

Warszawa, 19 maja 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10 g 21/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 28210.

Kl. 23 b, 1/05.

Deutsche Erdöl - Aktiengesellschaft
(Berlin - Schöneberg, Niemcy).

**Sposób rozdzielania smół i olejów mineralnych, zawierających parafinę,
oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.**

Zgłoszono 16 lipca 1936 r.

Udzielono 21 marca 1939 r.

Pierwszeństwo: 8 sierpnia 1935 r. (Niemcy).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest takie traktowanie olejów mineralnych i smół zawierających parafinę rozpuszczalnikami o działaniu selektywnym, przy którym obok produktu rafinacji, zawierającego większą część parafiny, otrzymuje się wyciąg praktycznie biorąc wolny od parafiny.

Znane są sposoby rafinowania olejów mineralnych, np. za pomocą fenoli, kwasu siarkawego, nitrobenzenu lub furfurołu, i dzielenie ich w ten sposób na część, zawierającą węglowodory nasycone, oraz na część zawierającą węglowodory nienasycone. Znane jest także traktowanie alkoholem olejów ze smoły z węgla brunatnego

w temperaturze, w której parafina wydziela się w postaci warstwy cieczy. Wszystkie te sposoby w przypadku olejów mineralnych i smół zawierających parafinę o wysokim punkcie krzepnięcia nie dają wyniku zadowalającego, jeżeli chodzi o oddzielenie węglowodorów nasyconych, zwłaszcza parafiny, od węglowodorów nienasyconych, ponieważ wymienione oleje i smoły dopiero w stosunkowo wysokich temperaturach (50 — 60° i wyżej) znajdują się w stanie dostatecznie ciekłym, niezbędnym do dobrego ich wymieszania się z rozpuszczalnikiem i dokładnego rozdzielania się na warstwy. Jednakże wysoka temperatura przeróbki potęguje

zdolność rozpuszczalnika do rozpuszczania, wskutek czego do wyciągu przechodzą nie tylko łatwo rozpuszczalne części, jak węglowodory nienasycone, związki siarkowe i tlenowe, asfalty i żywice, ale i część na ogół trudno rozpuszczalnych węglowodorów nasyconych, zwłaszcza parafiny. Wskutek tego przy przeróbce produktu rafinowanego, to jest części nie rozpuszczalnej, w celu otrzymywania parafiny nie uzyskuje się całej ilości parafiny, która znajdowała się w oleju wyjściowym. Na jakości wyciągu odbija się jednak w sposób bardziej ujemny niedokładne rozdzielanie olejów na części składowe, zwłaszcza jeżeli wyciąg ma być przerobiony na asfalty drogowe. Obecność już bardzo nieznacznej ilości parafiny w wyciągu jest, jak wiadomo, niepożądana ze względu na szereg ujemnych właściwości parafiny.

Opisane wady znanych sposobów, wynikające z wysokich temperatur przeróbki, nie mogą być usunięte w pożądanym stopniu przez zadawanie traktowanych olejów i smół środkami rozcieńczającymi. Jeśli bowiem środków tych doda się do materiału wyjściowego w praktycznie możliwych ilościach, to punkt (temperatura) krzepnięcia obniży się tylko nieznacznie wskutek dużej zawartości parafiny. Temperatura krzepnięcia jest miarodajna przy ustalaniu temperatury rafinacji, gdyż temperatura wymieniona ostatnio powinna być zawsze wyższa niż pierwsza. Przy stosowaniu wysokich temperatur roboczych parafina jest już jednak w znacznym stopniu rozpuszczalna w wyciągu. Zatem obniżenie temperatury rafinacji, możliwe wskutek obniżenia punktu krzepnięcia, wywołanego przez dodanie środka rozcieńczającego do materiału wyjściowego, nie wystarcza jeszcze do obniżenia rozpuszczalności parafiny w wyciągu aż do wartości praktycznie biorąc nieszkodliwej.

