

Warszawa, 3 grudnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 109 21/44

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23947.

Kl. 23 b, 1/05.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób rafinowania olejów.

Zgłoszono 26 kwietnia 1932 r.

Udzielono 5 października 1936 r.

Pierwszeństwo: 20 maja 1931 r. (Niemcy).

Znany jest sposób pozabawiania surowych olejów substancyj asfaltowych przez traktowanie ich benzyną normalną albo skroplonemi węglowodorami, otrzymanemi z gazów ziemnych, jak pentanami, butanami i ich mieszaninami. Jednakże oddzielenie od żywic i podobnych zanieczyszczeń następuje przytem naogół tylko w nieznacznym stopniu.

Obecnie stwierdzono, iż można z najrozmaitszych produktów, zawierających oleje, wydzielić czyste oleje wysokowrzące, całkowicie pozabawione takich zanieczyszczeń, jak asfalty i żywice, twarda i miękka parafina, jeśli produkty te potraktuje się, najlepiej pod ciśnieniem, skroplonym metanem, etanem lub propa-

nem albo mieszaniną wszystkich tych węglowodorów, w szczególności mieszaniną metanu z etanem lub z propanem albo etanu z propanem. Jako produkty, zawierające oleje, które można przerabiać sposobem według wynalazku, wchodzą w grę wszelkiego rodzaju pozostałości po destylacji lub krakingu olejów mineralnych, dalej najrozmaitsze mazie, smoły, oleje smarowe oraz produkty uwodorniania węgla i olejów.

Zaznaczyć przytem należy, że rzeczą istotną przy stosowaniu wynalazku jest to, aby ciecz ze skroplonych węglowodorów składała się w większości z metanu, etanu lub propanu, lub też z mieszanin tych gazów, które zawierają pewne ilości domie-

szek węglowodorów o podwójnem wiązaniu, np. etylenu, propylenu, butylenu.

Produkty wyjściowe można poddać obróbce wstępnej, np. odpowiednimi rozpuszczalnikami, albo, o ile produkty nie pochodzą z procesu uwodorniania, można je uwodornić pod ciśnieniem. Sposobem według wynalazku można również uwolnić od zanieczyszczeń produkty, niezawierające asfaltu, np. olej cylindrowy do pary nasyconej.

Stosowane rozpuszczalniki, np. ciekły metan, etan lub propan w stanie czystym albo z wyżej wymienionymi domieszkami albo ich mieszaniny, otrzymuje się np. z gazów ziemnych, gazów krakingowych, gazów, uchodzących przy uwodornianiu pod ciśnieniem i tym podobnych, przez frakcjonowane skraplanie ich albo przez skraplanie i następnie frakcjonowane rozprężanie lub destylację pod ciśnieniem. W przypadku np. skroplonych gazów z uwodorniania przy zmniejszaniu ciśnienia uchodzi najpierw mieszanina gazów, złożona przeważnie z wodoru i metanu, następnie zaś po zmniejszeniu ciśnienia do ciśnienia atmosferycznego otrzymuje się mieszaninę z mniejszą zawartością metanu, zawierającą głównie etan i propan obok węglowodorów nienasyconych. Wspomnianą mieszaninę skrapla się przez zastosowanie niskiej temperatury albo zwiększonego ciśnienia względnie obu tych czynników.

Produkty, poddawane rafinacji, miesza się z węglowodorami skroplonymi w temperaturze pokojowej i pod dużym ciśnieniem albo pod umiarkowanym ciśnieniem w niskiej temperaturze w mieszalniku, przyczem skroplony gaz, metan, etan względnie propan lub ich mieszaniny rozpuszcza oleje bogate w wodór, a więc takie, jakie posiadają cenne właściwości smarowe, lecz nie rozpuszcza składników, ubogich w wodór, o charakterze żywic i asfaltów, a także ewentualnie parafiny

