

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32097

Kl. 23 c, 1/01

Aktiebolaget Separator-Nobel, Sztokholm

C 10 g, 41/00

Sposób otrzymywania olejów krzepnących w niskich temperaturach

Zgłoszono 3 stycznia 1939

Udzielono 7 sierpnia 1943

Pierwszeństwo: 4 stycznia 1938 (Niemcy)

Podczas odparafinowywania olejów, smół, a także ich produktów destylacji i przemiany dąży się na ogół do otrzymywania olejów o możliwie niskiej temperaturze krzepnięcia oraz o możliwie płaskiej krzywej lepkości w zależności od temperatury. Aby usunąć parafiny z olejów przeznaczonych do obróbki, rozcieńcza się je mniejszą lub większą ilością rozpuszczalnika i oziębia, po czym stałe parafiny, strącone w niskiej temperaturze, usuwa się za pomocą filtrów, pras, wirówek itd.

W tym procesie energia zimna potrzebna do oziębiania odgrywa bardzo ważną rolę gospodarczą. Wobec tego też dąży się do stosowania możliwie małych ilości rozpuszczalników i to takich, przy których pomocy można otrzymywać olej o tempe-

raturze krzepnięcia zaledwie nieco wyższej od temperatury odparafinowywania. Ten warunek jest spełniony tylko w przypadku użycia takich rodzajów rozpuszczalników, które wykazują wyraźną selektywność wobec grup węglowodorów zawartych w olejach, jak węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych.

Im większa jest ta selektywność, tym wyższe temperatury można stosować w celu wydzielenia określonych ilości stałych parafin oraz do osiągnięcia danej temperatury krzepnięcia oleju. Na odwrót przy użyciu rozpuszczalnika działającego nieselektywnie trzeba odparafinowywać w temperaturze odpowiednio niższej, aby osiągnąć tę samą temperaturę krzepnięcia oleju.

Na przykład, aby z destylatu ropy rumuńskiej otrzymać przez odparafinowanie olej krzepnący w temperaturze -15°C , należy przy użyciu rozpuszczalników nie działających selektywnie, takich jak propan, butan, benzyna itd., oziębiać co najmniej do -40°C , natomiast przy użyciu selektywnie działającego dwuchloroetanu można stosować do tego celu temperaturę zaledwie -15°C do -17°C . Ponadto w tym drugim przypadku ilość rozpuszczalnika, jaką należy stosować, jest znacznie mniejsza niż w przypadku pierwszym.

Działanie selektywne rozpuszczalników w przypadku przeróbki olejów o podstawie parafinowej nie wpływa ujemnie na kształt krzywej „lepkość—temperatura”. W przypadku olejów o podstawie mieszannej, a jeszcze wyraźniej w przypadku olejów o podstawie asfaltowej, selektywność rozpuszczalnika może jednak powodować niepożądane strącanie się węglowodorów silnie spolimeryzowanych, jak żywicy, asfaltu itd. w postaci mniej lub bardziej koloidalnej i może utrudniać oddzielanie parafiny, czemu przeważnie towarzyszy jednocześnie znaczne obniżenie wydajności. Aby tego uniknąć, w wielu przypadkach do zwykłych rozpuszczalników odparafinujących dodaje się węglowodorów aromatycznych, takich jak benzen, toluen itd., jako tak zwanych „rozpuszczalników oleju”.

Jako dalsze szkodliwe zjawisko występuje okoliczność, że oprócz parafin stałych, strącanych w danej temperaturze, strącają się ponadto, względnie zostają okludowane w fazie stałej, cenne węglowodory parafinowe, ciekłe w zwykłej temperaturze, wskutek czego nie tylko zmniejsza się wydajność procesu otrzymywania oleju, lecz także obniża się w bardzo znacznym stopniu jego wskaźnik lepkości.

