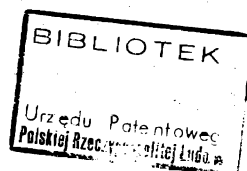


20 lutego 1931 r.

4

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

C08d, 3/04

Nr 12916.

Kl. 39 b 11.

Edgar Waldemar Hultman
(Los Angeles, Kalifornia, Stany Zjednoczone Ameryki).

39b³, 3/04

Sposób otrzymywania masy, podobnej do gumy.

Zgłoszono 2 marca 1929 r.
Udzielono 14 stycznia 1931 r.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania masy podobnej do gumy, twardej lub o różnych stopniach elastyczności, dającej się wulkanizować, z tanich mieszanin węglowodorowych, jak np. z odpadkowych, surowych lub rozszczepionych olejów mineralnych, albo też z resztek lub innych frakcyj złożonych, otrzymanych z tych olejów, w szczególności nie zawierających składników niskowrzących, a mianowicie wolnych od składników, wrzących w temperaturze 200—210°C.

Zapomocą sposobu według wynalazku można otrzymywać masy podobne do gumy, lub wywoływać bezpośrednio krzepnięcie składników oleju w obecności innych, stosunkowo nieczynnych składników przetwarzanej mieszaniny olejowej, dzięki czemu unika się kosztownych przeróbek

przewstępnych, mających na celu wydzielenie i oczyszczenie węglowodorów, tworzących następnie gumę. Sposób ten polega na tem, iż po ogrzaniu ropy naftowej, np. ropy „Pacific Coast” lub podobnego materiału, w stopniu wystarczającym do usunięcia zeń wszystkich składników wrzących poniżej temperatury 200°C, i poddaniu otrzymanej reszty oleju działaniu odpowiedniego katalizatora w temperaturze około 90—95°C, celem polimeryzacji tego oleju przepuszcza się prąd w postaci pęcherzyków lub w inny sposób odpowiednio aktywowany gaz redukujący, a na mieszaninę olejową działa się następnie czynnikiem rozdzielającym lub rozpoczynającym utlenianie, jak np. gazem halogenowym, przez co wywołuje się reakcję, powodującą osadzanie się masy, podobnej do gumy. Zamiast ropy naftowej „Pacific Co-

ast", która w większości wypadków zawiera trochę asfaltów, można użyć do powyższego celu parafinową ropę oraz jej złożone destylaty aż do lekkich olejów smarowych włącznie; z tych ostatnich materiałów otrzymuje się jednak mniej masy w rodzaju gumy, aniżeli z ropy „Pacific Coast”.

Jeżeli użyty olej zawiera siarkę, to wtedy zostaje ona w całości lub w przeważnej części stracona wraz z masą w rodzaju gumy, wobec czego podczas dodawania do tej masy siarki w celu jej wulkanizacji należy wziąć pod uwagę siarkę, otrzymaną przez tę masę z oleju, z którego została wytworzona.

W wypadku użycia odpowiedniej mieszanki ropy naftowej, uwolnionej uprzednio od frakcji destylujących poniżej 200—210°C, ogrzewa się najpierw, stosownie do wynalazku, tę mieszaninę do temperatury około 90—95°C, w której to temperaturze mieszaninę węglowodorów powyższego rodzaju lub podobną mieszaninę traktuje się następnie w stanie płynnym stałym katalizatorem polimeryzującym, biorąc około 225 g tlenku ceru lub tlenku cyny na 190 litrów oleju, przyczem katalizator ten można wprowadzać w zetknięcie z mieszaniną olejową zapomocą domieszkiwania go lub zapomocą wszelkich innych zwykłych lub specjalnych sposobów.

Otrzymaną mieszaninę olejów węglowodorowych ze sproszkowanym mialko katalizatorem polimeryzującym ochładza się następnie do temperatury 20—25°C, odciekając lub usuwając w inny sposób z oleju część rzeczonoego katalizatora, poczem przez olej ten przepuszcza się w postaci pęcherzyków lub wprowadza w zetknięcie z tym olejem w inny sposób odpowiednią ilość aktywowanego i ciepłego gazu redukującego, jak np. tlenku węgla lub metanu, lub ich mieszanin. Gaz ten lub gazową mieszaninę redukującą aktywuje się uprzednio czyli przerabia celem zwiększenia jego siły działania,

zapomocą zetknięcia tego gazu z katalizatorem metalicznym w wysokiej temperaturze. Gaz redukujący nie powinien zawierać dwutlenku węgla i można go aktywować zapomocą wystawienia na działanie odpowiednio ogrzanego, mialko zmielonego lub rozpiostartego niklu, paladu lub podobnego metalu. Dobre wyniki można osiągnąć, stosując gaz redukujący, aktywowany w powyższy sposób, używając 28,3 litra tego gazu na 3,8 l traktowanego oleju, ogrzanego uprzednio do temperatury około 25—30°C. Aktywowanie gazu przeprowadza się w temperaturze około 200—210°C.

Temperaturę tę można osiągnąć zapomocą ogrzania katalizatora do temperatury 200—210°C; należy jednak unikać temperatur wyższych od 215°C, przynajmniej dopóty, dopóki urządzenie, służące do omawianego celu, zawiera powietrze, a to w celu uniknięcia wybuchu, przyczem po przerwaniu wprowadzania aktywnego lub innego gazu redukującego do oleju należy przerwać obróbkę na pewien okres czasu, np. na 24 godziny, aby gaz mógł ulotnić się z mieszaniny olejowej.

