

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244557 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439891**

(22) Data zgłoszenia: **2021.12.18**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.06.19 BUP 25/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.12 WUP 07/2024**

(51) MKP:

C11B 11/00 (2006.01)

C11B 15/00 (2006.01)

C11B 7/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**INSTYTUT NAFTY I GAZU – PAŃSTWOWY
INSTYTUT BADAWCZY, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
**STEFAN PTAK, Gorlice, PL
WOJCIECH KRASODOMSKI, Kraków, PL
ARTUR ANTOSZ, Kraków, PL
ZYGMUNT BURNUS, Kraków, PL
GRAŻYNA ŻAK, Kraków, PL
WOJCIECH WILK, Drwinia, PL
IWONA RYCAJ, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Anna Doskoczyńska-Groyecka,
Kraków, PL**

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania zmodyfikowanego oleju jojoba i utwardzonego wosku

PL 244557 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zmodyfikowanego oleju jojoba i utwardzonego wosku.

Zmodyfikowany wosk, olej jojoba dzięki posiadaniu specyficznych właściwości, znajdzie zastosowanie w wielu różnych gałęziach przemysłu – może służyć np. do wytwarzania środków smarowych, smarów przekładniowych, smarów wysokociśnieniowych, olejów grzewczych, plastyfikatorów i olejów transformatorowych. Utwardzony wosk uzyskany z oleju jojoba, dzięki posiadaniu specyficznych właściwości, znajdzie zastosowanie w wielu różnych gałęziach przemysłu np. w kosmetykach, farmaceutykach, smarach przekładniowych, smarach wysokociśnieniowych, olejach grzewczych, plastyfikatorach, jako zamiennik wosku carnauba i wosku pszczelego.

Proekologiczne trendy w wielu krajach na świecie powodują wprowadzanie produktów przyjaznych dla środowiska. Stymulatorem zmian jakości i rodzaju wytwarzanych produktów jest postęp techniczny oraz dążenia do redukcji negatywnego wpływu na środowisko i do optymalnego wykorzystania zasobów surowcowych.

Działania w celu ochrony środowiska naturalnego wymuszają podejmowanie i stosowanie w procesach przemysłowych wszelkich rozwiązań, mających na celu obniżenie negatywnych skutków, związanych z emisją i stosowaniem szkodliwych substancji degradujących środowisko naturalne. Jednym z takich rozwiązań jest zastąpienie w procesach technologicznych półproduktów pochodzących z przerobu ropy naftowej takich jak oleje bazowe mineralne, gacze, parafiny, przez woski naturalne.

Termin „woski” odnosi się do grupy substancji stałych (organicznyc) pochodzenia naturalnego albo syntetycznego o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia i niskiej lepkości w stanie ciekłym. Są one nierozpuszczalne w wodzie, charakteryzują się temperaturą topnienia nawet do 130°C i gęstością 0,875–0,999 g/cm³ (Mieczkowski P., Budziński B., „Wpływ wosku polietylenowego na wybrane właściwości asfaltów i betonów asfaltowych”; *Architecture* 17 (4) 2018, 29–37; DOI: 10.22630/ASPA.2018.17.4.38).

Woski naturalne można podzielić na woski kopalne (np. wosk montanowy, ozokeryt oraz makro i mikrokryształiczne woski parafinowe), a także woski niekopalne. Woski niekopalne dzieli się na woski pochodzenia zwierzęcego (np.: wosk pszczeli, szelak, lanolina, spermacet) i woski pochodzenia roślinnego (np.: wosk carnauba, wosk kandelila, ryżowy czy też olej jojoba) (Mieczkowski P., Budziński B., „Wpływ wosku polietylenowego na wybrane właściwości asfaltów i betonów asfaltowych”; *Architectura* 17 (4) 2018, 29–37; Marszałek G., Majczak R., Wosk polietylenowy – otrzymywanie, modyfikacja i zastosowania; *POLIMERY* 2012, 57, nr 9 640–645).

Głównym składnikiem niekopalnych wosków naturalnych są estry kwasów tłuszczowych (tzw. kwasów woskowych) i alkoholi, inne niż tłuszcze, czyli glicerydy (trójglicerydy kwasów tłuszczowych). Woski zawierają również wolne kwasy tłuszczowe, alkohole, węglowodory i ich pochodne.

Olej jojoba, otrzymywany jest ze zmiażdżonych nasion wiecznie zielonego, wieloletniego krzewu pustynnego *simonsidii* kalifornijskiej, występującego w południowo-zachodnich Stanach Zjednoczonych i północnym Meksyku. Olej jojoba zawiera około 50% (*m/m*) bezwonnej, bezbarwnej oleistej cieczy, która składa się głównie z estrów mononienasyconych alkoholi tłuszczowych C₂₀-C₂₄ i mononienasyconych kwasów tłuszczowych C₁₈-C₂₂, praktycznie nie zawiera gliceryny co powoduje, że olej jojoba różni się zasadniczo od wszystkich znanych olejów z roślin i nie jest tłuszczem, ale płynnym woskiem (Andreo-Martinez P., Garcia-Martinez N., Quesada-Medina J., Román-Figueroa C., Paneque M.; „Synthesis of value added fatty alcohols and FAMES by non-catalytic supercritical methanol transesterification of jojoba (*Simmondsia chinensis*) wax”; *Energy Conversion and Management* 154 (2017) 430–439, Sánchez M., Avhad M. R., Marchetti J. M., Martinez M., Aracil J.; „Jojoba oil: A state of the art review and future prospects”; *Energy Conversion and Management* 129 (2016) 293–304; Apelblat A., Zaharoskin T., Wisniak L., Korngold E.; „Extraction of Oleic Acid from Soybean Oil and jojoba Oilm Phase Diagrams”; *JAOCS*, Vol. 73, no. 2).