To zjawisko, występujące przeważnie wyraźnie w przypadku olejów o podstawie mieszanej, może w ogóle uniemożliwić

osiągnięcie określonej niskiej temperatury krzepnięcia oleju za pomocą środków odparafinujących działających selektywnie. Jeżeli np. pożądanym jest punkt krzepnięcia -20°C , to należałoby dany olej z odpowiednim rozpuszczalnikiem, strącającym parafinę, obrabiać w temperaturach pomiędzy -15°C a -20°C , jednakże w tych granicach temperatur przy obróbce uprzednio wymienionego typu olejów selektywność rozpuszczalnika jest tak duża, że w wytrąconych parafinach stałych zawarta jest znaczna część cennych składników oleju smarowego, a tym samym zostaje spowodowane nie tylko zmniejszenie wydajności procesu otrzymywania oleju odparafinowanego, lecz także znaczne obniżenie jego wskaźnika lepkości. Jeżeli znów odparafinowanie odbywa się w stosunkowo wyższych temperaturach, np. powyżej -15°C , to rozpuszczalność parafin krystalicznych jest wtedy tak duża, że otrzymuje się oleje krzepnące znacznie wyżej, niżby to odpowiadało wymaganiom.

Obecnie wykryto, że niedogodności te można usunąć prowadząc odparafinowanie za pomocą rozpuszczalników działających selektywnie i strącających parafinę, w dwóch albo większej liczbie zabiegów w ten sposób, że najpierw w niskiej temperaturze skutecznie się oddzielanie stałych i ciekłych węglowodorów parafinowych od innych węglowodorów, a następnie w wyższej temperaturze rozkłada się mieszaninę węglowodorów parafinowych na stałe parafiny krystaliczne oraz na składniki ciekłe, czyli olej smarowy. Tak otrzymanych ciekłych węglowodorów parafinowych dodaje się do oleju pierwotnego, otrzymywanego podczas pierwszego rozdzielania, który w dalszym ciągu opisu nazwano „wyciągiem”.

Dzięki takiemu postępowaniu osiąga się korzyści następujące:

1) Jako parafinę oddziela się tylko stałe węglowodory podwyższające punkt

krzepnięcia oleju. Węglowodory te otrzymuje się w postaci bardzo czystej.

2) Dzięki dodawaniu ciekłych węglowodorów parafinowych do oleju pierwotnego otrzymuje się oleje smarowe, nie tylko posiadające pożądaną temperaturę krzepnięcia, lecz także wykazujące płaską krzywą „lepkość—temperatura”.

3) Przez zatrzymywanie w roztworze znacznej części parafin miękkich, ewentualnie nawet wszystkich parafin miękkich, osiąga się znaczne podwyższenie wskaźnika lepkości oleju bez podwyższenia przy tym w stopniu znacznym jego temperatury krzepnięcia.

Jeżeli np. pierwszy zabieg rozdzielania wykonywa się w temperaturze stosunkowo niskiej, to jako „wyciąg”, nazywany też olejem pierwotnym, otrzymuje się koncentrat substancji powodujących lepkość, bogaty w węglowodory aromatyczne; substancje te zapobiegają strącaniu się parafin miękkich itd. w taki sam sposób, jak się to osiąga przez dodawanie tak zwanych środków obniżających temperaturę krzepnięcia. Drugi zabieg rozdzielania, to znaczy rozdzielania na parafiny stałe oraz parafinowe oleje smarowe, można wykonywać w temperaturze stosunkowo wysokiej. Przez zmieszanie „wyciągu” z pierwszego zabiegu z węglowodorami ciekłymi, uwolnionymi od parafin twardych, temperatura krzepnięcia tych węglowodorów ciekłych zostaje znacznie obniżona, a jednocześnie wskaźnik lepkości odparafinowanego oleju, a także całkowita ilość wytwarzanego oleju znacznie wzrastają.