Według wynalazku niniejszego przeróbka olejów i smół o wysokim punkcie

krzepnięcia, zwłaszcza smół z węgla brunatnego, łupków i torfu, zawierających parafinę, może być wykonywana za pomocą znanych rozpuszczalników o działaniu selektywnym, jak fenoli, kwasu siarkawego, furfurołu, nitrobenzenu i tym podobnych, w dwóch okresach, a mianowicie w następujący sposób. Materiał wyjściowy, ogrzany do temperatury, w której jest on dostatecznie rzadkoplłynny, traktuje się w sposób znany rozpuszczalnikami, jak to już opisano na wstępie opisu. Powstają przy tym dwie warstwy, z których jedna, tworząca produkt rafinowany, zawiera większą część parafiny, drugą zaś stanowi wyciąg składający się z rozpuszczalnika i rozpuszczonych w nim łatwo rozpuszczalnych części materiału wyjściowego oraz mniejszej części parafiny. Oddzielony wyciąg traktuje się środkami rozcieńczającymi, np. benzyną, i oziębia, co powoduje — zależnie od stopnia oziębienia i ilości dodanej benzyny — wydzielenie się części rozpuszczonych substancji. Jako środki rozcieńczające wchodzi przeważnie w rachubę takie, w których parafina jest mało rozpuszczalna, np. oleje lekkie i średnie, benzyna, nafta, olej gazowy lub dekalina. Do praktycznie biorąc zupełnego uwolnienia wyciągu od parafiny potrzebne jest chłodzenie do możliwie niskiej temperatury, np. do 20° albo nawet do 0°; jest to możliwe, ponieważ wskutek poprzedniego wydzielenia większej części parafiny punkt krzepnięcia wyciągu jest znacznie niższy od punktu krzepnięcia oleju wyjściowego.

Według wynalazku produkt rafinowania i wyciąg uwalnia się od rozpuszczalnika albo środka rozcieńczającego w znany sposób przez destylację, np. w kolumnie destylacyjnej. Wymieszanie materiału wyjściowego z rozpuszczalnikiem, jak również ze środkiem rozcieńczającym, oraz rozdzielanie na produkt rafinowany i wyciąg uskutecznia się korzystnie w ciągu

bardzo krótkiego czasu za pomocą pomp z kołami zębatymi względnie za pomocą wirówek.

Stosunek oleju traktowanego do rozpuszczalnika wynosi od 1 : $\frac{1}{2}$ do 1 : 3.

Szczególnie korzystnym środkiem rafinacyjnym do smół okazały się fenole nisko wrzące.

Jako rozpuszczalnik stosuje się korzystnie fenole, których działanie selektywne może być w pewnych przypadkach spotęgowane przez rozcieńczenie wodą, np. do 90%.

Temperatura w pierwszym okresie przeróbki zależy w znacznym stopniu od materiału wyjściowego i wynosi np. 50 — 60° lub wyżej, np. 100°.

W przypadkach, gdy pożądane jest otrzymanie produktu rafinowania w stanie bardzo czystym, jest rzeczą korzystną wykonywanie ekstrakcji na ciepło w kilku zabiegach we wzrastających temperaturach albo też zastosowanie rozpuszczalnika w kilku porcjach.

Wyciąg traktuje się w temperaturach znacznie niższych, najlepiej w 0 — 20°C. Jednak i przy mniej energicznym chłodzeniu osiąga się wydzielanie się warstwy zawierającej parafinę. Temperatura, którą należy stosować, zależy także od ilości i właściwości dodanego środka rozcieńczającego. Środek ten nie powinien wpływać ujemnie na zdolność rozpuszczania rozpuszczalnika. Należy oddać pierwszeństwo takiemu środkowi rozcieńczającemu, który sam został uwolniony za pomocą rozpuszczalnika od węglowodorów nienasyconych i zanieczyszczeń; stosuje się go przeciętnie w ilości 50 — 100% w odniesieniu do ilości wyciągu (rozpuszczalnik + części rozpuszczone).

Olej, wydzielony z wyciągu, można zużytkowywać w różnoraki sposób. Można go stosować bez zmian jako olej dieslowski albo olej gazowy; po odparafinowaniu można go zastosować jako olej sma-

rowy; można także poddać go krakowaniu. Jest rzeczą korzystną dodawanie produktu rafinowanego, otrzymywanego z wyciągu, z powrotem do materiału wyjściowego, po czym cała masa zostaje poddana opisanemu traktowaniu rozpuszczalnikami selektywnymi. Zaletą powyższego sposobu przeróbki polega między innymi na tym, że produkt rafinowania, wydzielony z wyciągu, wpływa korzystnie na rozpuszczalność materiału wyjściowego, to jest ogranicza ją i polepsza przebieg selekcji. W pewnych przypadkach produkt rafinowania wydzielony z wyciągu poddaje się odparafinowaniu razem z produktem rafinowania, otrzymanym w pierwszym okresie przeróbki.

Wyciąg, wolny od parafiny, jest doskonałym materiałem wyjściowym do wytwarzania asfaltów, nadających się do budowy dróg, do powlekania i przesycania. Zależnie od pożądanej konsystencji stosuje go się jako taki albo po zagęszczeniu przez destylację. Dzięki zawartości związków nienasyconych daje się on łatwo emulgować w wodzie przy pomocy środków emulgujących; z tego samego powodu daje się łatwo utleniać.

