

URZĄD PATENTOWY



610g 43/14

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 26827.

Kl. 23 b, 2/01.

Kornel Kell  
(Dortmund, Niemcy)  
i Wilhelm Heinrich Schmitz  
(Dortmund, Niemcy).

### **Sposób odparafinowywania ropy i produktów naftowych.**

Zgłoszono 24 grudnia 1934 r.

Udzielono 25 czerwca 1938 r.

Odparafinowywanie składników ropy stanowiło od dawna jedną z najważniejszych dziedzin przeróbki olejów mineralnych z tego powodu, że przeważna część występujących gatunków ropy wykazuje większą lub mniejszą zawartość parafiny. Metody stosowane w tym celu są bardzo różnorodne i zajmują się głównie odparafinowywaniem składników surowej ropy wolnych od asfaltu lub przez uprzednią destylację uwolnionych od niego.

Dopiero od czasu szybkiego rozwoju budownictwa dróg asfaltowych w ostatnich dziesięcioleciach odparafinowywanie

składników ropy zawierających asfalt (względnie bitum) uzyskało duże znaczenie, ponieważ tylko gatunki asfaltu wolne od parafiny odpowiadają wymaganiom i warunkom budowy dróg. Mimo to niewiele istnieje metod odparafinowywania ropy surowej lub pozostałości z destylacji ropy, zawierających asfalt, ponieważ koloidalny charakter składników asfaltu wstrzymuje krystalizację parafiny rozpuszczonej w ropie.

Poszczególne metody, stosowane z powodzeniem do oleju z węgla brunatnego, zawodzą przy przeróbce składników ropy

zawierających asfalt. Prawdopodobną przyczynę tego faktu stanowi niejednakowy skład surowców wyjściowych.

Dotychczas stosowane były sposoby umożliwiające najdokładniejsze oddzielanie parafiny od pozostałych składników ropy i tym się tłumaczy stosowanie dwóch odczynników ciekłych, z których jeden rozpuszczał asfalt, a drugi wytrącał z tego roztworu parafinę. Niestety jednak postać, w jakiej parafina występuje w ropie, jest przeważnie tak niedogodna, że oddzielanie parafiny, strąconej w ten sposób, wymagałoby zbyt dużej aparatury przy niewielkiej i niedostatecznej wydajności.

Inna metoda dąży do oddzielania od siebie na gorąco obydwóch tych składników ropy — asfaltu i parafiny — przez rozpuszczanie ich w rozpuszczalnikach organicznych, niemieszających się ze sobą, i rozdzielanie tych rozpuszczalników w stanie gorącym. Sposób ten jednak nie znalazł zastosowania ze względu na to, że otrzymanych roztworów nie można było dokładnie rozdzielić.

Przy stosowaniu innych sposobów używa się rozpuszczalników, które dają się skroplić dopiero pod ciśnieniem i w niskiej temperaturze, a w warunkach normalnych znajdują się w stanie gazowym. Wysoki koszt potrzebnego urządzenia i niemniej wielkie straty tych łatwo ulatniających się rozpuszczalników utrudniają stosowanie także i tych sposobów.

Użyciu różnych alkoholi stoją na przeszkodzie wysoka cena i trudność mieszania tych rozpuszczalników.

Niektórzy autorowie, np. Landsberg (patent niemiecki nr 241 528), proponowali użycie eterów i estrów, ale tylko do olejów i pozostałości, nie zawierających asfaltu, prawdopodobnie z tego względu, że przy strącaniu parafiny w niskiej temperaturze jednocześnie ulega strąceniu również cały asfalt i uniemożliwia w ogóle przesączanie.

Przy przeróbce ropy i jej produktów,

zawierających jednocześnie znaczne ilości asfaltu i parafiny, okazało się nadspodziewanie, że nawet w bardzo niskich temperaturach można zapobiec wydzielaniu się całej ilości asfaltu, jeżeli etery i estry lub ich mieszaniny dobierze się odpowiednio do właściwości odparafinowywanej ropy i jej produktów. Jednocześnie zauważono jednak, że nierozpuszczalny w benzynie twardy asfalt, wytrącany jednocześnie z parafiną (lub cerezyną), wbrew przewidywaniu nie tylko nie utrudnia oddzielenia parafiny od pozostałych składników oleju, zawierających asfalt, lecz nawet najbardziej zbliżonym do wazeliny składnikom parafiny — przez pokrycie ich podczas strącania w niskiej temperaturze błonką — nadaje tak korzystną postać, że uzyskuje się szybkość przesączania nieosiągalną nigdy dotychczas nawet w przybliżeniu. Wydzieloną parafinę można zupełnie uwolnić od oleju przez proste wypłukanie zimnym rozpuszczalnikiem. Parafina z asfaltem nie przywiera do tkaniny użytej do przesączania i daje się bez trudu od niej oddzielić, po czym parafinę zawierającą asfalt poddaje się dalszej znanej przeróbce, polegającej np. na rafinacji dymiącym kwasem siarkowym lub destylacji w próżni.