Proces ten wykonywa się celowo w sposób ciągły w wirówkach, jak to opisano w przykładzie następującym:

Przykład. 100 kg ciężkiego destylatu ropy rumuńskiej miesza się z 200 kg dwuchloroetanu i odwirowuje w temperaturze -20°C . Otrzymuje się przy tym 64 kg roztworu odparafinowanego oleju w rozpuszczalniku oraz 236 kg mieszaniny zło-

żonej ze stałych węglowodorów parafinowych oraz zawartych w nich ciekłych węglowodorów parafinowych z rozpuszczalnikiem. Z 64 kg roztworu odparafinowanego oleju otrzymuje się przez destylację 14 kg „wyciągu”, czyli oleju pierwotnego. 236 kg parafin, zawierających rozpuszczalnik, mieszając ogrzewa się do temperatury 0°C do -5°C i jeszcze raz odwirowuje w sposób ciągły. Otrzymuje się przy tym 80 kg gączy parafinowej, złożonego z 38 kg parafiny twardej oraz 42 kg dwuchloroetanu, a oprócz tego 156 kg mieszaniny złożonej z ciekłych węglowodorów parafinowych o zawartości 108 kg dwuchloroetanu oraz 48 kg oleju. Olej ten po oddestylowaniu rozpuszczalnika miesza się z otrzymanymi na początku 14 kg wyciągu. Jako produkty końcowe otrzymuje się w ten sposób 62% oleju o temperaturze krzepnięcia -20°C i o wskaźniku lepkości 86 oraz 38% parafiny o temperaturze krzepnięcia 66°C .

Jeżeli natomiast wykonywa się proces tylko w jednym zabiegu, przy użyciu tej samej ilości rozpuszczalnika, np. w temperaturze $+5^{\circ}\text{C}$, to wskutek niedostatecznej selektywności rozpuszczalnika w tej temperaturze większa część cennych składników oleju, które w opisanym procesie otrzymuje się jako „wyciąg” w zabiegu pierwszym, pozostaje w gączy parafinowej. W ten sposób nie tylko otrzymuje się parafinę o niższej jakości, lecz także gorszy olej i to z mniejszą wydajnością; olej ten wskutek braku składników wyciągu obniżających temperaturę krzepnięcia krzepnie już w temperaturze $+5^{\circ}\text{C}$.

Można wprowadzić przez znaczne, w tym przypadku np. dziesięciokrotne, zwiększenie ilości rozpuszczalnika otrzymywać w odparafinowanym oleju stężenie składników „wyciągowych” dostateczne do zapewnienia żądanej temperatury krzepnięcia oleju, jednakże stosowanie tak wielkich ilości rozpuszczalników nie tylko po-

ciąga za sobą straty gospodarcze ze względu na konieczność stosowania wielkich ilości energii do oziębiania i destylacji tego rozpuszczalnika, lecz także powoduje znaczne rozpuszczanie stałych węglowodorów parafinowych, bardzo podwyższających temperaturę krzepnięcia oleju.

Selektywne działanie rozpatrywanych rozpuszczalników odparafinowujących można wyzyskiwać również i do otrzymywania produktów posiadających takie same właściwości, jak znajdujące się w handlu tak zwane obniżacze temperatury krzepnięcia. Podczas odparafinowywania, zwłaszcza olejów albo destylatów o podstawie mieszanej, za pomocą np. dwuchloroetanu, dwuchloroetyleny, chlorku metylenu, tróchloroetanu itd. oraz za pomocą ich mieszanin z ketonami, alkoholami, eterami, estrami itd., w niskich temperaturach, np. poniżej -20°C , otrzymuje się „wyciągi”, których już nawet małe ilości wystarczą do obniżenia temperatury krzepnięcia olejów o 10°C do 20°C , a nawet więcej, nie wpływając szkodliwie na wskaźnik lepkości.

