

Wydano 28 lutego 1941 r.

C10g 31/14

URZĄD PATENTOWY
W WARSZAWIE
OPIS PATENTOWY

Nr 28686.

Kl. 23 b, 1/01.

Fritz Rostler, Wiedeń
i Vilma Mehner, Wiedeń.

**Sposób otrzymywania węglowodorów rozpuszczalnych w kwasie siarkowym
ze smoły kwaśnej.**

Zgłoszono 15 maja 1937 r.

Udzielono 22 czerwca 1939 r.

Pierwszeństwo: 26 czerwca 1936 r. (Austria).

Odpadki, ogólnie zwane smołami kwaśnymi i otrzymywane przy rafinacji kwasem siarkowym olejów mineralnych, były użytkowane do regeneracji zawartych w nich produktów organicznych lub do wytwarzania ciał asfaltowych.

Stwierdzono, że ze smół kwaśnych można wydzielić grupę słabo nienasyconych węglowodorów o dużej cząsteczce, które w swych chemicznych i fizycznych właściwościach różnią się wyraźnie od destylatów, z których pochodzą smoły kwaśne, a które odznaczają się rozpuszczalnością w stężonym kwasie siarkowym. W celu otrzymywania wyżej wymienionych węglowodorów stosowane według starej metody suchą de-

stylację kwaśnej smoły w próżni po dodaniu środków zobojętniających w ilości dostatecznej do zobojętnienia kwasu siarkowego. Jednak ten sposób posiada tę wadę, że podczas zobojętnienia następuje miejscowe przegrzanie, co wpływa ujemnie na wydajność; destylacja w próżni wymagała zużycia dużej ilości ciepła i stosowania bardzo wysokich temperatur, ponieważ czynnik zobojętniający w związku z izolującym działaniem próżni, która umożliwia przenoszenie ciepła tylko w miejscach zetknięcia ze stałą masą poddawaną destylacji — nie przewodzi ciepła. Zużycie dużej ilości materiału opałowego było warunkowane tym, że należało ogrzewać do

bardzo wysokich temperatur nagromadzoną jako niepotrzebny balast całą ilość soli mineralnych tworzących się przy zobojętnieniu, co pociągało jeszcze za sobą niezupełne wyzyskiwanie przestrzeni destylacyjnej.

Sposób według niniejszego wynalazku usuwa wyżej przytoczone braki dzięki przeprowadzeniu reakcji w fazie ciekłej, przy czym już produkty powstałe przy zmydleniu mogą być bezpośrednio użyte na przykład jako tanie wypełniacze.

Sposób według wynalazku polega na tym, że smoły kwaśne zadaje się najlepiej wodnym roztworem albo zawiesiną ciał zobojętniających, wziętych w ilości równoważnej, albo w niewielkim nadmiarze, najlepiej na gorąco; powstający przy tym roztwór względnie wytworzony osad soli nieorganicznych oddziela się po rozdzieleniu się na warstwy, a wytworzony organiczny produkt reakcji (ewentualnie po oczyszczeniu go przez ekstrakcję odpowiednimi organicznymi rozpuszczalnikami) poddaje się destylacji, korzystnie destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym, dzięki czemu cały proces może być przeprowadzony w stosunkowo niskiej temperaturze, np. pod ciśnieniem zmniejszonym w temperaturze poniżej 370°C.

Przy zastosowaniu sposobu według wynalazku mogą być użyte jako materiał wyjściowy dowolne kwaśne smoły. Do przeróbki używa się przede wszystkim smół kwaśnych, ubogich w kwas siarkowy i uwolnionych od nasycenych olejów mineralnych przez odwirowywanie. Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku należy unikać polimeryzacji węglowodórów nienasyconych oraz usuwać zawarty w nich kwas siarkowy przez całkowite jego zobojętnienie. W tym celu należy przed przystąpieniem do przeróbki kwaśnej smoły oznaczyć analitycznie ilość zawartego w niej wolnego i związanego kwasu siarkowego i stosownie do otrzymanego wyni-

ku obliczyć ilość środków zobojętniających.