Olej jojoba jest bezbarwną, bezwonną, woskowatą cieczą, którego ogólny wzór strukturalny przedstawiono poniżej:



Typowa zawartość głównych składników – kwasów i alkoholi obecnych w formie estrów w oleju jojoba:

Kwasy tłuszczowe	% mol
C18:1	8 – 15
C20:1	59 – 94
C22:1	10 – 15

Alkohole tłuszczowe	% mol
C20:1	40 – 46
C22:1	45 – 49
C24:1	6 – 10

Andreo-Martinez P., Garcia-Martinez N., Quesada-Medina J., Román-Figueroa C., Paneque M.: „Synthesis of value added fatty alcohols and FAMES by non-catalytic supercritical methanol transesterification of jojoba (*Simmondsia chinensis*) wax”; Energy Conversion and Management 154 (2017) 430–439.

Jak już wspomniano, olej jojoba jest mieszaniną estrów, która powoduje, że ten specyficzny wosk charakteryzuje się wysoką stałą dielektryczną, jest podatny na siarkowanie i uwodornienie. Dzięki posiadaniu specyficznych właściwości, olej jojoba znajduje zastosowanie w wielu różnych gałęziach przemysłu np. w produkcji kosmetyków, farmaceutyków, środków smarowych, olejów grzewczych, olejów transformatorowych, plastyfikatorów, środków zmniejszających palność, środków pianotwórczych i przeciwpiennych, detergentów, środków zwilżających i w wielu innych. Olej jojoba jest również stosowany jako zamiennik wosku carnauba i wosku pszczelego. (Shehata M., S., Abdel Razeq S., M., „Experimental investigation of diesel engine performance and emission characteristics using Jojoba/diesel blend and sunflower oil”; Fuel 2011; 90: 86–97; Turky G.M., El-Adly R. A., „Study of phase separation and anomalous molecular behavior of Jojoba oil using dielectric spectroscopy”; Journal of Molecular Liquids 242 (2017); Patent US4749517. „Ethoxylated jojoba oil”; ALCOLAC INC [US]; z dnia 07.06.19880).

Mechaniczne prasowanie nasion oleju jojoba wraz z ekstrakcją heksanem jest tradycyjnym sposobem pozyskiwania oleju jojoba i pozwala na zwiększenie uzyskania oleju pomiędzy 3% i 8% m/m. Proces ekstrakcji można prowadzić tylko przy użyciu rozpuszczalników organicznych. Głównymi jego wadami są: duża ilość stosowanego rozpuszczalnika i długi czas procesu, co czyni go mało efektywnym z ekonomicznego punktu widzenia oraz niebezpiecznym dla środowiska. W związku z tym podjęto wiele wysiłków w celu znalezienia czystszych metod produkcji oleju jojoba. Jedną z takich metod jest użycie do ekstrakcji ciekłego ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych, korzystne ze względu na zalety CO₂ jako rozpuszczalnika niedrogiego i całkowicie obojętnego, jednakże konieczność stosowania wysokich ciśnień sprawia, że proces ten jest nadal ekonomicznie nieatrakcyjny. Z tego powodu nadal poszukiwane są skuteczne rozwiązania np. zastosowanie współrozpuszczalników takich jak etanol lub propan w celu zwiększenia rozpuszczalności oleju jojoba w CO₂ (Sánchez M., Avhad M. R., Marchetti J. M., Martinez M., Aracil J.; Jojoba oil: „A state of the art review and future prospects”; Energy Conversion and Management 129 (2016) 293–304).

Autorzy artykułu (Apelblat A., Zaharoskin T., Wisniak I., Korngold E.; „Extraction of Oleic Acid from Soybean Oil and jojoba Oilm Phase Diagrams”; JAOCS, Vol. 73, no. 2) twierdzą, że tradycyjnie stosowane środki ekstrakcyjne (głównie alkohole), do wydzielania kwasów tłuszczowych z oleju jojoba wykazują raczej niskie współczynniki rozdziału i selektywność oraz wysoką wzajemną mieszalność z oczyszczonym olejem. W powyższej publikacji opisano szereg nowych rozpuszczalników jako potencjalnych ekstrahentów kwasów tłuszczowych. Te rozpuszczalniki obejmują: N-metyloformamid, formamid, dimetylosulfotlenek, 1,2-butanodiol, i 2-buten-1,4-diol oraz 1,2-butanodiol. Spośród badanych rozpuszczalników tylko N-metyloformamid i 1,2-butanodiol wykazują pożądane właściwości ekstrakcji kwasów tłuszczowych z oleju jojoba.

W zgłoszeniu patentowym EP 2933322 opisano sposób modyfikacji wosków zwierzęcych i roślinnych, w szczególności wosku pszczelego, wosku carnauba, polegający na ograniczeniu ilości pestycydów, w którym wosk miesza się w stanie ciekłym z polarnym rozpuszczalnikiem podgrzany do temperatury powyżej temperatury topnienia wosku przez określony czas, a następnie mieszaninę chłodzi się do tego stopnia, że wosk krzepnie, podczas gdy rozpuszczalnik pozostaje ciekły, a następnie rozpuszczalnik jest usuwany.

Stosowanym rozpuszczalnikiem polarnym jest alkohol – etanol lub propanol lub jego izomery, a wosk miesza się z alkoholem w stosunku 20% wosku do 80% alkoholu a mieszaninę można np. schładzać do około 8°C.

Istotą niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania zmodyfikowanego oleju jojoba i utwardzonego wosku poprzez poddanie wosku – oleju jojoba, procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat – roztwór zmodyfikowanego oleju jojoba i osad – wosk utwardzony zawierający pozostałości rozpuszczalnika w oparciu o zasady procesu rozpuszczalnikowego odparafinowania, który to proces jest stosowany standardowo do odparafinowania olejów węglowodorowych i odolejania gaczków – mieszanin węglowodorów. Istotnym elementem tego klasycznego procesu dla surowców węglowodorowych jest krótki czas filtracji, wynoszący od kilkunastu do około 30 sekund; ponadto krótki czas filtracji pozwala na osiągnięcie niższego temperaturowego gradientu odparafinowania, czyli uzyskania lepszej selektywności procesu. Dodatkowo podobne parametry jakościowe surowców, to jest oleju jojoba i wsadów węglowodorowych takie jak lepkość, gęstość, temperatura zapłonu, zakres destylacji pozwalają wprost, bez potrzeby modernizacji, na przeróbkę oleju jojoba w instalacji odparafinowania rozpuszczalnikowego.