twardej i miękkiej. Można również postępować w taki sposób, iż obie ciecz, rozpuszczalnik i oczyszczany produkt, prowadzi się znanym sposobem w przeciwnym kierunku. Produkty wyjściowe, zwłaszcza takie, jakie w zwykłej temperaturze są stałe albo zawierają części stałe, można przed przeróbką rozcieńczyć rozpuszczalnikami, np. benzyną ciężką, naftą i t. d. Można również produkty wyjściowe traktować przed przeróbką rozpuszczalnikami, np. alkoholami, ketonami, ketokwasami, fenolami, aniliną i tym podobnymi, w celu polepszenia ich liczby koksowej. Wymienionych rozpuszczalników można też dodać do skroplonych węglowodorów.

Oddzielenie ekstraktu od pozostałości następuje bardzo łatwo, ponieważ ciężar właściwy części rozpuszczonej jest mały dzięki obecności rozpuszczalnika o bardzo małym ciężarze właściwym i nierozpuszczone ciężkie składniki szybko opadają. Oddzielenie można przyspieszyć przez dodanie odpowiednich materiałów o dużej powierzchni chłonnej, np. węgla aktywnego, ziemi okrzemkowej, ziemi bielącej, żelu krzemionkowego i tym podobnych. Oddzielenie rozpuszczonej części można łatwo uskutecznić przez dekantację, sączenie albo odwirowanie. Rozpuszczony olej oddziela się od rozpuszczalnika naprzykład przez zmniejszenie ciśnienia i podwyższenie temperatury albo tylko przez zmniejszenie ciśnienia, przyczem można wyzyskać wytworzone zimno. Rozpuszczalnik przechodzi w stan pary i można go przez sprężanie ponownie skroplić i użyć do ponownego traktowania produktów wyjściowych. Rozpuszczone węglowodory można również przez destylację pod ciśnieniem w kolumnie uwolnić od rozpuszczalnika, przyczem rozpuszczalnik, uchodzący w postaci gazu, skrapla się przez odpowiednie chłodzenie bezpośrednio. Materiały otrzymywane można poddać dodatkowo katalitycznemu uwodornieniu pod ci-

śnieniem, krakowaniu albo traktowaniu rozpuszczalnikami, np. alkoholami, ketonami, ketokwasami, fenolami i podobnymi substancjami.

Produkty, przerobione sposobem według wynalazku, wykazują znacznie lepszą liczbę koksową, niż produkty surowe, co należy tłumaczyć usunięciem składników o dużym ciężarze cząsteczkowym, żywicowatych albo skłonnych do tworzenia żywic. Ponadto okazało się, iż barwa produktów, otrzymanych według sposobu niniejszego, jest bardzo jasna. Sposób niniejszy można również stosować do produktów wyjściowych, niezawierających wogóle asfaltów, które jednak wymagają polepszenia krzywej lepkości i liczby koksowej.

Zwłaszcza cenne usługi oddaje sposób niniejszy przy całkowitej przeróbce bez strat rop naftowych, zawierających składniki parafinowe i asfaltowe, z których to rop pozostałości podestylacyjne, jak wiadomo, nie nadają się ani na oleje cylindrowe, ani na asfalty sztuczne. Przez traktowanie ciekłym propanem lub etanem albo ich mieszaninami udaje się rozłożyć te pozostałości na cenne oleje cylindrowe i asfalty; zwłaszcza asfalty, otrzymane w ten sposób, są cenne, ponieważ przeróbka ich w przeciwieństwie do zwykłych sposobów nie odbywa się w wyższej temperaturze. Odznaczają się one stosunkowo małą penetracją przy dużej ciągliwości i wysokim punkcie zmięknienia. Zawierają one tylko małe ilości parafiny i oleju, a natomiast większe ilości asfaltenów i żywic asfaltowych, a zatem co do składu zbliżają się bardziej do asfaltów naturalnych, w przeciwieństwie do dotychczas znanych asfaltów sztucznych.

Przykład I. Olej smarowy o ciężarze właściwym 0,936, lepkości 4,6° (100°C) i liczbie koksowej 2,16, otrzymany przez destylację z ropy Coastal, miesza się z 3-krotną ilością wagową ciekłej mieszaniny

etanu i propanu w zwykłej temperaturze pod ciśnieniem około 20 atm. Mieszaninę przenosi się do naczynia osadowego, w którym zanieczyszczenia nierozpuszczalne w rozpuszczalniku szybko oddzielają się. Roztwór oddziela się przez dekantację i oddestylowuje rozpuszczalnik. Otrzymuje się produkt rafinowany o następujących właściwościach

ciężar właściwy	0,914 gr/cm ³ ,
lepkość	3,8° Englera (99°C),
liczba koksowa	0,8.

Krzywa lepkości otrzymanego produktu ma znacznie korzystniejszy przebieg, niż krzywa oleju surowego. Ze 100 części materiału wyjściowego otrzymuje się 90 do 95 części produktu rafinowanego i 5 do 10 części ciemnych, gęstopłynnych żywic.

Przykład II. Pensylwański olej cylindrowy do pary przegrzanej, o ciężarze właściwym 0,905, lepkości 4,8°E (100°C), liczbie koksowej 3,5 i punkcie krzepnięcia +12°C traktuje się w temperaturze -40°C 8 do 10-krotną ilością objętościową mieszaniny ciekłego propanu i etanu. Po oddzieleniu roztworu od zanieczyszczeń i odpędzeniu rozpuszczalnika otrzymuje się z wydajnością 80 do 85% rafinowany produkt o ciężarze właściwym 0,895, liczbie koksowej 2,2 i punkcie krzepnięcia -15°C. Zanieczyszczenia, składające się z parafiny, asfaltów i żywic, można rozłożyć na części składowe przez ponowne traktowanie skroplonym metanem, etanem i propanem lub ich mieszaninami w zwykłej temperaturze. Zanieczyszczenia można również poddać katalitycznemu uwodornieniu pod ciśnieniem, z produktów zaś reakcyjnych wydzielić parafinę znanym sposobem.

Można również postępować w ten sposób, iż materiały wyjściowe traktuje się w zwykłej temperaturze skroploną mieszaniną propanu i etanu, usuwa wydzielony

asfalt, a następnie wolny od asfaltu roz-
twór oziębia do niskich temperatur, np.
—30°C do —40°C, i oddziela wydzielą-
jącą się parafinę.

Przykład III. Pozostałość mazista, o-
trzymaną po destylacji niemieckiej ropy
naftowej, która posiada ciężar właściwy
0,940 (50°C) i liczbę koksową 9 do 10, roz-
cieńcza się 25 do 30% oleju świetlnego i
miesza w temperaturze 0°C z mieszaniną
skroplonych gazów, zawierającą głównie
propan. Po dekantacji i odpędzeniu roz-
puszczalnika otrzymuje się z wydajnością
około 50% rafinowany produkt, posiada-
jący właściwości oleju cylindrowego do
pary przegrzanej. Produkt posiada nastę-
pujące właściwości.

Ciężar właściwy 0,915 (50°C), punkt
zapłnienia 310°C, liczba koksowa 2,3,
średni ciężar cząsteczkowy 700 do 800.
Zanieczyszczenia posiadają postać gęsto-
płynnej masy.

Przykład IV. Z pozostałości po de-
stylacji ropy naftowej, o ciemnej barwie i
nadzwyczaj ciągliwej konsystencji, zawie-
rających 8,5% asfaltu i wykazujących
liczbę koksową 8,2 oraz punkt krzepnięcia
+25°C, otrzymuje się przez stopniowe
traktowanie mieszaniną skroplonego pro-
panu i etanu, wpraw przy +20°C, a na-
stępnie przy —30°C, produkt rafinacji o
następujących właściwościach: asfalt 0,
liczba koksowa 2,7, punkt krzepnięcia
—8°C, barwa jasnozielona, lepkość 9,4°E
(99°C), punkt zapłnienia 310°C.

Olej powyższy posiada właściwości
najlepszej jakości oleju cylindrowego do
pary przegrzanej.

Z tej samej pozostałości otrzymuje się
przez traktowanie skroplonym butanem w
tych samych warunkach produkt rafinacji
o następujących właściwościach:

asfalt 0, liczba koksowa 4,5, lepkość
9°E (99°C), punkt krzepnięcia —7°C, bar-
wa ciemnobrunatna, punkt zapłnienia
300°C.

Powyższy olej nie nadaje się do użytku
jako olej cylindrowy z powodu nadzwyc-
zaj wysokiej liczby koksowej, wymaga
zatem traktowania dodatkowego albo cie-
kłym propanem, albo kwasem siarkowym.

Przykład V. Gęstopłynny, wolny od
asfaltu olej smarowy, otrzymany przez
destylację surowej ropy naftowej z Teksa-
su, stanowiącej najwyższej wrzącą frakcję,
pobieraną z dolnych talerzy kolumny przy
próżniowej destylacji surowej ropy nafto-
wej z Teksasu, posiada następujące wła-
ściwości:

ciężar właściwy 0,950, lepkość 180°E
(38°C) i 4,45°E (99°C), współczynnik lep-
kości —10, liczba koksowa 2,14.

Powyższy olej zawiera 15% żywico-
wych składników o dużym ciężarze czą-
steczkowym, wykazuje liczbę jodową 30 i
posiada barwę brunatno-zieloną. Jak wy-
nika z powyższych danych, należy powyż-
szy olej do najgorszych gatunków olejów
smarowych.

Jeśli powyższy olej potraktuje się 6 do
10-krotną ilością objętościową skroplo-
nego butanu w zwykłej temperaturze i pod
ciśnieniem, które przytem się ustala, to
otrzymuje się z wydajnością 95% pro-
dukt rafinacyjny o następujących właści-
wościach:

ciężar właściwy 0,947, lepkość 180°E
(38°C) i 4,5°E (99°C), współczynnik lep-
kości 0, liczba koksowa 1,62.

Barwa produktu rafinowanego jest
brudnozielona. Oddzielona pozostałość wy-
kazuje taką samą barwę, tak iż zewnętrznie
nie można pozostałości tej odróżnić od
produktu rafinowanego. Z miernych wy-
ników rafinacji, a mianowicie: nieznaczne-
go poprawienia współczynnika lepkości i
liczby koksowej, widać, że rafinacja oleju
skroplonym butanem nie prowadzi do wy-
ników zadowalających.

Jeśli natomiast produkt wyjściowy
traktuje się skroplonym propanem w ta-
kich samych warunkach, to otrzymuje się

z wydajnością 85% olej smarowy o następujących właściwościach:

ciężar właściwy 0,944, lepkość 140°E (38°C) i 4,4°E (99°C), współczynnik lepkości +40, liczba koksowa 0,78, liczba jodowa 22.

Produkt rafinacji jest przezroczysty o barwie żółcisto-żółtej z zieloną fluorescencją i posiada właściwości dobrego oleju smarowego o charakterze oleju cylindrowego. Pozostałość stanowi gęstopłynny produkt żywicowy o ciemnej barwie i liczbie jodowej 38.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób rafinowania olejów przez ekstrakcję zapomocą rozpuszczalników se-

lektywnych, zwłaszcza w celu otrzymywania cennych olejów smarowych z pozostałości po destylacji lub krakingu olejów mineralnych, z produktów uwodorniania węgli, olejów i tym podobnych, znamienny tem, że wspomniane materiały traktuje się, najlepiej pod ciśnieniem, skroplonym gazem, zawierającym metan, etan, propan lub dowolną mieszaninę tych węglowodorów, ewentualnie z domieszką węglowodorów np. o podwójnem wiązaniu, jak etylen, propylen, butylen.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.