuje ogólnie drzewa liściaste strefy umiarkowanej, czyli drzewa twarde. W niektórych przypadkach dokładne rozróżnienie między miękkim a twardym drzewem jest rzeczą trudną, ale poniższa tablica podaje mniej więcej wystarczający podział.

Drzewa twarde:

Buk
Brzoza
Klon
Red gum (Eukaliptus australijski)
Kasztan
Orzech hikorowy
Dąb biały
Dąb kasztanowy
Dąb garbarski
Dąb czarny
Dąb bagienny
Wiąz biały
Wiąz ślizki
Eukaliptus.

Drzewa miękkie:

Sosna
Cedr
Drzewo czerwone
Świerk
Modrzew
Jodła
Cykuta.

Fracje smoły drzewnej są łatwiejsze do nabycia i znacznie tańsze, aniżeli stabilizatory, obecnie używane w przemyśle, które przeważnie są związkami chemicznymi, wytwarzanymi syntetycznie drogą trudnych i kosztownych operacji chemicznych.

Na niżej podanej tablicy uwidoczono analizę trzech różnych frakcji smoły drzew twardych oraz wyniki, otrzymane przy ich zastosowaniu jako stabilizatorów benzyny krakowej, która ulegała gwałtownemu pogarszaniu się przy magazynowaniu.

Stabilizujące działanie frakcji smoły drzewnej wynika prawdopodobnie z ich skomplikowanego składu chemicznego i może też jest powodowane obecnością pewnych związków, których naturę chemiczną jest niezmiernie trudno stwierdzić. Podane w tablicy wyniki stabilizacji benzyn przy pomocy smoły drzewnej, określane na podstawie próby z bombą tlenową, okazały się lepszymi od wyników, otrzymywanych przy użyciu innych związków chemicznych, stosowanych jako stabilizatory, których punkty wrzenia leżą w granicach wrzenia tych smół.

Próbę z bombą tlenową, na którą się powołano powyżej, przyjęto w ostatnich czasach ogólnie jako sposób oznaczania

trwałości benzyn przy magazynowaniu. Polega ona na poddawaniu benzyn w znanych warunkach temperatury i ciśnienia działaniu gazowego tlenu, przyczem okresem wprowadzania nazywa się czas, który wpływa aż do ujawnienia się dającego się zmierzyć zmniejszenia ciśnienia, spowodowanego absorbcją tlenu. Okazało się, że próba ta daje wyniki, na podstawie których można zgóry określić względną trwałość różnych benzyn podczas magazynowania ich, i przyjęto czterogodzinny okres wprowadzania, jako minimum czasu przy próbie benzyny, wystarczająco trwałej w przeciętnych warunkach magazynowania.

W poniżej przytoczonej tablicy podano przebieg destylacji trzech frakcji smoły drzewnej z drzew twardych oraz wyniki, osiągnięte przez zastosowanie powyższych frakcji jako stabilizatorów benzyny (próby z bombą tlenową). Wzięta do prób benzyna, otrzymana przez intensywne krakowanie parafinowego oleju opałowego z zagłębia pensylwańskiego, wykazywała przy próbie z bombą okres wprowadzania, dochodzący zaledwie do 50 minut, podczas gdy przyjęto 240 minut jako wartość minimalną w odniesieniu do benzyny o należytej trwałości w przeciętnych warunkach magazynowania.

Frakcja smoły Nr				I	II	III
Ciężar właściwy				1.0412 gr/cm ³	1.0599 gr/cm ³	1.0835 gr/cm ³
Destylacja według Englera:						
Początek wrzenia				96.7°C	98.9°C	98.9°C
Przedestylowało	5%	do temperatury		100.0°C*	103.3°C	100.0°C*
"	10%	"	"	122.8°C	191.1°C	210.0°C
"	20%	"	"	172.2°C	204.4°C	231.1°C
"	30%	"	"	190.0°C	210.0°C	237.7°C
"	40%	"	"	200.6°C	215.6°C	247.5°C
"	50%	"	"	210.6°C	222.8°C	255.8°C
"	60%	"	"	221.1°C	230.0°C	265.8°C
"	70%	"	"	236.4°C	243.3°C	273.9°C
"	80%	"	"	260.0°C	265.8°C	287.8°C
"	90%	"	"	293.3°C	300.2°C	314.1°C
"	95%	"	"	321.1°C	333.6°C	315.6°C
Koniec wrzenia °C				328.0°C	336.4°C	326.7°C
Do 204,4°C przedestylowało				35.0%	14.0%	3.0%
" 210	"	"	"	40.5%	24.0%	4.0%
" 225	"	"	"	55.0%	47.0%	10.0%
" 300	"	"	"	82.5%	84.0%	80.0%
Koks w % wagowych				0.5%	1.2%	1.8%
Ogółem przedestylowało				99.0%	99.0%	98.0%
Wody (w przybliżeniu)				7.0%	6.0%	6.0%

* Olej z wodą.

