

10 lutego 1930 r.

URZĄD PATENTOWY

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

C10g 43/00

Nr 11267.

Kl. 23 b 3.

K-1

C10g 43/00

Edmund Katz
(Jasło, Polska).

Sposób otrzymywania wosku ziemnego, względnie produktów podobnych, jako też olejów o wysokiej lepkości z rop, tak zwanych parafinowych lub waselinowych.

Zgłoszono 9 maja 1928 r.
Udzielono 14 listopada 1929 r.

Sposób otrzymywania z rop naftowych produktu, zbliżonego swymi właściwościami do wosku ziemnego (cerezyny), zapomocą zadawania (strącania) tych rop, ewentualnie uprzednio rafinowanych kwasem siarkowym, zapomocą mieszaniny alkoholu i eteru lub acetonu, przy równoczesnym wymrażaniu, jest znany. Produkt otrzymywany w ten sposób różni się znacznie co do swoich właściwości od parafiny otrzymywanej z ropy zapomocą zwyczajnej destylacji i następnej krystalizacji.

Dotychczasowe badania, dotyczące otrzymywania wosku ziemnego i parafiny z rop, doprowadziły do stwierdzenia, że wosk ziemny zawarty w ropie przedstawia tak zwaną izoparafinę, to jest węglowodór

typu parafin z łańcuchami bocznymi, podczas gdy produkt (parafina), otrzymywany zwyczajną destylacją i następnie krystalizacją, przedstawia typ węglowodoru normalnego, to jest bez łańcuchów bocznych, które przy zmianach termicznych podczas procesu destylacji zostały oderwane, czyli produkt został rozszczepiony.

Wyżej wspomniany zabieg laboratoryjny, celem otrzymywania wosku ziemnego (cerezyny), a więc wysokowartościowych niezmiennych (rodzimy) produktów, zapomocą wymrażania z roztworu alkoholu-eterowego lub acetonu i t. d., nie znalazł w przemyśle praktycznego zastosowania, ponieważ środki stosowane przy nim są za drogie, techniczne urządzenia za-

nadto skomplikowane, a wykonywanie sposobu niepozbawione jest pewnego niebezpieczeństwa.

Sposób niniejszy usuwa te wady i umożliwia otrzymanie w praktyce niezmiennych, względnie prawie niezmiennych, izoparafin i tym podobnych produktów o charakterystycznych właściwościach i wybitnych zaletach, w porównaniu z produktami otrzymywanymi zwyczajną drogą, zawartych w tak zwanych ropach parafinowych, względnie waselinowych, i polega na tem, że do ropy, którą przedtem rafinowano kwasem siarkowym lub innemi środkami, dodaje się ciała, które same przy zwyczajnej temperaturze są stałe, w ropie zaś rozpuszczają się, zwłaszcza przy temperaturach wyższych, a które przy obniżeniu się temperatury tego roztworu wydzielają się z niego w postaci krystalicznej.

Ciałem nadającym się w znacznej mierze do tego celu jest naftalina, nitronaftalina i inne związki.

Po dodaniu odpowiedniej ilości np. naftaliny (technicznej) i rozpuszczeniu tejże w ciepłej ropie, ochładza się płynną mieszaninę przy ciągłym powolnem mieszanii, przyczem rozpuszczone ciało, w tym przypadku naftalina, krystalizuje równocześnie z parafiną, względnie z izoparafinami. Po skończonym procesie krystalizacyjnym rozdziela się mieszaninę na olej z jednej, a mieszaninę kryształów naftaliny i izoparafin z drugiej strony. Rozdzielenie to przeprowadza się zapomocą ogólnie znanych sposobów, np. zapomocą pras filtracyjnych, filtrów rotacyjnych, wirówek, lub też przez odstawanie.

Nie można było dotychczas stwierdzić, czy przy tym sposobie kryształy dodanego ciała obcego, np. naftaliny, tworzą podczas równoczesnej krystalizacji ze słabiej rozwiniętymi kryształami izoparafin pewnego rodzaju jednolite kryształy mieszanne, czy też działają one jako filtr. Ze

względem jednak na to, że powyżej przytoczone ciała, które odpowiadają warunkom sposobu, krystalizują w podobnych kryształach, jak parafina, to jest w łuskach lub igłach, więc pierwsza możliwość jest zupełnie prawdopodobna.

Wspomniane wyżej rozdzielenie masy krystalicznej nie jest jeszcze zupełne, ponieważ na powierzchniach kryształów pozostaje jeszcze nieco oleju.

Sposób według wynalazku polega dalej na tem, że wytlók prasowy, lub też przy innym, prasę filtracyjną zastępującym zabiegu, odpowiadający mu półprodukt traktowany jest środkami, które rozpuszczają naftalinę i oleje, lub też tylko te ostatnie (cerezyna pozostaje niezmienną), a które dają się łatwo przez destylację (z powodu stosunkowo niskich temperatur przechodzenia) oddzielić od końcowego produktu.