Im niższą stosuje się temperaturę podczas otrzymywania tych naturalnych obniżaczy temperatury krzepnięcia, tym mniejsza jest ich wydajność, ale jednocześnie tym większa jest ich skuteczność. Jeżeli np. destylat ropy rumuńskiej potraktuje się równą objętością dwuchloroetanu w temperaturze -30°C , to otrzymuje się około 15% „wyciągu” o dużej lepkości. Jeżeli do oleju gazowego o lepkości $1,82^{\circ}\text{E}/20^{\circ}\text{C}$ oraz o wskaźniku lepkości 90, krzepnącego w temperaturze $+6^{\circ}\text{C}$, doda się zaledwie 3% tego „wyciągu”, to temperatura krzepnięcia oleju gazowego obniży się do -12°C bez zmiany wskaźnika lepkości. Jeżeli ten sam destylat podda się takiej samej obróbce w temperaturze -40°C , to otrzymuje się zaledwie około 10% „wyciągu”; aby jednakże spowodować takie samo obniżenie temperatury

krzepnięcia tego samego oleju gazowego, wystarcza dodatek zaledwie 1%. W miarę wzrostu dodawanych ilości „wyciągu” osiąga się oczywiście większe obniżenie temperatury krzepnięcia.

Dodawane ilości tak otrzymanego naturalnego obniżacza temperatury krzepnięcia są w ogóle tak małe, że nie potrzeba się obawiać pogorszenia barwy potraktowanych nim olejów. W razie potrzeby obniżacz temperatury krzepnięcia można rozjaśnić przez rafinowanie sposobami fizycznymi lub chemicznymi, np. za pomocą ziemi bielącej w roztworze benzyny itd.

Tak otrzymane naturalne obniżacze temperatury krzepnięcia dają taki sam efekt obniżania temperatury krzepnięcia oraz zachowywania wskaźnika lepkości, jak produkty otrzymane syntetycznie, np. przez kondensację naftalenu, antracenu itd. z parafiną za pomocą metody Friedel-Kraftsa; jednakże w porównaniu z tymi produktami wykazują korzyści następujące:

- 1) Są produktami naturalnymi, tak iż w wielu przypadkach zbytecznym się staje zadawanie określonego oleju olejem obcym.

- 2) Wytwarzanie ich nie wymaga żadnego specjalnego kosztownego procesu chemicznego.

- 3) Można je otrzymywać w większym lub mniejszym stężeniu w wielu procesach odparafinowywania przy użyciu odpowiednich rozpuszczalników selektywnych.

- 4) W odróżnieniu od sztucznych obniżaczy temperatury krzepnięcia, które nie wpływają prawie na efekt zmętnienia oleju, powodują one zmniejszenie tego efektu.

Naturalne obniżacze temperatury krzepnięcia można oczywiście otrzymywać jeszcze i w ten sposób, że olej najpierw w niskiej temperaturze zadaje się rozpuszczalnikiem działającym nieselektywnie, aby wydzielić krystaliczne parafiny twarde,

a następnie dopiero stosuje się traktowanie rozpuszczalnikami selektywnym.

Aby polepszyć krystalizację parafiny i zwiększyć wydajność procesu otrzymywania oleju, można naturalnych obniżaczy temperatury krzepnięcia, wytworzonych sposobem wyżej opisanym, dodawać do olejów, przeznaczonych do odparafinowania, również przed oziębianiem ich do niskiej temperatury względnie przed wydzieleniem parafiny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania olejów krzepnących w niskich temperaturach przez dodawanie do olejów środków obniżających ich temperaturę krzepnięcia, znamieny tym, że do olejów dodaje się wyciągów zawierających składniki nie parafinowe, otrzymanych z zawierających parafinę olejów, smół, ich produktów destylacji i przemiany przez obróbkę w niskiej temperaturze rozpuszczalnikami selektywnymi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że wyciągów dodaje się do oleju, otrzymywanego z tego samego materiału wyjściowego co wyciąg przez rozdzielanie na olej i parafiny stałe składników parafinowych, oddzielonych przy otrzymywaniu wyciągu, przy czym rozdzielanie uskutecznia się również przy pomocy rozpuszczalników selektywnych, lecz w temperaturze wyższej niż przy otrzymywaniu wyciągu.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że wyciąg przed dodaniem go do oleju poddaje się rafinowaniu chemicznemu albo fizycznemu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że wyciągu dodaje się w ilości do 10%.

Aktiebolaget Separator-
Nobel

Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy