

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56882

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.IV.1965 (P 108 547)

Pierwszeństwo: 30.IV.1964

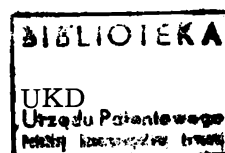
Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 10.II.1969

Kl. 23 b, 2/01

MKP C 10 g

h3/12



Współtwórcy wynalazku: inż. Rolf Schmiedel, dr Johannes Teubel, dr
Wolfgang Schneider, Friedrich-Karl Peper
Właściciel patentu: VEB Hydrierwerk Zeitz, Zeitz (Niemiecka Republika
Demokratyczna)

Sposób wyodrębniania mikrokrystalicznych wosków z zawierających asfalty pozostałości ropy naftowej

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania wosków o strukturze mikrokrystalicznej z zawierających asfalty pozostałości, które otrzymuje się przy transporcie, magazynowaniu i przeróbce ropy naftowych. Pozostałościami takimi są na przykład woski osiadające na rurach, osady w zbiornikach i pozostałości podestylacyjne przy przeróbce ropy naftowych.

Wiadomo, że pozostałości zawierające asfalty zawierają również mikrokrystaliczne woski w ilości zależnej od pochodzenia oraz rodzaju stosowanej obróbki surowca. Mikrokrystaliczne woski dzielą się według głównych właściwości fizycznych i innych na trzy grupy: petrolaty względnie wazeliny, mikropetrolaty i mikrowoski. Rozróżnia się przy tym jeszcze specjalne podgrupy takie jak woski warstwowe, woski utwardzające, woski nadające połysk i mikrowoski poprawiające plastyczność w mieszaninach parafiny z woskiem.

Mikropetrolaty i mikrowoski stosowane są w kompozycjach parafinowych, w związku z czym powinny one odznaczać się wysokim stopniem czystości. Przeróbka surowców na mikrokrystaliczne woski o barwie brązowej i jasnobrązowej, żółtej albo białej, pozbawionych praktycznie asfaltu i innych zanieczyszczeń, stanowiących najważniejszą przyczynę nietrwałości barwy, odbywa się zazwyczaj w trakcie wielostopniowych procesów technologicznych. Poszczególnymi etapami procesu są: wstępne traktowanie surowca ziemiami

2
bielącymi, destylacja w wysokiej próżni, która ma na celu wstępne frakcjonowanie lub oddzielenie niskowiskozowych składników, usuwanie asfaltu za pomocą selektywnych rozpuszczalników takich jak propan albo izopropanol, przy czym w większości przypadków podczas odasfaltowania z uwagi na ciśnienie par rozpuszczalnika należy pracować pod ciśnieniem w temperaturze wrzenia lub wyższej. Dalszymi etapami procesu są jeszcze frakcjonowana destylacja albo krystalizacja oraz końcowa obróbka za pomocą substancji adsorbujących, względnie rafinacja za pomocą kwasu siarkowego lub przez traktowanie chlorem glinu. Oczyszczanie przez uwodornienie posiada również duże znaczenie w niektórych procesach przeróbki pozostałości. Otrzymanie mikrokrystalicznych wosków w postaci frakcji ogólnej albo frakcji poszczególnych jest praktycznie możliwe tylko wtedy, jeśli poprzedzone jest procesem usuwania asfaltów przed właściwym frakcjonowaniem. Ponadto otrzymywanie mikrokrystalicznych wosków w postaci wyżej podanych frakcji jest utrudnione i technologicznie skomplikowane, jeśli nie nastąpi wstępne usunięcie składników o niskiej lepkości, o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym i części parafinowych. W znanych sposobach składniki te usuwa się przez frakcjonowaną destylację przed lub po usunięciu asfaltów, względnie przy frakcjonowaniu na drodze krystalizacji.