Środkami takimi mogą być: eter, alkohol, aceton i inne, najlepiej jednak lżejsze pochodne samej ropy, jak benzyna, nafta, które nie zawierają parafiny i przy odpowiednio niskiej temperaturze stosunkowo słabo rozpuszczają wosk ziemny.

W pierwszym przypadku, to jest przy wymywaniu np. acetonem, naftalina zostaje rozpuszczona równocześnie z olejem, tak że po kilkakrotnem wymywaniu pozostaje czysty produkt końcowy z małą resztką acetonu, którą łatwo jest usunąć zapomocą destylacji.

W drugim przypadku, przy stosowaniu benzyny lub nafty, można oddzieloną masę krystaliczną od rozpuszczalników wykryształizować ponownie i rozdzielić jak poprzednio, a zabieg ten stosować tak długo, aż ciężkie oleje pozostające na kryształach zostaną zupełnie usunięte przez benzynę lub naftę.

Dla otrzymania końcowego produktu w stanie czystym, naftalina, lub inne odpowiednie ciało zostaje odpędzone (przesublimowane) zapomocą oddmuchania np.

ciepłem powietrzem, ostatnie zaś resztki rozpuszczalnika odciąga się następnie za pomocą destylacji.

Oba te zabiegi, to jest odpędzanie naftaliny i ostatnich pozostałości rozpuszczalników, np. nafty, można połączyć w jeden, a mieszaninę, np. naftaliny i nafty, poddać osobno i niezależnie rozdzielaniu, lub też taką mieszaninę zamiast czystej naftaliny dodać do produktu wyjściowego.

Podczas gdy przy tym ostatnim zabiegu (powtórna krystalizacja z nafty, benzyny) otrzymuje się naftalinę natychmiast gotową do dodania jej do nowych ilości ropy, przerabianych według niniejszego sposobu, to przy zabiegu wymywania masy krystalicznej środkami takimi, jak alkohol, aceton, nafta, benzyna, naftalina musi być oddzielona w odpowiedni sposób od środków przemylających lub od olejów.

W celu zmniejszenia spożycia acetonu, alkoholu, nafty i tym podobnych płynów, musi być zastosowane wymywanie analogiczne z wymywaniem krajanki buraków cukrowych w baterji dyfuzorów.

Przy sposobie według wynalazku uprzednia rafinacja produktu wyjściowego (ropy) kwasem siarkowym jest szczególnie korzystna dla produktu końcowego, ponieważ z jednej strony rafinacja samego wosku ziemnego kwasem siarkowym daje duże straty, a jednocześnie rafinacja przy temperaturze wyższej, jak 100° jest uciążliwa i przykra, a z drugiej strony uzyskany z uprzednio rafinowanej ropy wosk (cerezyna) w większości przypadków jest dostatecznie czysty do użycia.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tem, że najpierw z przerabianej ropy odciąga się za pomocą destylacji lekkie węglowodory, jak benzynę i naftę, a nawet mniejszą lub większą ilość oleju parafinowego, a dopiero z pozostałości wydziela się wosk ziemny opisanym powyżej sposobem.

Ponieważ pierwsze frakcje parafinowe-

go oleju zawierają lekkie parafiny, otrzymuje się z pozostałości ropy, przygotowanej powyższym sposobem, wosk ziemny (cerezynę) o specjalnie wysokich punktach topliwości.

Pozostałość po oddestylowaniu lekkich węglowodorów zostaje rafinowana kwasem siarkowym dla usunięcia asfaltów, żywic i tym podobnych składników, a przed dodaniem naftaliny zostaje rozcieńczona naftą lub benzyną.

Ten środek rozcieńczający lepiej jest dodać przed rafinacją, co upraszcza cały proces.

Rafinacja ropy, lub, jak wyżej omówiono, pozostałości destylacyjnej z tejże, pociąga, jak wiadomo, za sobą duże straty, ponieważ wydzielone kwasem siarkowym asfalty i inne ciała zabierają ze sobą znaczne ilości oleju.

Aby uniknąć tych strat, według niniejszego sposobu, ropa zostaje najpierw oddestylowana w możliwie wysokiej próżni aż do pozostałości asfaltowej, a destylat w całości, albo pewna jego frakcja, zostaje poddany traktowaniu naftaliną lub ciełem podobnie działającym.

Im staranniejsza i mniej rozszczepiająca jest ta destylacja próżniowa, tem mniej zmieniają się zawarte w ropie izoparafiny. Dlatego też nadaje się tutaj najlepiej destylacja o absolutnem ciśnieniu poniżej 25 mm słupa rtęciowego.

Otrzymane w ten sposób wysokopróżniowe destylaty (parafinowe oleje) zostają według niniejszego wynalazku ewentualnie jeszcze słabo rafinowane kwasem siarkowym, po uprzednim rozcieńczeniu tych destylatów benzyną lub naftą, co jest konieczne ze względu na wysoką lepkość destylatów.

