

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
OPIS PATENTOWY

C10g 21/14

Nr 29265.

Kl. 12 r, 1.

Steinkohlen - Bergwerk „Rheinpreussen”, Homberg.

Sposób przeróbki oleju smołowego, otrzymywanego z węgla kamiennego.

Zgłoszono 17 września 1937 r.

Udzielono 10 września 1940 r.

Pierwszeństwo: 24 września 1936 r. (Niemcy).

Przy zastosowaniu znanych sposobów przeróbki oleju smołowego z węgla kamiennego albo olejów smołowych o podobnym składzie, otrzymywanych np. przy destylacji albo przy obróbce kwasem siarkowym, można otrzymywać produkty przydatne do najrozmaitszych celów. Jednakże stopień czystości olejów smołowych, otrzymanych w ten sposób, nie pozwala na stosowanie ich jako materiałów pędnych, zwłaszcza do silników Diesela. Przedmiotem wynalazku niniejszego jest oczyszczanie olejów smołowych, otrzymywanych z węgla kamiennego, w takim stopniu, aby można je było stosować również do silników Diesela.

Znane jest już oczyszczanie olejów z prasmół przez ogrzewanie z 78%-owym

kwadem siarkowym do temperatury 180°C, przy czym oleje ulegają oczyszczeniu w takim stopniu, iż można je stosować jako rozpuszczalniki materiałów trudno rozpuszczalnych, albo do wytwarzania smarów. Również usiłowano polepszyć i zapach ciężkich olejów smołowych przez traktowanie ich 50 — 60%-owym kwasem siarkowym w temperaturze 80 — 90°C. Takie prasmołowe oleje z węgla kamiennego, wolne od zasad i fenoli i wykazujące punkt wrzenia 100 — 200°C, oczyszczano przez traktowanie stężonym kwasem siarkowym przy rozcieńczeniu olejem parafinowym, a następnie destylowano. Dalej w celu wytwarzania oleju smarowego przerabiano produkty uwodorniania węgla pod ciśnieniem, stosując rozpuszczanie ich w roz-

puszczalnikach organicznych i traktowanie rozcieńczonymi kwasami mineralnymi.

Tymi sposobami — przystosowanymi częściowo do przeróbki oleju o składzie różnym od składu oleju smołowego z węgla kamiennego — osiągnano każdorazowo stopień czystości, odpowiadający zamierzonemu celowi; jednakże taka obróbka nie wystarczała do otrzymywania materiałów pędnych do silników Diesela. Zjawiała się więc potrzeba specjalnego sposobu oczyszczania, aby z olejów smołowych usuwać niepożądane składniki asfaltowe, żywicowate i pakowe, zwłaszcza zaś składniki fenolowe, ponieważ one właśnie powodują powstawanie żywici i koksu.

Sposobem według wynalazku można otrzymywać oleje nadające się do zastosowania jako paliwo do silników Diesela. Według wynalazku oleje smołowe z węgla kamiennego, przeznaczone do obróbki, zadaje się mieszaniną węglowodorów parafinowych, wrzących w granicach temperatur 180° — 350°C , i otrzymaną mieszaninę w temperaturze pokojowej traktuje się przez czas krótki rozcieńczonym 0 — 40% -owym, najlepiej 20% -owym kwasem siarkowym, aż do dokładnego przemieszania. Po odstaniu się rozdziela się mieszaninę na trzy warstwy, a mianowicie warstwę mieszaniny oleju smołowego z mieszaniną węglowodorów parafinowych, kwas i materiały osadowe; warstwy te można rozdzielić w znany sposób.

Mieszaninę oleju smołowego z węglowodorami parafinowymi można zupełnie odkwasić przez wielokrotne wymycie ługiem i wodą, następnie wysuszyć i ewentualnie wybielić.

Przy wytwarzaniu materiałów pędnych do silników Diesela sposobem według wynalazku niniejszego okazało się rzeczą korzystną mieszanie olejów smołowych, otrzymywanych z węgla kamiennego, z mieszaniną węglowodorów parafinowych, wrzącą w granicach temperatur 180° —

350°C i otrzymywaną przy syntezie benzyny metodą Fischer-Tropscha. Ta frakcja węglowodorowa, różniąca się od produktów naturalnych, wrzących w takich samych granicach temperatur, budową czysto parafinową (olefiny nie wchodzą tu zupełnie w grę) daje się rozpoznawać dzięki szczególnie małemu ciężarowi właściwemu wynoszącemu 0,77 w temperaturze 15°C , a dzięki swej wysokiej temperaturze zapłonu oraz czystemu spalaniu posiada znaczne zalety pędne. Korzyści, jakie otrzymuje się przy stosowaniu tych produktów syntetycznych, polegają na tym, że olej smołowy ulega takiemu selektywnemu rozpuszczaniu, iż jego pożądane składniki przechodzą do roztworu, składniki zaś niepożądane zostają wydzielone dzięki działaniu kwasu siarkowego.

Stosowanie znanych mieszanin olejów smołowych z węglowodorami alifatycznymi, jako paliwa do silników, dotychczas nie dawało dobrych wyników wskutek stosunkowo dużej zawartości w nich żywici, paku i asfaltu oraz małej trwałości przy przechowywaniu.