Wyniki stabilizacji.

	I.	II.	III.
Zabarwienie (według Saybolt'a) po dodaniu 0,01% smoły	+ 30	+ 30	+ 30
Zabarwienie (według Saybolt'a) po dodaniu 0,05% "	+ 27	+ 28	+ 30
Okres wprowadzania (w minutach) po dodaniu 0,01% "	300	420	240
Okres wprowadzania (w minutach) po dodaniu 0,05% "	570	1020	480

Jak widać z powyższych danych, okres wprowadzania był zawsze większy lub równy wymaganym 240 minutom, nawet przy stosowaniu tak niskich dodatków procentowych, jak 0,01%, zabarwienie zaś benzyny (które wynosiło + 30 na skali Saybolt'a przed dodaniem stabilizatora) uległo tylko nieznacznej zmianie nawet przy użyciu 0,05%.

Na wykresie podano w odniesieniu do wyżej wyszczególnionych trzech rodzajów smół krzywe zależności między temperatu-

rami wrzenia ich kolejnych frakcyj, otrzymywanych przy destylacji Englera, a okresem wprowadzania, osiągniętym przy użyciu tych frakcyj jako stabilizatorów. Ogólnie daje się zauważyć, że wartość działania stabilizującego rośnie w miarę wzrostu punktu wrzenia, następnie przechodzi przez maksimum, a potem znowu opada. Wartości okresu wprowadzania oznaczono, stosując 0,05%-owe dodatki frakcyj smołowych do benzyny.

Wybór frakcji smoły drzewnej do sta-

bilizacji danej benzyny zależy od wielu czynników. Po pierwsze skład chemiczny benzyn krakowych i naturalnych, pochodzących z różnych źródeł, waha się znacznie pod względem procentowej zawartości tych klas związków, które wymagają utrwalenia zapomocą stabilizatorów. Jeżeli np. benzyny krakowe otrzymano we względnie wysokich temperaturach i przy niskich ciśnieniach przez krakowanie w fazie parowej, wówczas procentowa zawartość dwu- i trójolefin bywa w nich zwykle duża i wyraża się w bardzo wyraźnej skłonności składników benzyny do polimeryzacji. W takich przypadkach należy użyć frakcji smoły drzewnej o większej skuteczności działania w ilościach od 0.01% do 0.05%. W przypadku benzyn, bardziej zbliżonych do nasyconych, otrzymywanych ze średnich destylatów naftowych przy wyższych ciśnieniach i w niższych temperaturach, wystarczają do uzyskania należytej stabilizacji benzyny albo mniejsze dodatki bardziej skutecznych frakcji, albo też te same co przedtem dodatki mniej skutecznych frakcji. W przeważnej liczbie przypadków odpowiedni dobór da się łatwo uskutecznić zapomocą kilku doświadczeń i nie przedstawia nadzwyczajnych trudności. Szczególnie dobre wyniki osiągnięto, stosując destylaty smoły z drzew twardych, np. z dębu lub z orzecha hikorowego, wrzące pomiędzy 240°C a 280°C. Otrzymano także frakcje, wrzące w węższych granicach, które dały wyniki jeszcze lepsze. Wybór poszczególnego destylatu lub frakcji, która ma być użyta, zależy też od kosztów jej otrzymania.

W niektórych przypadkach okazało się rzeczą korzystną otrzymywanie frakcji smoły drzewnej przez destylację surowej

smoły pod zmniejszonym ciśnieniem. Osiąga się w ten sposób lepszą barwę destylatu.

Należy również podkreślić, że, dodając do benzyny frakcji smołowych, osiąga się nie tylko jej stabilizację, lecz również zmniejszenie ilości ciał żywicznych, już zawartych w benzynie. Próby z parowniczką miedziową wykazały, że zawartość żywic w destylacie krakowym można w ten sposób zmniejszyć np. z 300 mg w 100 cm³ na 100 mg w 100 cm³.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób stabilizowania destylatów węglowodorowych, zwłaszcza benzyny krakowej, zawierającej węglowodory nienasycone, znamienny tem, że do destylatu dodaje się małą ilość frakcji smołowej, otrzymywanej przy rozkładowej destylacji drzewa, zwłaszcza drzewa twardego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do destylatu węglowodorowego dodaje się małą ilość olejowego destylatu smoły z drzew twardych.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że do destylatu węglowodorowego dodaje się 0,01 ÷ 0,05% olejowego destylatu smoły z drzew twardych.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamienny tem, że do destylatu węglowodorowego dodaje się olejowego destylatu smoły z drzew twardych, wrzącego pomiędzy 240°C a 300°C, zwłaszcza pomiędzy 240°C a 280°C.

Universal Oil Products Co.

Zastępca: Inż. W. Suchowiak,

rzecznik patentowy.

