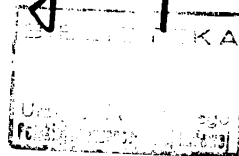


Warszawa, 1 grudnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 20630.

Kl. 23 b, 1/01.

Galicyskie Towarzystwo Naftowe „Galicja” Sp. Akc.
(Drohobycz, Polska),
Hugo Burstin
(Drohobycz, Polska)
i Józef Winkler
(Drohobycz, Polska).

Sposób otrzymywania wysokomolekularnych koloidalnych węglowodorów.

Zgłoszono 25 października 1932 r.

Udzielono 16 października 1934 r.

Płynność olejów, zwłaszcza olejów smarowych, w niskich temperaturach jest bardzo cenioną ich zaletą, gdyż pozwala na stosowanie takich olejów w zimowej porze, bez obawy zastygania w beczkach, zbiornikach, przewodach doprowadzających olej smarowy i t. d. Wiadomo, że większość składników tak olejów mineralnych jak i roślinnych posiada temperaturę krzepnięcia, leżącą znacznie niżej 0°C . Powodem krzepnięcia olejów w temperaturach wyższych od 0°C jest zawartość w nich drobnych ilości stałych węglowodorów, jak pa-

rafiny, w olejach mineralnych, a stałych glicerydów wyższych nasyconych kwasów tłuszczowych w niektórych tłuszczach roślinnych i zwierzęcych. Powyższe niekorzystne składniki, krystalizując przedwcześnie, tworzą szkielet, usztywniający cały olej. Oleje, krzepnące w temperaturach, leżących powyżej 0°C , są mało wartościowe, gdyż mają ograniczone zastosowanie. Nie nadają się one jako oleje lotnicze, zimowe oleje samochodowe, zimowe oleje do smarowania osi kolejowych, oleje kompresorowe i t. d. Oleje z natury nisko-

stygające są bardziej poszukiwane i tem samem znacznie droższe. Z większości rop, zwłaszcza polskich, niestety dają się uzyskać tylko oleje wysokostygające. Znaczna część tychże zawiera dużo dobrze krystalizującej parafiny. Zauważono, że z rop ubogich w parafinę również czasami nie udaje się otrzymać olejów niskostygających. Istnieją ropy, ubogie w parafinę, z których się dają uzyskać niskostygające oleje smarowe, zaś inne ropy o tej samej małej zawartości parafiny, przerabiane w ten sam sposób, dają oleje smarowe, zastygające w temperaturach o wiele wyższych. Z tego wynika, że nie zawsze bezwzględna zawartość parafiny jest jedyną przyczyną zastygania olejów, lecz że ma tu wpływ obecność pewnych ciał, przeszkadzających krystalizacji parafiny.

Obserwacja ta była punktem wyjścia uśłowiań znalezienia ciał, zapobiegających krystalizacji parafiny w olejach. Znalezienie takich ciał miałoby wielkie znaczenie techniczne, gdyż pozwoliłoby na uzyskiwanie niskostygających olejów z rop ubogich w parafinę. Jak wykazały bowiem nowsze badania, oleje z rop parafinowych są pod względem smarowym lepsze od olejów, otrzymanych z rop typu asfaltowo-naftowego.

Wspomniane poprzednio ciała, zapobiegające krystalizacji parafiny w oleju, posiadają budowę jeszcze nie zupełnie wyjaśnioną. W każdym razie chodzi tutaj o węglowodory wysokomolekularne alifatyczno-aromatyczne, to znaczy, zawierające w cząsteczce pewną ilość pierścieni aromatycznych i zarazem łańcuchy alifatyczne.

Na drodze syntetycznej uzyskuje się ciała tego rodzaju np. według patentu amerykańskiego Nr 1 815 022.