Otrzymane przesące po oddestylowaniu rozpuszczalników przerabia się ściśle tak samo jak i zwykłą wolną od parafiny ropę lub jej produkty. Odparafinowaną ropę lub jej produkt oddestylowuje się w próżni wysokiego stopnia i otrzymuje się jako pozostałość bitumy wolne od parafiny, przy czym wbrew dotychczasowemu doświadczeniu okazało się, że otrzymane destylaty nie posiadają wyższych punktów krzepnięcia, niż poddany destylacji produkt odparafinowany. Te punkty krzepnięcia przypadają w tej samej temperaturze, w jakiej produkt odparafinowany odpływa z filtrów przy procesie odparafinowywania.

Następująca po odparafinowaniu opisa-

na powyżej destylacja produktu odparafinowanego daje asfalty (bitumy) o silnym połysku, ciągliwe i całkowicie wolne od parafiny.

Aby uniknąć strat eterów i estrów, używa się zamkniętych filtrów i przyrządów, co jest łatwo osiągalne dzięki temu, że do przesączania niełatwej na ogół do przeróbki i bardzo lepkiej ropy nie potrzeba ciśnienia wyższego niż 0,5 atm.

Stosunek ilościowy oleju do eterów i estrów jest również korzystny, ponieważ na jedną część oleju, zależnie od rodzaju eteru lub estru względnie oleju, wystarcza użycie mniej niż jednej, najwyżej zaś  $2\frac{1}{2}$  części eterów i estrów.

W celu lepszego wyzyskania zimna i ciepła oziębielniki względnie skraplacze można wykonać w postaci aparatów przeciwprądowych.

Najważniejszą cechą sposobu niniejszego jest przeprowadzanie strącania parafiny w niskiej temperaturze bez jednoczesnego strącania asfaltów miękkich. W tym celu należy odpowiednio dobrać stosowane materiały, a mianowicie do rzadkiej asfaltowo-parafinowej ropy lub jej części składowych należy dodawać niżej wrzących estrów, eterów lub ich mieszanin, a do gęstszych surowców należy dodawać wyżej wrzących eterów lub estrów albo też przez dodanie niżej wrzących produktów naftowych (nafty, oleju gazowego, a w nielicznych przypadkach również parafiny) dostosować gęstsze oleje lub pozostałości do estrów lub eterów. W ten sposób omawianą metodę można dostosować zawsze do wymagań gospodarczych. Z estrów i eterów, nadających się do przeprowadzania sposobu niniejszego, należy wymienić pojedyncze i mieszane etery szeregu metanu, etanu, propanu i t. d., np. eter etylowy, dwuizopropylowy, izoamylowy, metylowoamylowy, estry alkoholu metylowego, etylowego, normalnego propylowego i izopropylowego, alkoholów butylowych, amylowych i t. d. z

kwasami tłuszczowymi, np. kwasem mrówkowym, octowym, propionowym, masłowym i kapronowym; ponadto azotyny, azotany i ciekłe chlorki szeregu alifatycznego.

Przykład I. Z ropy z Oberg wydziela się frakcję benzynową. Pozostałość otrzymaną w ten sposób miesza się z eterem etylooctowym ( $CH_3COOC_2H_5$ ) w stosunku 1 : 0,75, a następnie oziębia do  $-25^{\circ}C$  i, przesącza w prasie filtracyjnej, ozięblonej do  $-20^{\circ}C$ . Przy opuszczaniu prasy przesącz ma temperaturę  $-22^{\circ}C$ . Z przesącza oddestylowuje się eter, a następnie odpedza resztę, aż do otrzymania asfaltu. Olej smarowy, otrzymany jako destylat, posiada punkt krzepnięcia  $-22^{\circ}C$ . Otrzymany asfalt ma silny połysk i jest wolny od parafiny. Produkt zawierający parafinę również uwalnia się od rozpuszczalnika i oczyszcza.

Przykład II. Do ciężkiej ropy z Wietrze dodaje się gaczu parafinowego, otrzymanego z poprzednich przeróbek odparafinowywania (w stosunku 90% ropy do 10% gaczu). Mieszaninę rozpuszcza się następnie na gorąco w maślanie metylowym w stosunku 2 części maślanu na 1 część oleju. Po oziębieniu do  $-25^{\circ}C$  przystępuje się do odsączania parafiny. Część tej surowej parafiny można użyć zamiast gaczu do następnej przeróbki. Oleje i asfalt, otrzymane z produktu odparafinowanego, nie zawierają parafiny. Parafinę czystą można uzyskać przez ponowną destylację gaczu otrzymanego przy przesączaniu.