Przedmiotowy proces pozwala na uzyskanie filtratu, który po oddestylowaniu rozpuszczalnika jest zmodyfikowanym olejem jojoba, charakteryzującym się polepszonymi właściwościami niskotemperaturowymi oraz osadu, który po usunięciu rozpuszczalnika jest woskiem utwardzonym, czyli frakcją pozostającą na płótnie filtracyjnym, która po usunięciu rozpuszczalnika charakteryzuje się podwyższonymi właściwościami temperaturowymi w porównaniu do wsadu, surowego oleju jojoba.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania zmodyfikowanego oleju jojoba i utwardzonego wosku poprzez poddanie surowca, jakim jest olej jojoba, procesowi rozpuszczalnikowego rozdzielania na filtrat i osad oraz oddestylowanie z filtratu i osadu rozpuszczalnika. Surowiec ten, olej jojoba, zawiera związki chemiczne inne niż wsady składające się z różnych grup węglowodorów stosowane w klasycznym procesie odparafinowania, oraz wsady będące mieszaninami estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) lub triglicerydów (tłuszczów).

Nieoczekiwanie okazuje się, że zastosowanie procesu rozpuszczalnikowego rozdzielania na filtrat i osad dla oleju jojoba, zachowuje selektywność procesu z jednoczesnym uzyskaniem krótkich czasów filtracji, która jest pożądana w procesach przemysłowych i pozwala na obniżenie temperatury mętnienia, temperatury płynięcia i temperatury krzepnięcia, co ma wpływ na poprawienie właściwości niskotemperaturowych uzyskanego produktu, zmodyfikowanego oleju jojoba oraz wosku utwardzonego, o podwyższonych parametrach charakteryzujących właściwości temperaturowe w porównaniu do wsadu.

Sposób wytwarzania zmodyfikowanego oleju jojoba oraz wosku utwardzonego, polega według wynalazku na tym, że będący surowcem olej jojoba, charakteryzujący się temperaturą mętnienia ok. 9°C, temperaturą płynięcia ok. 8°C i temperaturą krzepnięcia ok. 7°C poddaje się procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat – roztwór zmodyfikowanego oleju jojoba i osad - wosk utwardzony zawierający pozostałości rozpuszczalnika, obejmującemu etap krystalizacji i etap filtracji, przy czym w etapie krystalizacji surowiec poddaje się pierwszemu rozcieńczeniu rozpuszczalnikiem zawierającym 10% – 90% (*m/m*) metyloetyloketonu i odpowiednio 10% – 90% (*m/m*) toluenu, uzyskując mieszaninę surowca i rozpuszczalnika, którą następnie oziębia się z kontrolowaną prędkością, z równoczesnym doprowadzeniem oziębionego rozpuszczalnika w 1–6 porcjach kolejnego rozcieńczenia, rozpuszczalnikiem o takim samym składzie, jaki ma rozpuszczalnik użyty do pierwszego rozcieńczenia, przy szybkości schładzania w zakresie 0,15–6,0°C/min., aż do osiągnięcia temperatury od -15 do -30°C, przy czym stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika z rozcieńczeń i przemywania do surowca zawiera się w przedziale od 1,8:1 do 9,0:1 (*m/m*), przy czym wielkość każdego jednostkowego rozcieńczenia wyrażona stosunkiem masowym rozpuszczalnika do surowca wynosi od 0,2:1 do 3,8:1 (*m/m*), po czym w zakresie temperatur od -15 do -30°C, odfiltrowuje się wydzielony osad, który przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem o takim samym składzie jak rozpuszczalnik używany w etapie krystalizacji, stosowanym w ilości od 0,1:1 do 3,0:1 (*m/m*), wyrażonej stosunkiem masowym rozpuszczalnika do surowca,

a następnie z filtratu oddestylowuje się rozpuszczalnik uzyskując produkt końcowy, którym jest zmodyfikowany olej jojoba o obniżonych: temperaturze mętnienia, temperaturze płynięcia i temperaturze krzepnięcia, oraz następnie z osadu oddestylowuje się rozpuszczalnik uzyskując wosk utwardzony o podwyższonych: temperaturze mętnienia, temperaturze płynięcia i temperaturze krzepnięcia w stosunku do wartości tych temperatur przed poddaniem surowca, oleju jojoba, procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad oraz oddestylowaniem z nich rozpuszczalnika. Korzystnie do surowca wprowadza się dodatkowo modyfikator krystalizacji, zawierający jako substancję aktywną polimetakrylany alkilu, w ilości od 50 do 5000 ppm (mg/kg), najkorzystniej 800–1200 ppm.

Woski są substancjami polimorficznymi i dodatkowo mają tendencję do tworzenia znacznie mniejszych kryształów, tworząc przestrzenie pomiędzy kryształami, w których zostaje uwięziony roztwór filtratu, co negatywnie wpływa na proces rozdzielenia roztworu filtratu od osadu. Wprowadzenie modyfikatorów krystalizacji w znaczący sposób wpływa na poprawę procesów filtracyjnych. W niniejszym wynalazku stwierdzono, że substancje polimerowe podobnego rodzaju jak stosowane w procesie odparafinowania rozpuszczalnikowego, które korzystnie wpływają na proces krystalizacji wspomagając tworzenie się dużych regularnych kryształów, pomimo istotnych różnic w charakterze chemicznym pomiędzy woskami i węglowodorami. Modyfikatory krystalizacji poprawiają szybkość i efektywność procesu filtracji, wpływając na strukturę tworzącej się warstwy osadu na filtrze. Odpowiednio dobrane i stosowane modyfikatory krystalizacji, specjalnie opracowane do tego celu związki chemiczne wpływają na poprawę wydajności i efektywności całego procesu odparafinowania. Modyfikatory krystalizacji stosowane w procesach rozpuszczalnikowego odparafinowania w dużej mierze oparte są na polimetakrylanach alkilu (PAMA).

Korzystnie rozpuszczalnik stosowany w etapie krystalizacji i w etapie filtracji zawiera 40% – 60% (m/m) metyloetyloketonu i odpowiednio 60% – 40% (m/m) toluenu.