Reakcję końcową rozpoczyna się nasyceniem mieszaniny olejowej haloidkiem albo gazem halogenowym, np. fluorkiem boru, bromem lub chlorem, a najlepiej tym ostatnim. Po nasyceniu mieszaniny przerzywa się wprowadzanie do niej gazu i pozwala się trwać reakcji, rozpoczętej w ten sposób, przez 2 do 15 dni; podczas tego okresu następuje w przybliżeniu całkowita lub osiągająca równowagę koagulacja i stracenie masy w rodzaju gumy.

Otrzymana masa w rodzaju gumy może zawierać trochę siarki, w zależności od składu użytego oleju. Masę tę można przed jej wulkanizacją lub innym użyciem poddać odpowiedniej obróbce chemicznej lub mechanicznej, mającej na celu usunięcie z niej wolnego oleju.

Obróbkę chemiczną można przeprowa-

dzić zapomocą acetonowego lub wodnego roztworu alkaliu przed lub po obróbce mechanicznej, przeprowadzonej zapomocą wyciskania lub podobnego zabiegu.

Ilości użytych przy obróbce materiałów katalitycznych, redukujących i halogenizujących lub utleniających mają mniejsze znaczenie w praktyce, niż wysokość temperatur. Granice temperatur potrzebnych do aktywowania gazów redukujących są bardzo wąskie, np. w razie użycia nieoczyszczonego destylatu, otrzymanego pod ciśnieniem zapomocą urządzenia rozszczepiającego Dubbs'a z kalifornijskiej ropy asfaltowej, zawierającej około 1,5% siarki, najlepiej jest aktywować gazy redukujące w granicach 190—210°C, otrzymując często, po nasyceniu tego destylatu chlorem i pozostawieniu go przez 2 do 15 dni w normalnej temperaturze, mniej więcej 20 g masy w rodzaju gumy z każdych 100 g oleju. Można również umieścić 2000 części obojętnego destylatu, otrzymanego pod ciśnieniem zapomocą urządzenia rozszczepiającego Dubbs'a i posiadającego gęstość około 53,2 Bé, w destylatorze miedzianym, w którym usuwa się z tego destylatu oleje lekkie o temperaturze parowania do 205°C w przeciągu około dwóch godzin, a olej pozostały w destylatorze w ilości około 400 części ochładza się do temperatury około 90—93°C i wprowadza doń tlenek ceru w proporcji 1 kg na każde 400 litrów oleju, mieszając go przez kilka minut przy wyższej temperaturze.

Otrzymaną ciemniejącą mieszaninę olejową ochładza się mniej więcej do 26°C. Przez ogrzaną katalityczną masę aktywującą, w postaci stopionego siarczanu magnezowego, zmieszanego dokładnie ze sproszkowanym miedziowym metalicznym (stanowiącym 1,3% tej masy) oraz zawierającego ślady paladu, przyczem masa katalityczna utrzymywana jest w temperaturze około 205°C, przepuszcza

się mieszaninę gazową, składającą się z około 90% tlenku węgla i około 10% metanu, poczem gaz redukujący, aktywowany w ten sposób, przepuszcza się wolno w postaci pęcherzyków przez mieszaninę olejową, do której dodano tlenku ceru, używając 5660 l tego gazu redukującego na każde 400 litrów mieszaniny olejowej, poczem mieszaninie tej pozwala się odstać przez 2 godziny.

Przez tę mieszaninę przepuszcza się następnie aż do jej nasycenia chlor i pozwala się jej odstać przez 5 dni, podczas których mieszanina ta gęstnieje, a w piątym dniu wytwarza się w niej wyraźna, ciemnobrunatna skrzepła masa, którą oddziela się od pozostałego oleju najpierw zapomocą odciedzenia, a następnie zapomocą kilkakrotnego wymycia acetonem, otrzymując kleistą masę o objętości, wynoszącej około 15% objętości użytej mieszaniny olejowej. Masa ta daje się wulkanizować i posiada zwykłe własności gumy, a skład procentowy otrzymanej masy jest następujący: ciała węglowodorowego w rodzaju gumy 76,5%, siarki 7,6%, olejów i żywic, dających się odciągnąć zapomocą acetonu 7,9%, żywic, dających się odciągnąć zapomocą chloroformu 7,9%, tlenku ceru i t. d. 0,1%.

Poszczególne okresy wykonywania sposobu według wynalazku można przeprowadzać oddzielnie, a sposoby techniczne ich wykonywania można zmieniać, nie zmieniając przez to istoty wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania masy w rodzaju gumy, znamieny tem, że płynny olej mineralny, uwolniony przez ogrzewanie mniej więcej do 205°C od składników wrzących w niższych temperaturach, wprowadza się w zetknięcie z czynnikiem polimerizującym, składającym się z tlenków ceru lub cyny w temperaturze około 90—

95°C, a następnie olej ten ochładza się i poddaje go działaniu aktywowanego gazu redukującego w temperaturze niższej od temperatury polimeryzacji, poczem olej poddaje się działaniu fluorku boru, bromu lub chloru, a otrzymaną miękką masę w rodzaju gumy oddziela się od masy oleju i poddaje oczyszczaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako gazu redukującego używa się tlenku węgla lub metanu lub ich mieszaniny.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że gaz redukujący aktywuje

się przez zetknięcie go z katalizatorem, składającym się z niklu i paladu, w temperaturze około 205°C.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że ostateczne oczyszczania masy w rodzaju gumy przeprowadza się zapomocą rozpuszczalnika, usuwającego olej, w którym to rozpuszczalniku masa ta nie rozpuszcza się.

Edgar Waldemar Hultman.

Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.