Sposób według wynalazku przy przeróbce rop tak zwanych waselinowych posiada duże zalety, umożliwiając przez oddzielenie waseliny od oleju otrzymanie olejów, które mogą być zastosowane, dzie-

ki swoim niskim punktom krzepnięcia, jako oleje smarowe.

Ten sam wynik, to jest daleko posunięte odparafinowanie, można osiągnąć przy wszystkich ropach i w przeciwieństwie do dotychczas znanych sposobów zyskuje się oleje smarowe prawie bez strat.

Sposób według wynalazku nadaje się szczególnie do dalszej przeróbki mieszaniny parafiny bezpostaciowej z olejem (tak zwanego „petrolatum“, otrzymywanego sposobem Sharplessa), celem oddzielenia wielocząsteczkowych parafin od przymieszanego oleju, unikając przytem chemicznych zmian obu tych produktów.

Według tego sposobu krystalizacja może się odbywać zrazu przy wyższej temperaturze, przyczem otrzymuje się najcięższe parafiny, względnie protoparafiny, następnie przy dowolnem stopniowem obniżeniu temperatury za każdym razem otrzymuje się niższą frakcję parafiny.

Jak już wspomniano, krystalizacja odbywa się przy jednoczesnem słabszym lub silniejszym mieszaniu, które w ogólnie znany sposób reguluje wzrost kryształów parafiny i ciała dodanego.

Powyższy opis służy jedynie do wyjaśnienia właściwości sposobu według wynalazku i nie ogranicza pod żadnym względem zakresu jego praktycznego zastosowania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania z rop parafinowych lub waselinowych wosku ziemnego (cerezyny), względnie produktów podobnych, o niezmiennionej lub mało zmiennej pierwotnej chemicznej budowie, jako też olejów o wysokiej lepkości, znamienny tem, że do ropy surowej, względnie pozbawionej zapomocą destylacji lekkich frakcyj, po uprzedniem usunięciu asfaltów, żywic i tym podobnych składników zapomocą rafinacji lub destylacji, zostają

domieszane takie związki, które przy normalnej temperaturze są stałe, zaś w ropie w normalnej lub wyższej temperaturze zupełnie się rozpuszczają, a przy ochłodzeniu tego roztworu wydzielają się z niego w dobrze ukształtowanych kryształach równocześnie z wydzielającą się parafiną, względnie protoparafiną, poczem zapomocą jednego ze znanych sposobów, jak filtrowanie, osadzanie, wirowanie zostają kryształy dodanego związku równocześnie z kryształami parafiny, względnie protoparafiny oddzielone, a następnie dodany związek wydziela się zapomocą sublimacji lub przez zastosowanie odpowiedniego rozpuszczalnika.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że związkiem, który się dodaje do ropy jest naftalina.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że celem frakcjonowania protoparafiny według punktów topliwości, prowadzi się krystalizację kolejno przy coraz niższych temperaturach, przyczem po każdorazowym przerwaniu ochładzania oddziela się wydzieloną mieszaninę krystaliczną od łągu pokrystalicznego.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że po oddzieleniu masy krystalicznej do oddzielonego oleju zostaje dodana nowa ilość naftaliny.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że celem łatwiejszego usunięcia asfaltów, żywic i tym podobnych składników zapomocą kwasu siarkowego lub innych podobnie działających środków z ropy pozbawionej lekkich frakcyj, ropa ta zostaje uprzednio rozcieńczona naftą lub benzyną.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że destylację ropy w celu usunięcia asfaltów, żywic i tym podobnych składników prowadzi się przy zastosowaniu próżni, możliwie poniżej 25 mm słupa rtęciowego absolutnego ciśnienia.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, zna-

mienny tem, że oddzielona przez filtrowanie, wirowanie lub dekantowanie masa krystaliczna zostaje przemyta lub zdekantowana zapomocą odpowiednich rozpuszczalników, jak alkohol, eter, aceton, lub też zapomocą nafty lub benzyny, przez co dodany poprzednio związek, jak naftalina, zostaje usunięty wraz z ostatnimi śladami oleju, lub też zostają usunięte tylko oleje.

8. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że oddzielona przez filtrowanie lub innym znany sposobem masa krystaliczna zostaje poddana, po rozpuszczeniu jej w pewnej ilości nafty lub benzyny, ponownej krystalizacji i następnie ponow-

nemu oddzieleniu od ługu pokrystalicznego przez filtrowanie lub innym znany sposobem.

9. Sposób według zastrz. 7 — 10, znamieny tem, że rozpuszczalniki, jak alkohol, nafta, benzyna, zostają usunięte zapomocą destylacji.

10. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że oleje po usunięciu z nich całkowicie śladów naftaliny przez sublimację tej ostatniej, zostają destylowane przy zastosowaniu możliwie wysokiego stopnia próżni, aż do otrzymania pozostałości w stanie pożądanej gęstości.

Edmund Katz.