

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54097

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 20.VIII.1964 (P 105 512)

Pierwszeństwo: 23.VIII.1963

Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 10.XI.1967

Kl. 23 c, 1/01

MKP ~~C 10 m~~

C 10 g, 41/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Gerhard Keil, Hans-Jürgen Völker

Właściciel patentu: VEB Mineralölwerk Lützkendorf, Krumpa (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób rafinacji znanych środków, opartych na alkilonaftalenie lub alkilofenyloftalanach, obniżających temperaturę krzepnięcia olejów specjalnych

1
Wynalazek dotyczy sposobu rafinacji, opartych na alkilonaftalenie lub alkilofenyloftalanach, znanych środków obniżających temperaturę krzepnięcia (depresatorów) olejów specjalnych, jak oleje transformatorowe, turbinowe i hydrauliczne, w celu usunięcia niepożądanych produktów ubocznych, a przez to podwyższenia działania tych środków, bez równoczesnego pogorszenia właściwości dielektrycznych i odporności na utlenianie depresowanych olejów bazowych.

Wiadomo, że produkty kondensacji naftalenu i jego prostych pochodnych z węglowodorami parafinowymi, korzystnie o długości łańcucha $C_{17}-C_{28}$, jak również alkilofenyloftalany wytworzone przez kondensację fenolu z chloroparafina-
mi o łańcuchu $C_{17}-C_{28}$ i kolejną estryfikację kwasem ftalowym lub podobnym, stosuje się jako dodatki obniżające temperaturę krzepnięcia destylatorów i rafinatów otrzymanych z ropy naftowej, jak również z produktów uszlachetniającej przeróbki węgla. Depresatory mają postać lepkich cieczy lub stałych substancji.

Otrzymywane obecnie przez alkilowanie metodą Friedel-Craftsa środki obniżające temperaturę krzepnięcia wykazują w produkcie końcowym wielką liczbę niepożądanych produktów ubocznych, na przykład związków o charakterze silnie polarnym, jak żywice i składniki wysokoaromatyczne oraz pozostałości katalityczne i pozostałości organicznych chloropochodnych.

2
Zmniejsza się przez to w produkcie końcowym stężenie składników czynnych i występują niezamierzone zjawiska uboczne. Stwierdza się np. w wysoko oczyszczonych olejach transformatorowych znaczne podniesienie współczynnika stratności dielektrycznej, które osiągnąć może 500% wartości oleju wyjściowego (bez dodatku). Poza tym skłonność do utleniania się takich olejów zwiększa się i to w takim stopniu, że musi polegać na katalizie mechanizmu starzenia się oleju na skutek obecności dodatku.

Zanieczyszczenia wprowadzone przez dodatek pogarszają w takiej mierze właściwości dielektryczne i odporność na utlenianie olejów, że depresatory te nie nadają się do stosowania w olejach specjalnych, np. transformatorowych.

Znana jest ekstrakcyjna rafinacja środków obniżających temperaturę krzepnięcia i wiadomo, że nieznaczna ilość pozostałości poekstrakcyjnej, jako koncentrat, posiada identyczne działanie jak większa ilość produktu wyjściowego, bez dalszego jednak wpływu na temperaturę krzepnięcia po osiągnięciu określonej jej wartości. Równocześnie przez ekstrakcyjną rafinację pogarsza się znacznie właściwości dielektryczne i odporność na utlenianie olejów bazowych, depresowanych tym dodatkiem. Próby rafinacji przez destylację próżniową upadły, gdyż produkty rozkładały się na skutek ich wysokiego ciężaru cząsteczkowego.

Nie da się też uzyskać wymaganych, niskich temperatur krzepnięcia rzędu -50°C przy użyciu destylatów z rop zawierających stałe parafiny i dodaniu do nich rafinowanych znanych sposobami środków obniżających temperaturę krzepnięcia, np. typu alkilonaftalenu.

Zadaniem wynalazku jest znalezienie sposobu rafinacji środków obniżających temperaturę krzepnięcia, z którego usunięte zostają niepożądane produkty uboczne, pogarszające skuteczność działania tych środków, bez równoczesnego pogorszenia właściwości dielektrycznych i odporności na utlenianie depresowanych olejów bazowych.

Stwierdzono, że znane środki obniżające temperaturę krzepnięcia, w stanie stopionym lub rozcieńczone lekką benzyną, olejem napędowym, wrzecionowym lub podobnym rozpuszczalnikiem, poddane prostej lub chromatograficznej adsorpcji na żelu krzemionkowym lub też działaniu podobnie oddziaływujących adsorbentów, dają depresatory o silnym działaniu, obniżające temperaturę krzepnięcia uprzednio odparafinowanych frakcji z parafinowych rop naftowych o około 15°C niżej, niż dotychczas znane depresatory, przy czym właściwości dielektryczne i odporność na utlenianie olejów bazowych nie ulegają pogorszeniu.