W przypadku dobrej obróbki wstępnej w poszczególnych fazach technologicznych, zwłaszcza przy odpowiednim usunięciu asfaltów, nie jest konieczne końcowe traktowanie adsorbentami, wystarczy stosowanie mniejszej ich ilości. Jeśli produktowi końcowemu stawiane są bardzo wysokie wymagania jakościowe lub jeśli rafinacja wstępna wosków mikrokrystalicznych nie była dostateczna i w produkcji mogą pozostać składniki asfaltowe albo składniki dające asfalty, konieczna jest intensywna obróbka końcowa otrzymanego produktu. Jeśli w procesie wytwarzania wosków mikrokrystalicznych z zawierających asfalty pozostałości przy transporcie, magazynowaniu i przeróbce ropy naftowej stosowane jest traktowanie wodą pod ciśnieniem w obecności katalizatorów, przed uwodornieniem należy surowce pozbawić składników asfaltowych zatrzymujących katalizatory. Wymienione dotychczas znane sposoby wytwarzania wosków mikrokrystalicznych z pozostałości zawierających asfalty, otrzymywanych przy transporcie, magazynowaniu i przeróbce ropy naftowej są kilkustopniowe, co wymaga znacznego nakładu środków technicznych i ekonomicznych. Usuwanie asfaltów odbywa się przy stosowaniu propanu pod ciśnieniem albo też przy stosowaniu izopropanolu, przy czym z uwagi na strome krzywe rozpuszczalności należy stosować duże ilości rozpuszczalnika, co jest niekorzystne technicznie i ekonomicznie. Chcąc zmniejszyć ilości stosowanego rozpuszczalnika, należy stosować temperatury znacznie wyższe od jego temperatury wrzenia, co przy użyciu propanu wymaga również stosowania podwyższonego ciśnienia.

Na ogół oddzielanie od asfaltów mikrokrystalicznych wosków, zwłaszcza o wyższej temperaturze topnienia, ze względu na zbliżone warunki rozpuszczania jest trudne i wymaga dużego nakładu środków technicznych ze względu na ograniczoną ilość rozpuszczalników o odpowiedniej selektywności, takich jak na przykład propan albo izopropanol.

Przy stosowaniu izopropanolu ulegają, odpowiednio do równowagi rozpuszczalności, całkowicie rozpuszczeniu w temperaturach wrzenia składniki olejowe pozostałości asfaltowych, składniki parafinowe ulegają rozpuszczeniu w znacznej części, natomiast mikrokrystaliczne woski zwłaszcza topniejące w wyższej temperaturze tylko niezupełnie, podczas gdy asfalty i substancje podobne do asfaltów pozostają nierozpuszczone względnie wytrącają się w postaci osadu.

Wynika z tego, że izopropanol, nadaje się co prawda do oddzielenia asfaltów i podobnych substancji zbliżonych do asfaltów, jednak powoduje straty wskutek niewystarczającej zdolności rozpuszczania wyżej topliwych wartościowych mikrokrystalicznych wosków, które pozostają nierozpuszczone w produktach asfaltowych.

Wadę tę można usunąć prowadząc ekstrakcję izopropanolem w temperaturze 120–130°C, to znaczy powyżej jego temperatury wrzenia. W tym przypadku trzeba jednak zastosować podwyższone ciśnienie, co wymaga wysokich nakładów technicznych. W znanych metodach, obojętnie w ja-

kiej kombinacji stosowanych, wydajność wosków mikrokrystalicznych jest niska. Straty występują zarówno przy wstępnym traktowaniu ziemią bielącą jak i przy destylacji wstępnej wskutek termicznego oddziaływania na surowiec, co powoduje rozszczepienie poddawanego destylacji produktu względnie tworzenie żywic. W rezultacie obniża się jakość i zmniejsza wydajność wydobytych w ten sposób wosków mikrokrystalicznych.

Sposób według wynalazku usuwa wymienione wady dzięki znacznemu uproszczeniu procesu otrzymywania wosków mikrokrystalicznych z pozostałości zawierających asfalty. Daje to również w rezultacie lepszy efekt ekonomiczny.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że selektywne działanie rozpuszczalników stosowanych do ekstrakcji w celu usunięcia części asfaltowych, znacznie się zwiększa w obecności niskowiskozowych olejów, które mogą pochodzić z samego produktu wyjściowego lub mogą być do niego dodawane.

Sposób według wynalazku polega na tym, że surowiec ekstrahuje się alkoholem izopropylowym w obecności niskowiskozowych składników zawartych w produkcie wyjściowym i ewentualnie olejów niskowiskozowych dodawanych do produktu wyjściowego.

Dalsza przeróbka wosków mikrokrystalicznych odbywa się znanym sposobem przez frakcjonowanie, na przykład przez krystalizację i jeśli to konieczne, w zależności od stawianych wymagań jakościowych, przez rafinację adsorbentami ewentualnie kwasem siarkowym względnie chlorkiem glinu albo przez uwodornienie.