Korzystnie mieszaninę w etapie krystalizacji schładza się z szybkością 0,4–1,6°C/min. do wartości temperatury od -24 do -28°C.

Korzystnie stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika do surowca zawiera się w przedziale od 3,0:1 do 5,8:1 (m/m).

Korzystnie liczba rozcieńczeń w etapie krystalizacji wynosi od 2 do 3.

Korzystnie wydzielone estry odfiltrowuje się w zakresie temperatur od -24 do -28°C i przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem stosowanym w ilości od 0,4:1 do 1,5:1,0 (m/m).

Korzystnie w etapie krystalizacji temperatura rozpuszczalnika w punkcie dostrzyku do mieszaniny jest równa lub różni się maksymalnie o $\pm 3^{\circ}\text{C}$ od temperatury oziębianej mieszaniny. Ma to na celu zapobieżenie zakłóceniu procesu krystalizacji estrów w mieszaninie.

Korzystnie w etapie krystalizacji pierwszą porcję rozpuszczalnika do surowca wprowadza się w temperaturze, w której surowiec jest jednorodną fazą ciekłą nie zawierającą kryształów, najkorzystniej w temperaturze z przedziału 30–60°C.

Zmodyfikowany olej jojoba wytworzony sposobem według wynalazku, charakteryzuje się poprawionymi właściwościami niskotemperaturowymi, to jest obniżoną temperaturą mętnienia, obniżoną temperaturą płynięcia i obniżoną temperaturą krzepnięcia, w stosunku do wartości tych temperatur przed poddaniem oleju jojoba procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego. Zmodyfikowany olej jojoba wytworzony sposobem według wynalazku może znaleźć zastosowanie jako biodegradowalny olej bazowy, do wytwarzania środków smarowych, smarów przekładniowych, smarów wysokociśnieniowych, olejów grzewczych, plastyfikatorów i olejów transformatorowych.

Utwardzony wosk wytworzony sposobem według wynalazku, charakteryzuje się podwyższonymi właściwościami temperaturowymi to jest podwyższoną temperaturą mętnienia, podwyższoną temperaturą płynięcia i podwyższoną temperaturą krzepnięcia, w stosunku do wartości tych temperatur przed poddaniem oleju jojoba procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego. Utwardzony wosk uzyskany z oleju jojoba dzięki posiadaniu specyficznych właściwości, znajduje zastosowanie w wielu różnych gałęziach przemysłu np. w kosmetykach, farmaceutykach, smarach przekładniowych, smarach wysokociśnieniowych, olejach grzewczych, plastyfikatorach, jako zamiennik wosku carnauba i wosku pszczelego.

Sposób według wynalazku, polegający na zastosowaniu procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad dla oleju jojoba oraz oddestylowaniu z nich rozpuszczalnika, daje korzyści polegające na uzyskaniu: a) jednego produktu zmodyfikowanego oleju jojoba, cechującego się poprawionymi właściwościami niskotemperaturowymi, to jest obniżonymi o kilka do około 8 stopni Celsjusza temperaturami mętnienia, płynięcia i krzepnięcia w porównaniu do temperatur surowca użytego w procesie

rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, co przekłada się na poprawę właściwości niskotemperaturowych, w tym reologicznych w niskich temperaturach oleju bazowego oraz daje korzyści polegające na uzyskaniu: b) drugiego produktu, wosku utwardzonego cechującego się o podwyższonymi parametrami charakteryzującymi właściwości temperaturowe, to jest podwyższonymi o kilka do około 8 stopni Celsjusza temperaturami mętnienia, płynięcia i krzepnięcia w porównaniu do temperatur surowca użytego w procesie rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, co przekłada się na uzyskanie wyższych temperatur krzepnięcia dla produktów końcowych, w których zastosowano by wosk utwardzony zamiast oleju jojoba, a dla tych produktów końcowych pożądana jest dodatnia temperatura krzepnięcia.

Przedmiot wynalazku został objaśniony w przedstawionych poniżej przykładach wykonania, nieograniczających zakresu jego ochrony.

Przykład 1

Olej jojoba o parametrach jakościowych przedstawionych w tabeli 1 (ozn. OLEJ 1).

Tabela 1 Wyniki badań oleju jojoba (OLEJ 1)

L.p.	Właściwości	Jednostka	Olej jojoba
1.	Numer ewidencyjny	-	OLEJ 1
2.	Lepkość kinematyczna w temp. 40 °C	mm ² /s	24,87
3.	Lepkość kinematyczna w temp. 100 °C	mm ² /s	6,509
4.	Wskaźnik lepkości	-	237
5.	Temperatura mętnienia	°C	9
6.	Temperatura płynięcia	°C	8
7.	Temperatura krzepnięcia	°C	7
8.	Zawartość oleju	% m/m	14,86

Próbkę oleju jojoba (ozn. OLEJ 1) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników metyloetyloketonu (MEK) i toluenu (TOL).

Krystalizację wosku (oleju jojoba) w laboratorium przeprowadzono metodą stopniowego oziębiania znajdującej się w krystalizatorze mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem. Krystalizator umieszczony był w łaźni chłodzącej, wyposażonej w programator cyklu chłodzenia, pozwalający na ustalenie końcowej temperatury krystalizacji oraz odpowiedniej szybkości schładzania w kolejnych etapach procesu. Do kriostatu podłączona była nuczka filtracyjna wyposażona w płaszcz, w którym krąży czynnik chłodzący.

Proces krystalizacji prowadzony był metodą rozcieńczeń, poprzez dodawanie do schładzanej mieszaniny surowca z rozpuszczalnikiem kolejnych porcji oziębionego rozpuszczalnika, w odpowiednich momentach cyklu schładzania.

W procesie krystalizacji stosowano ciągłe mieszanie zawartości krystalizatora za pomocą mieszadła z końcówką kotwiczną, o szybkości mieszania dostosowanej do zwiększającej się lepkości mieszaniny.