Praca w fazie ciekłej umożliwia — inaczej niż to było przy dawnej metodzie — zużycie małych ilości środków zobojętniających, a to z tego względu, że środki zobojętniające zostają przy poprzedzającym destylację ogrzewaniu mieszaniny całkowicie wyzyskane, podczas gdy przy stosowaniu dawnej metody według patentu polskiego nr 25 804 w celu osiągnięcia całkowitego zobojętnienia należało użyć tego środka w dużym nadmiarze.

Według wynalazku przerabianą smolę kwaśną wprowadza się mieszając, najlepiej porcjami, do gorącego wodnego roztworu albo zawiesiny w wodzie środka zobojętniającego i gotując przeprowadza się reakcję do końca, po czym powstały ciekły, organiczny produkt reakcji oddziela się od wytworzonych przy tej reakcji nieorganicznych produktów, a następnie w razie potrzeby wymywa się wodą lub wodnymi roztworami, np. roztworami kwasu siarkowego, suszy się i po usunięciu wydzielających się przy suszeniu pozostałych siarczanów poddaje destylacji i to najlepiej destylacji pod silnie zmniejszonym ciśnieniem i w odpowiednio niskiej temperaturze. Najkorzystniej używa się ciśnienia zmniejszonego poniżej 120 mm Hg i końcowej temperatury destylacji poniżej 250 — 400°C. W praktyce nie przekracza się temperatury 330° i ciśnienia 40 mm Hg. Zamiast destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem może być stosowana również destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem z zastosowaniem pary wodnej. Przy takim postępowaniu otrzymuje się produkty o czystości większej od czystości otrzymywanych przy destylacji suchej.

Ilość środka użytego do sporządzenia roztworu lub zawiesiny środka zobojętniającego, na przykład wody, należy dobrać tak, aby można było otrzymywać roztwór

siarczanów, różniący się znacznie ciężarem właściwym od organicznego produktu reakcji. Jest rzeczą korzystną w celu oczyszczenia części organicznej ekstrahować ją odpowiednimi rozpuszczalnikami organicznymi, np. acetonem, i otrzymany wyciąg poddać destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym, która, jak już wspomniano, jest niezbędna do otrzymania produktów o większej czystości. Przy zastosowaniu tego sposobu pozostałość destylacyjna zmniejszona zostaje do minimum. Przy użyciu zamiast wody rozpuszczalników organicznych jako środowiska zobojętniającego dekantuje się tylko oczywiście osad soli nieorganicznych (siarczanów).

Przy zastosowaniu sposobu według wynalazku otrzymuje się siarczany zastosowanego środka zobojętniającego, które po wykryształizowaniu lub ewentualnie po uprzednim oczyszczeniu stanowią produkt uboczny. Otrzymywane nienasycone węglowodory o dużej czystości mają różne zastosowanie np. w przemyśle gumowym lub lakierniczym.

Jako ciała zobojętniających używa się metali, ich tlenków, wodorotlenków i ewentualnie soli, zwłaszcza potasowców i wapniowców, przy czym można dodawać pojedynczo lub w mieszaninach odpowiednich substancji działających katalitycznie, np. $Fe SO_4$.

Potrzebne w każdym poszczególnym przypadku ilości środków zobojętniających oblicza się przez analityczne oznaczenie całej ilości siarki zawartej w kwaśnej smoły poddawanej przeróbce. Podane poniżej ilości odnoszą się do części wagowych.