Wychodząc z założenia, że ciała zapobiegające krystalizacji parafiny muszą być również z natury zawarte w ropach naftowych, rozpoczęto systematyczne badania, w celu znalezienia odpowiedniego surow-

ca, zawierającego je w znacznej ilości, oraz opracowania technicznej metody ich izolowania. Przypuszczano w pierwszym rzędzie, że tego rodzaju ciała będą obecne w większej ilości w ropach, dających niskostygające oleje. Ciał tych szukano w najcięższych frakcjach z rop niskostygających, ponieważ wiadomo było, że chodzi tu o ciała wysokomolekularne. Poza tem poszukiwano ich w najrozmaitszych innych ciężkich produktach, otrzymywanych przy przeróbce rop, a więc w produktach krakowania, destylacji próżniowej, a także w odpadkach rafinacyjnych, np. w kwasie odpadkowym.

Znaleziono, że pożądane wysokomolekularne koloidalne węglowodory, zapobiegające krystalizacji parafiny w olejach, znajdują się przede wszystkim w ciężkich pozostałościach destylacyjnych, pochodzących z przeróbki rop, z których w sposób znany dają się uzyskać oleje niskostygające. Drugiem źródłem są ciężkie produkty, pochodzące z wszelkiego rodzaju (zwykłej, próżniowej lub rozkładowej) destylacji. Wreszcie można uzyskać wspomniane węglowodory z odpadków rafinacyjnych, np. kwasu porafinacyjnego, z proszku odbarwiającego i t. d. Węglowodory te można w stanie skoncentrowanym wydobyć z wspomnianych powyżej surowców, traktując te surowce rozpuszczalnikami albo ciałami adsorbcyjnymi, działającymi selektywnie, to znaczy oddzielającymi pożądane koloidalne węglowodory od szkodliwych stałych parafin, asfaltenów, żywic asfaltowych i t. d.

Rozpuszczalniki względnie ciała adsorbujące muszą być dostosowane do danego surowca. Najczęściej stosuje się lekką benzynę, benzen, alkohole, ketony, estry i eter, kwas octowy lodowaty, lub mieszaniny tych ciał. Otrzymane ekstrakty po odpędzeniu rozpuszczalnika zazwyczaj nadają się już do swego celu; dodane w małej ilości do oleju wysokostygającego obniżają jego punkt krzepnięcia. Niekiedy otrzymane

ekstrakty są ciemne tak, że dodane do oleju zabarwiają go. W tym przypadku wskazanem jest odbarwić wspomniany powyżej ekstrakt. Znalezione, że pożądane odbarwienie można skutecznie bądźto przez łagodną rafinację kwasem siarkowym, bądźto przez traktowanie proszkiem odbarwiającym. Wszystkie otrzymane ekstrakty dają się również odbarwiać przez redukcję wodorem pod ciśnieniem w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatorów lub bez nich. Charakterystyczną cechą wydzielanych wysokomolekularnych koloidalnych węglowodorów jest ich duża zdolność smarowa oraz brak skłonności do tworzenia żywic przy utlenianiu w wyższej temperaturze. Oleje smarowe, zmieszane z 1 ÷ 2% tych węglowodorów, nie wykazują też powiększenia się ich liczby koksowej.

Przykład I. Pozostałość z wysokopróżniowej destylacji ropy, praktycznie bezparafinowej, o punkcie mięknięcia 70°C, ekstrahuje się aż do zupełnego wyczerpania lekką benzyną, destylującą do 100°C. Otrzymany ekstrakt traktuje się, dobrze mieszając, ziemią odbarwiającą, użytą w ilości 20% pozostałości ropnej. Po odsączeniu oddestylowuje się benzynę i otrzymuje w ten sposób pożądane wysokomolekularne węglowodory o barwie brązowej. Węglowodory te domieszane w ilości 1% do oleju smarowego o lepkości 15°E przy 50°C i o punkcie krzepnięcia +3°C obniżają punkt krzepnięcia tego oleju do -12°C; dodane w ilości 2-ch% do oleju samochodowego o lepkości 20°E przy 50°C i o punkcie krzepnięcia +6°C, obniżają punkt krzepnięcia tego oleju do -10°C.