Adsorbcję przeprowadzać można sposobem chromatograficznym lub przez bezpośrednie działanie adsorbentami.

Według sposobu pierwszego stojącą rurę (kolumnę rozdzielczą) wypełnia się żelem krzemionkowym z gatunku Silikagel A lub B, Supergel itp.) lub innymi aktywnymi adsorbentami (aktywnym tlenkiem glinu, glinokrzemianem itp.), nazywanym dalej środkiem adsorbcyjnym. Środek adsorbcyjny zwilża się lekką benzyną, wolną od związków aromatycznych (jak benzyna normalna, pentan, heksan, heptan i tym podobne), nazywaną dalej rozpuszczalnikiem.

Roztwór depresatora w 1—3 częściach wagowych wymienionego wyżej rozpuszczalnika wprowadza się do kolumny w taki sposób, aby w kontakt ze środkiem adsorbcyjnym wchodziło najwyżej 50% wagowych alkilonaftalenu w stosunku do ilości środka adsorbcyjnego. Zostają przy tym związane przez środek adsorbcyjny w przeważającej części składniki aromatyczne.

Po przepuszczeniu całej ilości roztworu depresatora z kolumny usuwa się nięaromatyczne składniki, pozostałe w kolumnie na skutek działania sił adhezji, przez wymywanie wyżej wymienionym rozpuszczalnikiem, aż wypływający rozpuszczalnik nie będzie zawierał prawie żadnych składników środka obniżającego temperaturę krzepnięcia. Po odparowaniu rozpuszczalnika z roztworu przepuszczonego przez kolumnę, otrzymuje się oczyszczony depresator.

Dodatek obniżający temperaturę krzepnięcia można również oczyszczać w ten sposób, że do dodatku stopionego lub rozpuszczonego w lekkiej benzynie, oleju wrzecionowym, napędowym lub nafcie względnie oleju silnikowym, w stosunku 1 części wagowej dodatku na 1—5 części wago-

wych rozpuszczalnika, wprowadza się w zależności od zawartych zanieczyszczeń jak żywice i aromaty, 1—50% wagowych (w odniesieniu do posiadanej ilości depresatora) żelu krzemionkowego lub jednego z wyżej wymienionych środków adsorbcyjnych. Po wymieszaniu i prze-filtrowaniu wydobywa się z filtratu oczyszczony produkt.

Należy zaznaczyć, że w przypadku oczyszczania w kolumnie rozdzielczej związane przez środek adsorbcyjny, przeważnie aromatyczne składniki depresatora nie zostają już potem wymyte przez przepuszczany przez kolumnę rozpuszczalnik. Regeneracja środka adsorbcyjnego byłaby możliwa przez wyprażenie, zwykle jednak zużyty adsorbent wyrzuca się.

Wynalazek objaśniają bliżej następujące przykłady.

Przykład I. Stojącą rurę (kolumnę rozdzielczą) o długości około 8 m, wypełnia się około 5 częściami wagowymi żelu krzemionkowego. Środek adsorbcyjny zwilża się wolnym od aromatów rozpuszczalnikiem np. olejem wrzecionowym. Roztwór 2 części wagowych depresatora w 3 częściach wagowych oleju wrzecionowego wprowadza się do kolumny i następnie kolumnę tak długo przemywa się, aż wypływający rozpuszczalnik (olej wrzecionowy) nie zawiera już prawie żadnych składników depresatora.

Jeśli jako rozpuszczalnik stosuje się olej silnikowy lub jak w przykładzie olej wrzecionowy, uzyskany z wymycia kolumny roztwór wraz z roztworem po oczyszczaniu można bezpośrednio dodać do depresowanego oleju bazowego. W przypadku stosowania innych rozpuszczalników (olej napędowy, pentan, heksan), rozpuszczalnik odpędza się z roztworu i otrzymuje oczyszczony produkt.

Zastosowany w rafinacji depresator, bazowany na alkilonaftalenie wytwarza się przez kondensację chlorowanych frakcji parafinowego oleju wrzecionowego o zawartości chloru 12,0—12,5%, z naftalenem w obecności chlorku glinowego i chlorku etylenu w temperaturze $45-60^{\circ}\text{C}$.