Korzyści jakie daje opisany sposób wytwarzania mikrokrystalicznych wosków z zawierających asfalt pozostałości polegają na tym, że zbyteczne jest wstępne traktowanie surowca ziemią bielącą, jak również oczyszczanie wstępne przez destylację w celu usunięcia ewentualnie obecnych składników o niskiej lepkości i stosunkowo małej cząsteczce, nawet gdy zakres frakcji, na przykład pozostałości ze zbiornika jest bardzo szeroki. Dzięki temu unika się strat, które występują przy destylacji wskutek działania termicznego, a ponadto mikrokrystaliczne woski zachowują strukturę taką jak w surowcu wyjściowym.

Ponadto sposób według wynalazku umożliwia rafinację wstępną surowca i usunięcie asfaltów oraz w znacznym stopniu odolejenie wosków mikrokrystalicznych w jednym zabiegu technologicznym, a mianowicie za pomocą ekstrakcji. Zwiększenie selektywności rozpuszczalnika osiąga się dzięki obecności zawartych w surowcu lub dodatkowo wprowadzanych składników olejowych o niskiej lepkości, przy czym ekstrakcję prowadzi się najwyżej w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika oraz zbędne jest stosowanie podwyższonego ciśnienia. Ilość olejów o niskiej lepkości powinna być tak dobrana, aby selektywność alkoholu w odniesieniu do wysokotopliwych mikrokrystalicznych wosków była duża, a przy tym nie następowało rozpuszczanie asfaltów. Po oddzieleniu asfaltów można z roztworu alkoholowego przez stopniowe ochładzanie oddzielić woski mikrokrystaliczne, które następnie usuwa się przez

filtrację, a składniki parafinowe pozostawia w oleju.

Odzyskanie rozpuszczalnika do obiegu ekstrakcyjnego następuje razem z niskowiskozowym składnikiem olejowym w jednym stopniu destylacyjnym.

Sposób według wynalazku umożliwia również otrzymywanie czystych wosków mikrokrystalicznych z pozostałości zawierających duże ilości asfaltów.

Sposób według wynalazku objaśniają poniższe przykłady.

Przykład I. Osady ze zbiornika (odwodniony osad: temperatura krzepnięcia 50—55°C, zawartość części asfaltowych około 10%, gęstość 0,860, zabarwienie czarne), otrzymane przy magazynowaniu ropy naftowej z Romaszkińsk odwadniają się, sączy, zadaje 10-krotną objętością izopropanolu i następnie mieszając gotuje przez jedną godzinę pod chłodnicą zwrotną. Następnie pozostawia się na 15 minut i oddziela od asfaltów przez dekantację i filtrację. Roztwór izopropanolu wy ochładza się do temperatury 30°C i sączy. Na sączku pozostają do dalszej obróbki mikrokrystaliczne woski w znacznym stopniu pozbawione oleju, podczas gdy w przesączu znajduje się olej i pozostałe składniki oraz rozpuszczalnik.

Bilans ekstrakcji:

Surowiec: Osad ze zbiornika z ropy naftowej z Romaszkińsk 100%.

Wydajność:

a) olej i składniki parafinowe (po usunięciu izopropanolu)	70%
b) asfalty	10%
c) mikrokrystaliczne woski	20%
	100%

Przykład II. Pozostałość podestylacyjną zawierającą asfalty (temperatura krzepnięcia 60—65°C, składniki asfaltowe 20—30%, zabarwienie czarne), zadaje się 30% objętościowymi niskowiskozowego oleju smarnego i przeprowadza ekstrakcję jak w przykładzie I. Po rozdzieleniu dodany niskowiskozowy olej smarny znajduje się w roztworze izopropanolu i po oddzieleniu mikrokrystalicznych wosków oraz składników parafinowych i olejowych, które ewentualnie pochodzą z surowca, zostaje odzyskany razem z rozpuszczalnikiem.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wyodrębniania mikrokrystalicznych wosków z zawierających asfalty pozostałości ropy naftowej za pomocą ekstrakcji alkoholami, korzystnie izopropanolem, **znamienny tym**, że surowiec ekstrahuje się w obecności niskowiskozowych składników zawartych w produkcie wyjściowym i/lub niskowiskozowych olejów dodawanych do produktu wyjściowego.