Przykład II. Najcięższą frakcję, otrzymaną z perjodycznej destylacji rozkładowej ropy parafinowej, o punkcie mięknięcia 40°C, ekstrahuje się mieszaniną równych ilości alkoholu, eteru i benzenu. Z otrzymanego ekstraktu odpędza się rozpuszczalniki i otrzymuje w ten sposób gęsty ciemno-zielony olej. Produkt ten, rozpuszczony w ilo-

ści 1% w oleju samochodowym o lepkości 15°E i punkcie krzepnięcia +3°C, obniża punkt krzepnięcia tego oleju do -15°C.

Przykład III. Pozostałość z wysokociśnieniowej destylacji rozkładowej koncentruje się w razie potrzeby do punktu mięknięcia 35°C i ekstrahuje mieszaniną równych ilości eteru i alkoholu amylowych aż do wyczerpania. Z ekstraktu odpędza się rozpuszczalniki i pozostałość uwodornia w temperaturze 400°C pod ciśnieniem 20 atm w obecności 2-ch% katalizatora, złożonego z tlenków metali grupy 6. Otrzymuje się jasno-czerwony olej o zielonej fluorescencji, który dodany w ilości 1% do oleju wymienionego w przykładzie II obniża jego punkt krzepnięcia do -16°C.

Przykład IV. Świeży kwas odpadkowy, pochodzący z rafinacji oleju smarowego, uwalnia się znanymi sposobami od kwasu i koksu, zobojętnia nadmiarem wapna i ekstrahuje mieszaniną niskowrzących (56°-120°C) ketonów. Otrzymany ekstrakt uwalnia się od rozpuszczalnika. Otrzymany w ten sposób gęsty olej, dodany w ilości 1% do oleju wymienionego w przykładzie II, obniża jego punkt krzepnięcia do -12°C.

Przykład V. Destylat olejowy o lepkości 3°E przy 100°C, otrzymany przez próżniową destylację ropy małoparafinowej, ekstrahuje się mieszaniną równych ilości eteru i alkoholu metylowego. Ekstrakt uwalnia się od rozpuszczalników i otrzymuje w ten sposób gęsty, zielony olej. Olej ten, dodany w ilości 1,5% do oleju wymienionego w przykładzie II, obniża jego punkt krzepnięcia do -14°C.

Przykład VI. Destylat olejowy o lepkości 10°E przy 50°C, otrzymany przez redestylację próżniową ropy, przesącza się przez prasę filtrową i rafinuje, po rozcieńczeniu go naftą, zapomocą 5% słabego kwasu siarkowego. Kwaśny olej łąguje się i myje następnie w znany sposób. Suchy olej miesza się w ciągu 2 godzin z 5% ziemi odbarwiającej. Po odsączeniu, ziemię

odbarwiającą uwalnia się od oleju przez mycie benzyną, a następnie traktuje ją czterochlorkiem węgla, który rozpuszcza pożądane węglowodory wysokomolekularne. Przez odpędzenie rozpuszczalnika otrzymuje się pożądany produkt. Produkt ten dodany w ilości 1% do oleju wymiennego w przykładzie II obniża jego punkt krzepnięcia do -15°C .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania wysokomolekularnych koloidalnych węglowodorów, stosowanych jako środek obniżający punkt krzepnięcia olejów smarowych, znamienny tem, że wysokowrzące produkty, otrzymywane przy przeróbce rop naftowych, poddaje się działaniu takich rozpuszczalników lub ciał selektywnie adsorbujących, które ekstrahują z nich wysokomolekularne koloidalne węglowodory, poczem z otrzymanych ekstraktów oddziela się w dowolny sposób rozpuszczalnik względnie ciało adsorbujące.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że jako rozpuszczalniki stosuje się benzyny, benzen, alkohole, etery, ketony, estry lub mieszaniny tych ciał.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako materiału wyjściowego używa się pozostałości destylacyjnych z przeróbki rop naftowych.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako materiału wyjściowego używa się ciężkich destylatów ropnych.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako materiału wyjściowego używa się produktów, otrzymywanych przez destylację rozkładową.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako materiału wyjściowego używa się produktów bitumicznych, otrzymanych przez przeróbkę odpadków rafinacyjnych.

Galiczyjskie Towarzystwo
Naftowe „Galicja” Sp. Akc.

Hugo Burstin.

Józef Winkler.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.