Sposób według wynalazku niniejszego można wykonywać np. w urządzeniu przedstawionym schematycznie na rysunku.

Smółę, poddaną w wyżej opisany sposób oczyszczeniu wstępnemu, w celu wyrównania ewentualnych strat temperatury przy obróbce wstępnej doprowadza się do podgrzewacza 4a i przeprowadza przez miernik cieczy 5a do pompy z kołem zębatym 6. Jednocześnie pobiera się ze zbiorników 20a — 20d fenol rozcieńczony 10%-mi wody, podgrzewa w podgrzewaczu 4b do +60°C i również doprowadza przez miernik cieczy 5b do pompy 6 w takiej samej ilości, co i smółę (100% na wagę). Po krótkim i dokładnym wymieszaniu w pompie z kołami zębatymi rozdziela się mieszaninę smóły z fenolem w wirówce 3b w

temperaturze $+60^{\circ}$ na produkt rafinowany i wyciąg.

Gorący wyciąg spływa najpierw do zbiornika pośredniego 18, z którego po ogrzaniu go ponownie do temperatury $+60^{\circ}$ w podgrzewaczu 4c i po wyregulowaniu ilości przepływu za pomocą miernika cieczy 5d doprowadza się do pompy z kołami zębatymi 6a. Jednocześnie ze zbiorników 16 i 17 doprowadza się benzynę (o ciężarze właściwym w temperaturze $20^{\circ}\text{C} = 0,78$ i o granicznych temperaturach wrzenia $160 - 180^{\circ}$) po ogrzaniu do temperatury np. 40°C w podgrzewaczu 4d i po wyregulowaniu ilości przepływu za pomocą miernika cieczy 5c, do pompy z kołami zębatymi 6a w ilości 50% wagowych w stosunku do wyciągu zawierającego fenol. Po krótkim i dokładnym wymieszaniu w tej pompie i po oziębieniu w chłodnicy 7 do $+20^{\circ}\text{C}$ rozdziela się mieszaninę, zawierającą benzynę i fenol, w wirówce 3c w $+20^{\circ}$ na produkt rafinowania otrzymany z wyciągu i wyciąg otrzymany na zimno. Produkty rafinowania, otrzymywane w pierwszym i drugim okresie, oraz wyciąg, otrzymywany w drugim okresie, podgrzewa się do około 80°C w podgrzewaczach 8a — c i oddziela w kolumnach parowniczych 9 — 11 od uwolnionego fenolu i oleju rozcieńczającego, po czym fenol doprowadza się przez skraplacze 12a, 12c i 12e z powrotem do zbiorników 20a — d, olej zaś rozcieńczony (benzynę) zbiera się w skraplaczach 12b i 12d i doprowadza do zbiorników 16 i 17; gorący produkt rafinowania przepływa z kolumny 9 przez odbieralnik 13 do zbiornika 21.

Przykład I. Smołę z węgla brunatnego, mającą podlegać obróbce i ogrzaną do temperatury $+60^{\circ}$, tłoczy się ze zbiornika 1 za pomocą pompy 2 do wirówki 3a, która uwalnia smołę od zanieczyszczeń mechanicznych.

Jeśli stosuje się 100 kg smoły wrzącej

powyżej 250°C (o ciężarze właściwym w temperaturze $20^{\circ}\text{C} = 0,95$ i o punkcie krzepnięcia $= 43^{\circ}$ oraz o zawartości parafiny $= 20,0\%$ i zawartości krezotu $= 10,5\%$ objętościowych), to otrzymuje się 50 kg produktu rafinowanego na gorąco o ciężarze właściwym 0,88 w temperaturze 20°C , punkcie krzepnięcia $= 48^{\circ}$ i zawartości parafiny $= 31\%$. Produkt rafinowany na zimno, zbierany z kolumny 10 poprzez odbieralnik 14 w zbiorniku 22a, otrzymuje się w ilości 20 kg (o ciężarze właściwym 0,96 w temperaturze 20°C , o punkcie krzepnięcia $= 36^{\circ}$ i o zawartości parafiny $= 15\%$). Oprócz tego z kolumny 11 spływa przez odbieralnik 15 do zbiornika 22b 30 kg wyciągu (o ciężarze właściwym 1,10 w temperaturze 20°C i zawartości parafiny $= 1,5\%$).