Po osiągnięciu końcowej temperatury krystalizacji na nuczce próżniowej odfiltrowano wydzielony osad, którego głównym składnikiem są glicerydy – woski utwardzone, zawierające zaokludowany rozpuszczalnik, od roztworu filtratu. Roztwór filtratu gromadził się w odbieralniku. Odfiltrowany osad przemywano porcją zimnego rozpuszczalnika. Zebrany z nuczki osad, a także filtrat poddano procesowi oddestylowania rozpuszczalnika uzyskując produkty, zmodyfikowany olej jojoba oraz utwardzony wosk. Operację usuwania rozpuszczalnika prowadzono metodą destylacji ze strippingiem azotem.

W tabeli 2 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z oleju jojoba.

Tabela 2 Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z surowca, oleju jojoba (OLEJ 1)

Nr odparafinowania	PR01
Rodzaj rozpuszczalnika	MEK-TOL
<i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>	
Rozpuszczalnik, stosunek mas., MEK-TOL	60:40
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-23
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	5,5:1
Rozcieńczenie I, temp.60°C, (m/m)	2,4 : 1
Rozcieńczenie II, temp.-2 °C, (m/m)	2 : 1
Rozcieńczenie III, temp.-11°C, (m/m)	0,5 : 1
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	0,6 : 1
<i>Bilans masowy procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>	
Wydajność zmodyfikowanego oleju jojoba, % (m/m)	31,5
Wydajność wosku utwardzonego, % (m/m)	54,5
Straty, % (m/m)	14,0
Czas sączenia,	9 sek., uformował się placek filtracyjny
Czas schładzania mieszaniny od temp. 60 °C do temp. filtracji °C	1 h 18 min
<i>Właściwości zmodyfikowanego oleju jojoba</i>	
Temperatura mętnienia, °C	0
Temperatura płynięcia, °C	-2
Temperatura krzepnięcia, °C	-3
Temperatura krzepnięcia, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	24,05
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6,257
Wskaźnik lepkości	233
Zawartość oleju, % (m/m)	18,68
<i>Właściwości wosku utwardzonego</i>	
Temperatura mętnienia, °C	18
Temperatura płynięcia, °C	12
Temperatura krzepnięcia, °C	11
Temperatura krzepnięcia na kulce, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	25,68
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6,670
Wskaźnik lepkości	236
Zawartość oleju, % (m/m)	7,79

Przykład 2

Próbkę oleju jojoba (ozn. OLEJ 1) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników metyloetyloketonu (MEK) i toluenu (TOL) według zasad postępowania opisanych w przykładzie 1.

W tabeli 3 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z oleju jojoba.

Tabela 3 Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z surowca, oleju jojoba (OLEJ 1)

Nr odparafinowania	PR 02
Rodzaj rozpuszczalnika	MEK-TOL
<i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>	
Rozpuszczalnik, stosunek mas., MEK-TOL	40:60
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-18
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	4,0 : 1
Rozcieńczenie I, temp.60°C, (m/m)	2,0 : 1
Rozcieńczenie II, temp.-2 °C, (m/m)	1,5 : 1
Rozcieńczenie III, temp.-11°C, (m/m)	-
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	0,5 : 1
<i>Bilans masowy procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>	
Wydajność <i>zmodyfikowanego oleju jojoba</i> , % (m/m)	35,6
Wydajność <i>wosku utwardzonego</i> , % (m/m)	54,8
Straty, % (m/m)	9,4
Czas sączenia,	11 sek uformował się placek filtracyjny
Czas schładzania mieszaniny od temp. 60 °C do temp. filtracji °C	1 h 27 min
<i>Właściwości zmodyfikowanego oleju jojoba</i>	
Temperatura mętnienia, °C	2
Temperatura płynięcia, °C	0
Temperatura krzepnięcia, °C	-1
Temperatura krzepnięcia, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	24,11
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6,278
Wskaźnik lepkości	232
Zawartość oleju, % (m/m)	16,53
<i>Właściwości wosku utwardzonego</i>	
Temperatura mętnienia, °C	16
Temperatura płynięcia, °C	11
Temperatura krzepnięcia, °C	10
Temperatura krzepnięcia na kulce, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	25,71
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6.632
Wskaźnik lepkości	234
Zawartość oleju, % (m/m)	8,65

Przykład 3

Próbkę oleju jojoba (ozn. OLEJ 1) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników metyloetyloketonu (MEK) i toluenu (TOL) według zasad postępowania opisanych w przykładzie 1.

W tabeli 4 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z oleju jojoba.

Tabela 4 Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z surowca, oleju jojoba (OLEJ 1)

Nr odparafinowania	PR 03
Rodzaj rozpuszczalnika	MEK-TOL
<i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>	
Rozpuszczalnik, stosunek mas., MEK-TOL	60:40
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-25
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	5,5 : 1
Rozcieńczenie I, temp.60°C, (m/m)	2,4 : 1
Rozcieńczenie II, temp.-2 °C, (m/m)	2,0 : 1
Rozcieńczenie III, temp.-11°C, (m/m)	0,5 ; 1
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	0,6 : 1
<i>Bilans masowy procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>	
Wydajność <i>zmodyfikowanego oleju jojoba</i> , % (m/m)	34,8
Wydajność <i>wosku utwardzonego</i> , % (m/m)	59,1
Straty, % (m/m)	6,1
Czas sączenia,	11 sek uformował się placek filtracyjny
Czas schładzania mieszaniny od temp. 60 °C do temp. filtracji °C	1 h 35min
<i>Właściwości zmodyfikowanego oleju jojoba</i>	
Temperatura mętnienia, °C	- 2
Temperatura płynięcia, °C	-3
Temperatura krzepnięcia, °C	-5
Temperatura krzepnięcia, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	24,09
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6,277
Współczynnik lepkości	231
Zawartość oleju, % (m/m)	28,53
<i>Właściwości wosku utwardzonego</i>	
Temperatura mętnienia, °C	16
Temperatura płynięcia, °C	12
Temperatura krzepnięcia, °C	11
Temperatura krzepnięcia na kulce, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	25,73
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6,633
Współczynnik lepkości	233
Zawartość oleju, % (m/m)	8,29

Wykonane badania składu kwasów tłuszczowych i alkoholi tłuszczowych dla oleju jojoba oraz dla zmodyfikowanego oleju jojoba i wosku utwardzonego potwierdzają selektywność procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego mieszaniną rozpuszczalników metyloetyloketonu (MEK) i toluenu (TOL) polegającą na zmianie udziału masowego poszczególnych kwasów i alkoholi.