Przykład I. Do 100 części wrzącej wody dodaje się 20 części palonego magnezytu, a następnie porcjami 100 części kwaśnej smoły, wolnej od olejów mineralnych i otrzymanej przy rafinacji oleju smarowego przez oddzielenie jej w wirówkach De Laval'a. Po skończonej reakcji odlewa się powstały roztwór soli gorzkiej, nastę-

pnie ogrzewa się zmydloną kwaśną smołą na $155^{\circ}C$ i uwalnia ją od wydzielonego osadu, a w końcu destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem 20 mm Hg. Przy tym wypada około 60 części rdzawo-brunatnego, silnie fluoryzującego, gęsto-płynnego produktu żywcowatego, który daje się całkowicie rozpuszczać w stężonym kwasie siarkowym z wydzielaniem ciepła, tworząc substancję w rodzaju smoły kwaśnej. Analityczny skład produktów destylacji po oczyszczeniu wykazuje:

$$C = 90\%, H = 10\%.$$

Przykład II. 100 części wagowych nieodwirowanej smoły kwaśnej otrzymanej przy rafinacji oleju wrzecionowego wprowadza się do 200 części wagowych wody. Po rozdzieleniu się na trzy warstwy oleju wrzecionowego, rozcieńczonego wodnego roztworu kwasu siarkowego i kwaśnej smoły, tę ostatnią warstwę stanowiącą 80 części wagowych wlewa się do gorącego roztworu 16 części wagowych $NaOH$ w 80 częściach wagowych wody, mieszaninę gotuje w ciągu godziny, potem przemywa się wodą, następnie rozcieńczonym kwasem siarkowym, znowu wodą i wreszcie suszy, po czym otrzymany produkt poddaje się destylacji w próżni. Wydajność przy destylacji nad CaO pod ciśnieniem 6 mm Hg wynosi 50%. Właściwości otrzymanego produktu są takie same, jakie posiadają produkty otrzymywane sposobem według przykładu I.

Przykład III. 100 części kwaśnej smoły otrzymanej przy rafinacji oleju smarowego ogrzewa się z 30 częściami CaO i 100 częściami wody w autoklawach w obecności 0,5 części $Fe SO_4$ w ciągu dwóch godzin pod ciśnieniem 6 atmosfer; organiczny produkt reakcji po usunięciu warstwy wodnej ekstrahuje się acetonem i pozostałość po oddestylowaniu rozpuszczalnika poddaje się destylacji w próżni. Wydajność wynosi 75%.

Przykład IV. 100 części kwaśnej smoly otrzymanej przy rafinacji oleju smarowego w wirówce rozpущa się w 100 częściach oleju acetonowego i roztwór miesza się z 30 częściami sproszkowanego wapna. Wobec wydzielającego się przy reakcji ciepła podgrzewanie jest zbyteczne. Po dekantacji osadu i po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość poddaje się destylacji próżniowej z parą wodną; wydajność wynosi 50%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania węglowodorów rozpuszczalnych w kwasie siarkowym ze smoly kwaśnej, znamienny tym, że odpadki porafinacyjne otrzymywane przy rafinacji kwasem siarkowym olejów mineralnych, najkorzystniej uwolnione od zawartych w nich węglowodorów nasyconych przez odwinrowanie, zadaje się roztworem lub zawiesiną środków zobojętniających ewentualnie w obecności katalizatorów, a następnie po rozdzieleniu się mieszaniny na warstwy poddaje się wytworzone organiczne produkty reakcji, po ewentualnym uprzednim wymyciu i wysuszeniu, destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tym, że stosuje się destylację pod ciśnieniem zmniejszonym poniżej 120 mm Hg i przy odpowiadającej temu ciśnieniu stosunkowo niskiej temperaturze.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że zobojętnianie uskutecznia się w temperaturze podwyższonej, ewentualnie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, względnie zawiesziny.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tym, że stosuje się środki zobojętniające w postaci roztworów wodnych lub zawiesin o takim stężeniu, iż powstaje roztwór siarczanów, różniący się znacznie ciężarem właściwym od organicznego produktu reakcji i dający się łatwo oddzielić.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że destylację pod ciśnieniem zmniejszonym przeprowadza się z zastosowaniem pary wodnej.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że produkt zobojętnienia ekstrahuje się organicznymi rozpuszczalnikami, a wyciąg poddaje się destylacji w próżni.

Fritz Rostler.

Vilma Mehner.

Zastępca: W. Hryniewicz,
adwokat.