Po obróbce olejów smołowych sposobem według wynalazku niniejszego udaje się usunąć większą część fenoli albo olejów fenolowych, powodujących wytwarzanie się żywici i koksu, wskutek czego usunięte zostają również wyszczególnione wady w działaniu silnika Diesela.

Kwasy, oddzielane po obróbce, można stosować ponownie do tego samego celu. Stosując obróbkę kilkostopniową można odprowadzać zużyty kwas z powrotem do pierwszego stopnia obróbki.

Ponieważ materiały znajdujące się w osadzie oddzielają się dobrze z jednej strony od mieszaniny oleju smołowego z węglowodorami, a z drugiej strony — od kwasów, więc są one również łatwo dostępne do dalszej przeróbki, np. w celu otrzymywania fenoli. Przeróbkę tę można uskuteczniać albo na drodze fizycznej, np.

przez rozpuszczanie, ekstrakcję, destylację, krakowanie, albo też na drodze chemicznej, np. za pomocą kwasu lub ługu.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku niniejszego osiąga się następujące korzyści: 1) mniejsze zużycie kwasów, 2) mniejsze straty przy oczyszczaniu, 3) większą łatwość rozdzielania składników, 4) łatwe oddzielanie niepożądanych domieszek, zwłaszcza usuwanie składników fenolowych, 5) możliwość ponownego stosowania kwasów.

Przykład. 35 kg oleju smołowego z węgla kamiennego, wrzącego w granicach temperatur 180° — 350°C, i 17 kg oleju parafinowego, wrzącego w tych samych granicach temperatur, otrzymanego np. przy syntezie benzyny metodą Fischer-Tropscha, miesza się ze sobą i mieszaninę tę bez ogrzewania wytrząsa się przez czas krótki z około 15 litrami 20%-owego kwasu siarkowego.

Mieszanina rozdziela się wkrótce na trzy warstwy; warstwa górna zawiera znacznie rozjaśniony produkt rafinowania,

środkowa — słabo żółto zabarwiony kwas siarkowy, a dolna — wydzielone ciemne zanieczyszczenia.

Trzy te warstwy oddziela się od siebie, otrzymuje się wtedy 47 kg produktu rafinowanego i 5 kg wydzielonych zanieczyszczeń, z których można otrzymywać fenole albo które można przerabiać na olej opałowy. Użyty kwas można stosować do oczyszczania dalszych porcji mieszanin. Produkt rafinowany przemywa się w zwykły sposób wodą; można go ewentualnie oczyszczać jeszcze dalej, przy czym szczególnie korzystna jest obróbka ziemią bielącą.

Zastosowanie ziemi bielącej do tej mieszaniny przed działaniem kwasem nie daje widocznego wyniku. Produkt rafinowany można stosować następnie bezpośrednio, jako materiał pędny, do silników Diesela. Poniższa tabela wykazuje zmiany właściwości oleju smołowego zmieszanego z mieszaniną węglowodorów parafinowych przed zastosowaniem i po zastosowaniu sposobu według wynalazku.

	Przed obróbką	Po obróbce
Ciężar właściwy w temperaturze 20°C	0,950	0,933
lepkość według Englera w temperaturze 20°C	1,33°	1,32°
parachora właściwa	24,14	23,48
wydzielina powstaje w temperaturze	— 6°	— 8°
zawartość asfaltu twardego	0,24%	0,06%
pozostałość skoksowana	0,40%	0,09%
zawartość fenoli	5,6% objętościowych	1,2% objętościowych

Przy zastosowaniu produktu rafinowanego w silnikach stopień oczyszczenia, wynikający z powyższych analiz, daje następujące wyniki: obniżenie gęstości od 0,950 do 0,933 i związane z tym obniżenie parachory właściwej, co osiągnięto przez wydzielenie zanieczyszczeń o ciężarze właściwym przewyższającym 1,0 i co powoduje wzrost zapalności materiału pędnego w

silnikach Diesela oraz polepszenie procesu spalania. Obniżenie lepkości powoduje lepszą zdolność rozpylania się, a obniżenie zawartości asfaltu od 0,24 do 0,06% czyni dopiero tę mieszaninę przydatną do użycia, jako olej pędny, niebezpieczeństwo zaś wytwarzania się koksu w komorach spalania oraz niebezpieczeństwo zatkania dysz, a także zatarcie się tłoka, również

zostaje usunięte w znacznym stopniu przez obniżenie zawartości koksu z 0,40% do 0,09%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeróbki oleju smołowego, otrzymywanego z węgla kamiennego, rozcieńczonymi kwasami, np. siarkowym, z dodatkiem węglowodorów szeregu parafinowego, znamienny tym, że do olejów smołowych dodaje się mieszaniny węglowodorów parafinowych wrzące w granicach temperatur 180° — 350°, następnie traktuje w temperaturze pokojowej kwasem o zawartości 0 — 40% H_2SO_4 , a po rozdzieleniu na warstwy oddziela warstwę górną jako produkt rafinowany.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako mieszaninę węglowodorów parafinowych stosuje się produkty syntetycznych węglowodorów parafinowych otrzymywane metodą Fischera-Tropscha i wrzące w granicach temperatur 180° — 350°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że oddzieloną mieszaninę oleju smołowego z węglowodorami parafinowymi po przemyciu ługiem i wodą i wysuszeniu traktuje się ziemią bielącą.

Steinkohlen - Bergwerk
„Rheinpreussen“.
Zastępca: inż. B. Müller,
rzecznik patentowy.