Przykład II. Do stopionego środka obniżającego temperaturę krzepnięcia lub do roztworu 2 części wagowych tego środka w 5 częściach wagowych oleju wrzecionowego wprowadza się, intensywnie mieszając, 10% wagowych (w odniesieniu do ilości rafinowanego depresatora) aktywnego tlenku glinowego lub 20% wagowych żelu krzemionkowego. Mieszaninę filtruje się, a z filtratu odzyskuje oczyszczony produkt, który jako środek obniżający temperaturę krzepnięcia wykazuje znacznie lepsze właściwości od produktu wyjściowego.

Adsorbcyjnie rafinowane środki obniżające temperaturę krzepnięcia wykazują w stosunku do depresatorów nierafinowanych między innymi lepsze własności dielektryczne, wyższą odporność na utlenianie (patrz tablica I) oraz wyższe działanie obniżające temperaturę krzepnięcia (patrz tablica II).

W przypadku rafinacji ekstrakcyjnej koncentratem środka obniżającego temperaturę krzepnięcia jest pozostałość po rafinacji. Rafinacja taka podwyższa wprawdzie skuteczność działania depresatora, jednak z powodu nagromadzenia się zanieczyszczeń w pozostałości stanowiącej koncentrat środka, pogarszają się właściwości dielektryczne olejów zawierających taki dodatek. Tablica III podaje porównanie właściwości olejów z depresatorem rafinowanym ekstrakcyjnie z właściwościami olejów zawierających produkt rafinowany sposobem według wynalazku.

Z poniższej tablicy wynika, że na skutek wysokiego współczynnika stratności dielektrycznej, ekstrakcyjnie rafinowane środki obniżające temperaturę krzepnięcia nie nadają się jako dodatki do olejów transformatorowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rafinacji, znanych środków opartych na alkilonaftalenie lub alkilofenyloftalanach, obniżających temperaturę krzepnięcia olejów specjalnych, jak oleje transformatorowe, turbinowe lub hydrauliczne, **znamienny tym**, że środki obniżające temperaturę krzepnięcia w stanie stopionym lub rozcieńczone wolną od aromatów lekką benzyną, benzyną wzorcową, pentanem, heksanem, heptanem, olejem napędowym, naftą lub olejem wrzecionowym lub podobnymi rozpuszczalnikami, podaje się prostej lub chromatograficznej adsorpcji na żelu krzemionkowym lub podobnie działających adsorbentach, jak aktywny tlenek glinowy, krzemian glinowy lub tlenek glinu.

Tablica I

Właściwości	Rafinat parafinowy odparafinowany (R)	R + 0,3% depresatora wyjściowego	R + 0,3% depresatora rafinowanego według przykładu I	R + 0,3% depresatora rafinowanego według przykładu II
początkowe: tangens delta 90°C/50 Hz Oporność właściwa 90°C Liczba kwasowa mg KOH/g	$2,2 \times 10^{-3}$ $4,9 \times 10^{-3}$ olej obojętny	$42,1 \times 10^{-3}$ $5,1 \times 10^{-11}$ 0,02	$2,4 \times 10^{-3}$ $1,0 \times 10^{13}$ olej obojętny	$2,8 \times 10^{-3}$ $2,1 \times 10^{13}$ olej obojętny
po upływie 72 godzin: *) Liczba kwasowa mg KOH/g Liczba zesmalania tangens delta 90°C/50 Hz Oporność właściwa 90°C	0,04 0,19 $16,3 \times 10^{-3}$ $2,0 \times 10^{-12}$	0,09 0,35 $66,7 \times 10^{-3}$ $4,0 \times 10^{-11}$	0,06 0,21 $18,8 \times 10^{-3}$ $1,5 \times 10^{12}$	0,06 0,21 $18,0 \times 10^{-3}$ $1,6 \times 10^{12}$

*) metoda sztucznego starzenia

Tablica II
Temperatura krzepnięcia

Rafinat parafinowy odparafinowany (R)	R + 0,3% depresatora wyjściowego	R + 0,3% depresatora rafinowanego według przykładu II
-27	-42	-56

Tablica III

Badany olej	Temperatura krzepnięcia °C	Współczynnik stratności dielektrycznej tangens delta 90°C/50 Hz
Olej transformatorowy (bez dodatku)	-23	$2,1 \times 10^{-3}$
olej transformatorowy + 0,1% depresatora z rafinacji ekstrakcyjnej	-44	$28,5 \times 10^{-3}$
olej transformatorowy + 0,3% depresatora z rafinacji ekstrakcyjnej	-45	$81,4 \times 10^{-3}$
olej transformatorowy + 0,1% depresatora z rafinacji według przykładu I i II	-38	$2,1 \times 10^{-3}$
olej transformatorowy + 0,3% depresatora z rafinacji według przykładu I i II	-56	$2,4 \times 10^{-3}$