Wyniki tych badań zostały przedstawione w tabeli 5.

Tabela 5 wyniki badań składu kwasów tłuszczowych i alkoholi tłuszczowych

Wsad (olej jojoba) OLEJ 1			zmodyfikowany olej jojoba 156/ol			utwardzony olej jojoba 156/G		
Skład kwasów tłuszczowych:			Skład kwasów tłuszczowych:			Skład kwasów tłuszczowych:		
KT 16:1	0,9		KT 16:1	2,2		KT 16:1	<0,1	
KT 18:1	8,8		KT 18:1	21,2		KT 18:1	3	
KT 20:1	73,4		KT 20:1	66,4		KT 20:1	77,5	
KT 22:1	15,2		KT 22:1	8,8		KT 22:1	17,7	
KT 24:1	1,7		KT 24:1	1,4		KT 24:1	1,8	
Skład alkoholi tłuszczowych:			Skład alkoholi tłuszczowych:			Skład alkoholi tłuszczowych:		
alk 16:1	1,9		alk 16:1	2,6		alk 16:1	<0,1	
alk C18:1	2,7		alk C18:1	0,8		alk C18:1	<0,1	
alk, C20:1	39,3		alk, C20:1	70,7		alk, C20:1	26,2	
alk, C22:1	44,9		alk, C22:1	19,1		alk, C22:1	59,3	
alk, C22:0	1,1		alk, C22:0	1,5		alk, C22:0	3,2	
alk, C24:1	10,1		alk, C24:1	5,3		alk, C24:1	11,3	

Kolejnym potwierdzeniem selektywności procesu i zmian składu poszczególnych estrów są chromatogramy przedstawione na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia chromatogram oleju jojoba, Fig. 2 przedstawia chromatogram zmodyfikowanego oleju jojoba, a Fig. 3 przedstawia chromatogram wosku utwardzonego rozpuszczalnikowego.

Przykład 4

Próbkę oleju jojoba (ozn. OLEJ 1) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników metyloetyloketonu (MEK) i toluenu (TOL) według zasad postępowania opisanych w przykładzie 1, z tą różnicą, że przed krystalizacją do surowca dodano, w ilości 800 ppm, modyfikator krystalizacji o nazwie handlowej Viscoplex 9-327 zawierający od 15,0 do 40,0% (m/m) substancji aktywnej – kopolimerów akrylowych rozpuszczonych w mineralnym oleju bazowym, o lepkości w temperaturze 100°C 150 mm²/s. W tabeli 6 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z oleju jojoba.

Tabela 6 Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z surowca, oleju jojoba (OLEJ 1)

Nr odparafinowania	PR 04
Rodzaj rozpuszczalnika	MEK-TOL
Modyfikator lepkości	Viscoplex 9 – 327 (subst. aktywna - polimetakrylan alkilu)
<i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>	
Rozpuszczalnik, stosunek mas. MEK-TOL	50:50
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-28
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	7,0:1
Rozcieńczenie I, temp. 60°C, (m/m)	4,0 : 1
Rozcieńczenie II, temp. -2 °C, (m/m)	2,5 : 1
Rozcieńczenie III, temp. -11 °C, (m/m)	-
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	0,5 : 1
<i>Bilans masowy procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>	
Wydajność zmodyfikowanego oleju jojoba, % (m/m)	31,2
Wydajność wosku utwardzonego, % (m/m)	59,0

Nr odparafinowania	PR 04
Straty, % (m/m)	9,8
Czas sączenia,	12 sek uformował się placek filtracyjny
Czas schładzania mieszaniny od temp. 60 °C do temp. filtracji °C	1 h 25 min
<i>Właściwości zmodyfikowanego oleju jojoba</i>	
Temperatura mętnienia, °C	-2
Temperatura płynięcia, °C	-5
Temperatura krzepnięcia, °C	-6
Temperatura krzepnięcia, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	24,08
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6,265
Współczynnik lepkości	234
Zawartość oleju, % (m/m)	18,49
<i>Właściwości wosku utwardzonego</i>	
Temperatura mętnienia, °C	17
Temperatura płynięcia, °C	12
Temperatura krzepnięcia, °C	10
Temperatura krzepnięcia na kulce, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	25,59
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6,645
Współczynnik lepkości	235
Zawartość oleju, % (m/m)	10,43

Przykład 5

Próbkę oleju jojoba (ozn. OLEJ 1) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników metyloetyloketonu (MEK) i toluenu (TOL) według zasad postępowania opisanych w przykładzie 1, z tą różnicą, że przed krystalizacją do surowca dodano modyfikator krystalizacji, w ilości 500 ppm, o nazwie handlowej Viscoplex 9 –50 zawierający substancję aktywną – polimery akrylowe rozpuszczone w mineralnym oleju bazowym, o lepkości w temperaturze 100°C 195 mm²/s.

W tabeli 7 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z oleju jojoba.

Tabela 7 Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z surowca, oleju jojoba (OLEJ 1)

Nr odparafinowania	PR 05
Rodzaj rozpuszczalnika	MEK-TOL
Modyfikator lepkości	<i>Viscoplex 9 – 350</i> (subst. aktywna - polimetakrylan alkilu)
Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego	
Rozpuszczalnik, stosunek mas., MEK-TOL	20:80
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-25
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	6,5:1
Rozcieńczenie I, temp.60°C, (m/m)	2,4 : 1
Rozcieńczenie II, temp.-2 °C, (m/m)	2 : 1
Rozcieńczenie III, temp.-11°C, (m/m)	1 : 1
Rozcieńczenie IV, temp.-18°C, (m/m)	-
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	0,5 : 1
Bilans masowy procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego	
Wydajność <i>zmodyfikowanego oleju jojoba</i> , % (m/m)	47,0
Wydajność <i>wosku utwardzonego</i> , % (m/m)	46,0
Straty, % (m/m)	7,0
Czas sączenia,	9 sek uformował się placek filtracyjny
Czas schładzania mieszaniny od temp. 60 °C do temp. filtracji °C	1 h 25 min
Właściwości zmodyfikowanego oleju jojoba	
Temperatura mętnienia, °C	+1
Temperatura płynięcia, °C	-1
Temperatura krzepnięcia, °C	-4
Temperatura krzepnięcia, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	24,13
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6,282
Współczynnik lepkości	233
Zawartość oleju, % (m/m)	17,23
Właściwości wosku utwardzonego	
Temperatura mętnienia, °C	15
Temperatura płynięcia, °C	12
Temperatura krzepnięcia, °C	9
Temperatura krzepnięcia na kulce, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	25,58
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6,641
Współczynnik lepkości	235
Zawartość oleju, % (m/m)	10,87

Przykład 6

Próbkę oleju jojoba (ozn. OLEJ 1) w ilości 300 g poddano procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, mieszaniną rozpuszczalników metyloetyloketonu (MEK) i toluenu (TOL) według zasad postępowania opisanych w przykładzie 1.