Przykład III. 70%-ową pozostałość ropy z Hänig rozpuszcza się w 25% mieszaniny octanu izobutyłowego i octanu propylowego. Po ochłodzeniu następuje przesączanie i przeróbka według powyższych przekładów.

Przykład IV. 50%-ową pozostałość ropy z Nienhagen rozcieńcza się olejem gazowym (90 : 10), następnie miesza z propionianem metylowym w stosunku 1 : 2, a

roztwór oziębia do  $-40^{\circ}\text{C}$  i przesącza. Otrzymany asfalt ma silny połysk i jest ciągliwy. Oleje smarowe, uzyskane przez destylację i rafinację, mają punkt krzepnięcia  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Przykład V. Do mieszaniny propionianu metylowego i eteru metylowo-amylowego (1 : 1) dodaje się produktu Moreni. Otrzymany roztwór oziębia się nasamprzód tylko do  $+15^{\circ}\text{C}$  i przesącza. Otrzymana z asfaltu pozostałość jest surową cerezyną o punkcie krzepnięcia  $70^{\circ}\text{C}$ . Następnie oziębia się przesącza do  $-15^{\circ}\text{C}$  i ponownie przesącza; pozostałość jest surową parafiną o punkcie krzepnięcia około  $56^{\circ}\text{C}$ . Teraz oziębia się przesącza dalej do  $-40^{\circ}\text{C}$  i ponownie przesącza; otrzymana z prasy pozostałość ma punkt krzepnięcia  $+10^{\circ}\text{C}$ . Ostatnio wymienioną pozostałość można poddać ponownej destylacji lub też poddać rozszczepianiu. Asfalt, otrzymany z przesączu w temperaturze  $-41^{\circ}\text{C}$ , ma silny połysk i jest wolny od parafiny; oleje smarowe otrzymane przy wytwarzaniu asfaltu nie krzepną jeszcze w temperaturze  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Przykład VI. Rosyjską ropę z Groznego destyluje się aż do 70%-wej pozostałości, następnie miesza ze szczawianem dwubutylovym (1 : 2), ochładza w ciągu godziny do  $-50^{\circ}$  i w tej temperaturze przesącza. Połowę przesączu oddestylowuje się, aż do otrzymania asfaltu, a otrzymane przy tym destylaty odpędza się aż do punktu zapłonicnia około  $150^{\circ}\text{C}$ . Drugą połowę przesączu odpędza się tylko do punktu zapłonicnia  $170 - 180^{\circ}\text{C}$ . Pozostałości po obydwóch destylacjach miesza się ze sobą na pierwszorzędnym zimowym oleju smarowym do osi, który nie zawiera wcale twardego asfaltu i pozostaje w stanie ciekłym w najniższych temperaturach.

Przykład VII. Parafinową ropę z Texas odpędza się do pozostałości 75%-owej, miesza w stosunku 1 : 2,5 z eterem dwuizopro-

propylovym, oziębia do  $-60^{\circ}\text{C}$  i przesącza. Przesącz odpędza się do punktu zapłonicnia  $300^{\circ}\text{C}$  i otrzymuje olej cylindrowy, wolny od twardego asfaltu. Pozostałość z prasy rozpuszcza się na gorąco w dalszej partii eteru, oziębia do  $-30^{\circ}\text{C}$  i ponownie przesącza. Z otrzymanego przy tym przesączu można uzyskać oleje smarowe, których ciężar właściwy jest znacznie niższy od ciężaru właściwego olejów otrzymanych z ropy pierwotnej. Także i współczynnik lepkości w ten sposób otrzymanego oleju jest lepszy niż współczynnik lepkości oleju pierwotnego.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób odparafinowywania ropy i produktów naftowych za pomocą eterów, estrów lub ich mieszanin, znamieny tym, że ropy i produkty ropy miesza się z ciekłymi, alifatycznymi eterami, estrami lub ich mieszaninami, a z roztworu wydziela się przez oziębianie parafinę i asfaltu twarde bez wytrącania asfaltów miękkich.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że dodaje się eterów lub estrów do ropy, pozostałości z ropy lub oleju, pochodzących z lekkich rop niskowrzących, przez co zapobiega się straceniu miękkich asfaltów razem z parafiną (cerezyną, woskiem ziemnym) i twardym asfaltem.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w celu wydzielenia z cięższych rop, ich pozostałości lub olejów parafiny i asfaltów twardych bez jednoczesnego wytrącenia asfaltów miękkich do ropy dodaje się wyżej wrzących eterów, estrów lub ich mieszanin.

Kornel Kell.  
Wilhelm Heinrich Schmitz.  
Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.