Przykład II. 100 kg destylatu z ropy bałtyckiej o ciężarze właściwym 0,90 w temperaturze 20°C , punkcie krzepnięcia $+35^{\circ}$ i zawartości parafiny $= 14\%$, miesza się za pomocą pompy z kołami zębatymi w temperaturze $+40^{\circ}\text{C}$ z 250% wagowymi surowego krezolu zawierającego 5% wody i rozdziela za pomocą wirówki utrzymując temperaturę $+40^{\circ}\text{C}$. Otrzymuje się 70% produktu rafinowanego, wytworzonego na ciepło.

Wyciąg, otrzymany na ciepło, rozcieńcza się 50% wagowymi benzyny (o ciężarze właściwym 0,78 w temperaturze 20°C i granicznych temperaturach wrzenia $150 - 180^{\circ}\text{C}$) i oziębia do -15°C . Otrzymuje się przy tym 19% (w przeliczeniu na materiał wyjściowy) produktu rafinowanego, wytworzonego na zimno, o zawartości parafiny 4,5%, oddzielającego się od 11% ekstraktu o zawartości parafiny 0,3%, wytworzonego na zimno. Ten sam olej, poddany obróbce w jednym zabiegu, polegającym na bezpośrednim rozcieńczeniu oleju wyjściowego benzyną i na oziębieniu do 0° po zadaniu uwodnionym krezolem, daje wyciąg o zawartości parafiny $= 3,5\%$. Roz-

dzielanie w niższej temperaturze na wyciąg i produkt rafinowany nie jest możliwe ze względu na krzepnięcie mieszaniny.

Przykład III. 100 kg mazi (o ciężarze właściwym w temperaturze $20^{\circ} = 0,95$, punkcie krzepnięcia $= 43^{\circ}$ i zawartości kreozotu $= 8\%$), otrzymanej z półkokso-
wania węgla brunatnego, destylowanej do temperatury 250°C , poddaje się oczyszczaniu wstępnemu przez odwirowywanie, po czym ekstrahuje się w temperaturze $+60^{\circ}\text{C}$ stu procentami furfurołu sposobem opisanym w przykładzie I. Otrzymuje się 49% produktu rafinowanego (o ciężarze właściwym w temperaturze $20^{\circ}\text{C} = 0,89$ i o punkcie krzepnięcia $= 49^{\circ}\text{C}$), wytworzonego na ciepło.

Wyciąg, wytworzony na ciepło, miesza się za pomocą pompy z kołami zębatymi z 50% benzyny (o ciężarze właściwym w temperaturze $20^{\circ} = 0,78$ i granicznych temperaturach wrzenia $150^{\circ} - 180^{\circ}\text{C}$), po czym mieszaninę po ochłodzeniu do temperatury 20°C przepuszcza się przez wirówkę, w której wydziela się produkt rafinowania, wytworzony na zimno. W przeliczeniu na materiał wyjściowy otrzymuje się 20% produktu rafinowania (o ciężarze właściwym w temperaturze $20^{\circ}\text{C} = 0,946$ i o punkcie krzepnięcia $+40^{\circ}\text{C}$), wytworzonego na zimno, i 31% wyciągu (o ciężarze właściwym w temperaturze $20^{\circ}\text{C} = 1,10$ i o zawartości parafiny $= 1,2\%$) wytworzonego na zimno.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozdzielania smół i olejów mineralnych, zawierających parafinę, na frakcję składników nasyconych i frakcję składników nienasyconych przez traktowa-

nie rozpuszczalnikami selektywnymi, np. fenolem, furfurolem lub ciekłym dwutlenkiem siarki, w podwyższonej temperaturze, znamieny tym, że uzyskany w ten sposób wyciąg traktuje się rozcieńczalnikiem, np. benzyną, i następnie chłodzi, korzystnie do temperatur $0^{\circ} - 20^{\circ}\text{C}$, a po oddzieleniu wyciągu w znany sposób uwalnia go od rozpuszczalnika i rozcieńczalnika.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że traktowanie rozpuszczalnikami selektywnymi przeprowadza się kilkakrotnie.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że produkt rafinowania, wydzielony na zimno, dodaje się do nowego materiału wyjściowego i razem z nim poddaje ponownemu traktowaniu rozpuszczalnikami selektywnymi.

4. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 3, znamienne tym, że jest zaopatrzone w pompy o kołach zębatych, służące do mieszania materiału wyjściowego z rozpuszczalnikiem względnie rozcieńczalnikiem, oraz w wirówki, bezpośrednio połączone z pompami o kołach zębatych i służące do oddzielania wytworzonego wyciągu od produktu rafinowanego.

5. Urządzenie według zastrz. 4, znamienne tym, że jest zaopatrzone w kolumny o dużych powierzchniach parowania, służące do oddzielania produktów rafinowania i wyciągów od rozpuszczalników.

Deutsche
Erdöl - Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.