W tabeli 8 przedstawione zostały: parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z oleju jojoba.

Tabela 8 Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego, bilans masowy oraz właściwości uzyskanego zmodyfikowanego oleju jojoba oraz utwardzonego wosku z surowca, oleju jojoba (OLEJ 1)

Nr odparafinowania	PR 06
<i>Rodzaj rozpuszczalnika</i>	MEK-TOL
<i>Parametry technologiczne procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>	
Rozpuszczalnik, stosunek mas., MEK-TOL	90:10
Temperatura krystalizacji/filtracji, °C	-30
Całkowity stosunek rozpuszczalnika do surowca, (m/m)	8,0:1
Rozcieńczenie I, temp.60°C, (m/m)	3,5 : 1
Rozcieńczenie II, temp.-2 °C, (m/m)	2 : 1
Rozcieńczenie III, temp.-11°C, (m/m)	1 : 1
Rozcieńczenie IV, temp.-18°C, (m/m)	-
Mycie w temperaturze sączenia, (m/m)	1,5 : 1
<i>Bilans masowy procesu rozdzielania rozpuszczalnikowego</i>	
Wydajność <i>zmodyfikowanego oleju jojoba</i> , % (m/m)	44,0
Wydajność <i>wosku utwardzonego</i> , % (m/m)	48,0
Straty, % (m/m)	8,0
Czas sączenia,	13 sek uformował się placek filtracyjny
Czas schładzania mieszaniny od temp. 60 °C do temp. filtracji °C	1 h 45 min
<i>Właściwości zmodyfikowanego oleju jojoba</i>	
Temperatura mętnienia, °C	-3
Temperatura płynięcia, °C	-5
Temperatura krzepnięcia, °C	-7
Temperatura krzepnięcia, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	24,11
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6,276
Współczynnik lepkości	233
Zawartość oleju, % (m/m)	18,35
<i>Właściwości wosku utwardzonego</i>	
Temperatura mętnienia, °C	16
Temperatura płynięcia, °C	14
Temperatura krzepnięcia, °C	10
Temperatura krzepnięcia na kulce, °C	-
Lepkość kinematyczna w 40 °C, mm ² /s	25,59
Lepkość kinematyczna w 100 °C, mm ² /s	6,645
Współczynnik lepkości	234
Zawartość oleju, % (m/m)	8,67

Powyższe przykłady dowiodły, że wynalazek nadaje się do przemysłowego stosowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zmodyfikowanego oleju jojoba i utwardzonego wosku, **znamienny tym**, że będący surowcem olej jojoba, charakteryzujący się temperaturą mętnienia ok. 9°C, temperaturą płynięcia ok. 8°C i temperaturą krzepnięcia ok. 7°C poddaje się procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego obejmującemu etap krystalizacji i etap filtracji na filtrat – roztwór zmodyfikowanego oleju jojoba i osad – wosk utwardzony zawierający pozostałości rozpuszczalnika, przy czym w etapie krystalizacji surowiec poddaje się pierwszemu rozcieńczeniu rozpuszczalnikiem zawierającym 10% – 90% (*m/m*) metyloetyloketonu i odpowiednio 90% – 10% (*m/m*) toluenu, uzyskując mieszaninę surowca i rozpuszczalnika, którą następnie oziębia się z kontrolowaną prędkością, z równoczesnym doprowadzeniem oziębionego rozpuszczalnika w 1–6 porcjach kolejnego rozcieńczenia, rozpuszczalnikiem o takim samym składzie, jaki ma rozpuszczalnik użyty do pierwszego rozcieńczenia, przy szybkości schładzania w zakresie 0,15–6,0°C/min., aż do osiągnięcia temperatury od -15 do -30°C, przy czym stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika z rozcieńczeń i przemywania do surowca zawiera się w przedziale od 1,8:1 do 9,0:1 (*m/m*), a wielkość każdego jednostkowego rozcieńczenia wyrażona stosunkiem masowym rozpuszczalnika do surowca wynosi od 0,2:1 do 3,8:1 (*m/m*), po czym w zakresie temperatur od -15 do -30°C, odfiltrowuje się wydzielony osad, który przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem o takim samym składzie jak rozpuszczalnik używany w etapie krystalizacji, stosowanym w ilości od 0,1:1 do 3,0:1 (*m/m*) wyrażonej stosunkiem masowym rozpuszczalnika do surowca, a następnie z filtratu oddestylowuje się rozpuszczalnik uzyskując produkt końcowy, zmodyfikowany olej jojoba o obniżonych: temperaturze mętnienia, temperaturze płynięcia i temperaturze krzepnięcia, oraz następnie z osadu oddestylowuje się rozpuszczalnik uzyskując wosk utwardzony o podwyższonych: temperaturze mętnienia, temperaturze płynięcia i temperaturze krzepnięcia w stosunku do wartości tych temperatur przed poddaniem surowca, oleju jojoba, procesowi rozdzielania rozpuszczalnikowego na filtrat i osad oraz oddestylowaniem z nich rozpuszczalnika.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do surowca wprowadza się dodatkowo modyfikator krystalizacji, zawierający jako substancję aktywną polimetakrylany alkilu, w ilości od 50 do 5000 ppm (mg/kg), korzystnie 800–1200 ppm.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik stosowany w etapie krystalizacji i w etapie filtracji zawiera 40% – 60% (*m/m*) metyloetyloketonu i odpowiednio 60% – 40% (*m/m*) toluenu.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że mieszaninę w etapie krystalizacji schładza się z szybkością 0,4–1,6°C/min. do wartości temperatury od -24 do -28°C.
5. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że stosunek sumarycznej ilości rozpuszczalnika do wsadu zawiera się w przedziale od 3,0:1 do 45,8:1 (*m/m*).
6. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że liczba rozcieńczeń w etapie krystalizacji wynosi od 2 do 3.
7. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że wydzielony osad odfiltrowuje się w zakresie temperatur od -24 do -28°C i przemywa się zimnym rozpuszczalnikiem stosowanym w ilości od 0,4:1 do 1,5:1,0 (*m/m*).
8. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że w etapie krystalizacji temperatura rozpuszczalnika w punkcie dostrzyku do mieszaniny jest równa lub różni się maksymalnie o $\pm 3^\circ\text{C}$ od temperatury oziębianej mieszaniny.
9. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że w etapie krystalizacji pierwszą porcją rozpuszczalnika do surowca wprowadza się w temperaturze, w której surowiec jest jednorodną fazą ciekłą nie zawierającą kryształów, korzystnie z przedziału 35–60°C.

Rysunki

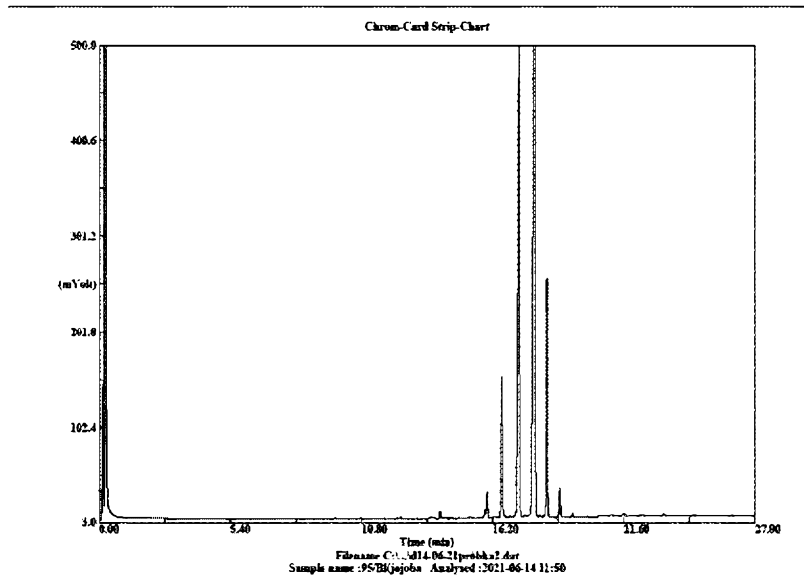


Fig. 1

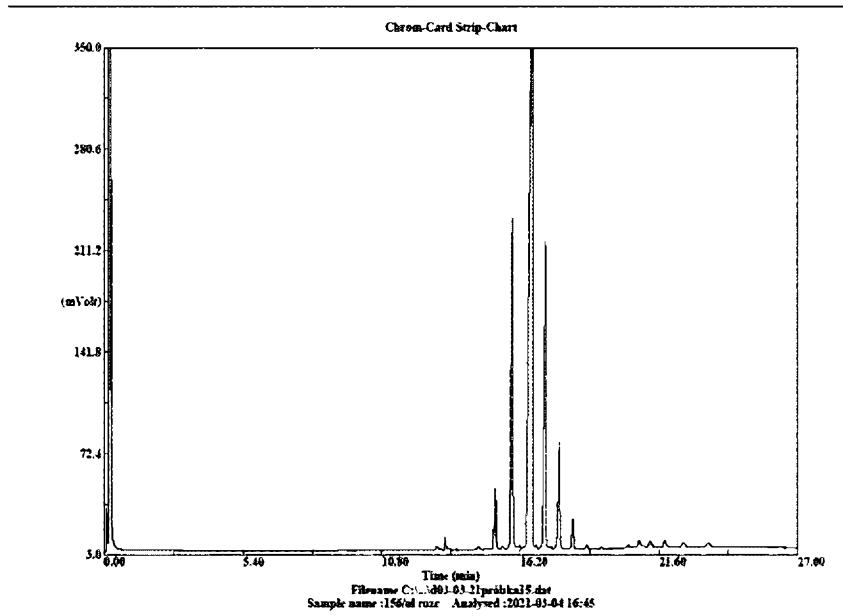


Fig. 2

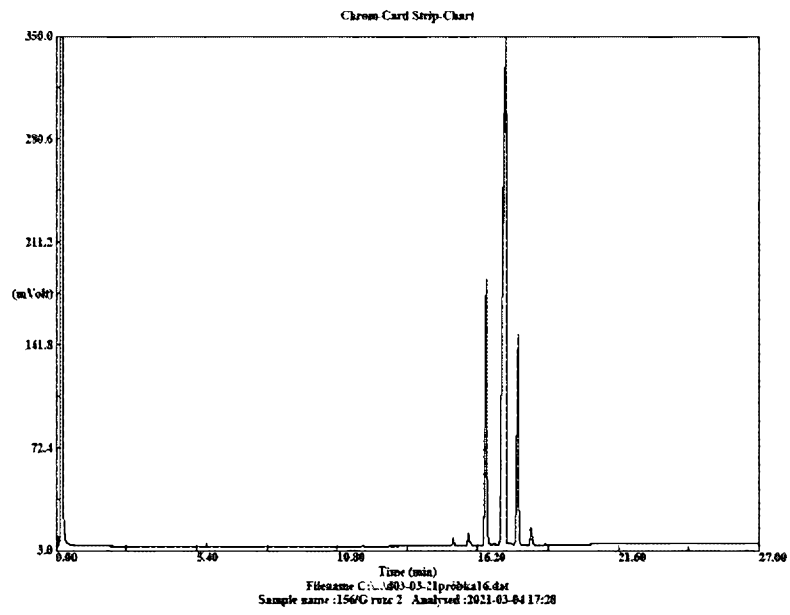


Fig. 3