

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
OPIS PATENTOWY

Nr 31526

Kl. 23 b, 1 01

Józef Winkler, Drohobycz, Wacław Junosza Piotrowski, Drohobycz,
Berman Spanier, Drohobycz, Karol Bauer, Drohobycz
i Galicyjskie Towarzystwo Naftowe „Galicja” S. A., Drohobycz

**Sposób otrzymywania związków organicznych z kwaśnych odpadków
porafinacyjnych**

Patent zależny od patentu nr 26 701

Zgłoszono 3 stycznia 1938

Udzielono 21 lutego 1943

Przedmiotem patentu nr 26 701 jest sposób wytwarzania związków organicznych przez zobojętnianie kwasu odpadkowego, pochodzącego z rafinowania węglowodórów kwasem siarkowym, suchymi środkami zobojętniającymi, w roztworze ciekłych związków organicznych, uzyskanych tym lub innym sposobem z kwaśnych odpadków porafinacyjnych. Zobojętnianie przeprowadza się w bezwodnej ciekłej fazie olejowej w temperaturach powyżej 50° C, suchymi środkami zobojętniającymi w ilości odpowiadającej tylko zawartości

składników kwaśnych w kwaśnych odpadkach porafinacyjnych, po czym po oddzieleniu lub bez uprzedniego oddzielenia szlamu nieorganicznego zobojętniony roztwór poddaje się destylacji pod ciśnieniem zwykłym lub zmniejszonym.

Według wyżej cytowanego patentu można również użyć do ponownego rozpuszczenia świeżej porcji kwaśnych odpadków jednej z frakcji lub części całego destylatu z destylacji tak zobojętnionych odpadków porafinacyjnych.

Przedmiotem wynalazku niniejszego

jest ulepszenie i uproszczenie powyższego sposobu przeróbki, albowiem skraca on wydatnie czas zobojętniania, pozwala na stosowanie dowolnej mieszaniny węglowodorów, byleby były bogate w związki aromatyczne i nienasycone. Dalej uzyskuje się tym sposobem produkt dający się łatwo filtrować na zwykłych prasach i w ten sposób bezpośrednio uzyskuje się gotowe już, wolne od popiołu cenne związki organiczne, które tylko w wyjątkowych przypadkach (chcąc mieć jasne produkty) trzeba jeszcze poddawać ponownej destylacji.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kwaśne odpadki porafinacyjne, otrzymywane podczas rafinowania kwasem siarkowym produktów oleju mineralnego, rozpuszcza się w ciekłych związkach organicznych, otrzymanych w dowolny sposób z zobojętnionych odpadków porafinacyjnych, albo w innych olejach bogatych w związki nienasycone i aromatyczne, jak benzen, toluen, niedogon z destylacji pod wysokim ciśnieniem produktów krakowania, destylaty z mazi z węgla kamiennego itd., i bez dostępu wody zadaje się je suchymi środkami zobojętniającymi, użytymi w ilości dostatecznej do zobojętnienia wszystkiego kwasu, po czym wykonywa się proces zobojętniania w zamkniętym naczyniu pod ciśnieniem do 20 atm. Ciśnienie to podtrzymuje się w ciągu kilku godzin, aż do zakończenia reakcji, ewentualnie przez ponowne doprowadzanie ciepła; następnie organiczny produkt reakcji, po uprzednim oddzieleniu składników nieorganicznych lub bez tego zabiegu, poddaje się destylacji pod ciśnieniem zwykłym lub zmniejszonym, przy czym zobojętniony produkt oddestylowuje się, aż do otrzymania trudnotopliwej pozostałości, z której przez ługowanie benzyną lub innymi odpowiednimi rozpuszczalnikami można jeszcze wydobyć resztę cennych związków organicznych. Oddzielanie pro-

duktu zobojętniania od składników nieorganicznych uskutecznia się przez sączenie.

Przykład I. Do leżącego autoklawu o pojemności 6000 l, zaopatrzonego na dnie w mieszadło z blachy kwasoodpornej i dającego się równomiernie ogrzewać, pompuje się 1000 kg oleju, stanowiącego niedogon z destylacji pod wysokim ciśnieniem benzyny krakowej, wytwarzanej metodą Cross'a, i bogatego w związki nienasycone i aromatyczne; olej ten ogrzewa się do temperatury około 100° C i w tej temperaturze przy równoczesnym mieszanii dodaje się kawałkami lub w stanie stopionym 3000 kg kwaśnych odpadków porafinacyjnych o przeciętnej liczbie zmydlenia 400. Gdy całość utworzy jednorodną rzadką ciecz o temperaturze około 80° C, odstawia się na chwilę mieszadło i ładuje 600 kg dobrze zmielonego suchego wapna, szybko zamyka pokrywę, po czym z powrotem uruchamia się mieszadło. W autoklawie rozpoczyna się reakcja egzotermiczna, która samorzutnie zagrzewa zawartość do temperatury około 130° C z wytworzeniem ciśnienia 3 — 5 atmosfer. Reakcję tę prowadzi się 2 — 3 godziny i utrzymuje się ciśnienie w wyżej podanych granicach, zagrzewając słabym ogniem w miarę potrzeby. Po 3-ch godzinach, przy ciągłym mieszanii, pozwala się zawartości ostygnąć do około 100° C, wypuszcza parę i zdejmuje pokrywę. Przy otwartej pokrywie ogrzewa się zawartość z powrotem do temperatury około 130° C w celu wypędzenia resztek gazów i wilgoci, zamyka z powrotem pokrywę i łączy z urządzeniem do destylacji próżniowej, dającym próżnię o około 50 mm słupa Hg.

Odbiera się przy tym dwie frakcje. Pierwszą frakcję odbiera się do temperatury w kotle około 280° C. Podobną część pierwszej frakcji (1000 kg) używa się w razie potrzeby z powrotem jako rozpuszczalnik do przeróbki świeżej porcji kwaśnych odpadków, reszta stanowi już produkcję

z samych kwaśnych odpadków i idzie do magazynowania. Drugą frakcję, będącą gęstym czerwono-żywicznym olejem o ciężarze właściwym 1,02 w temperaturze 15° C i mającym wybitnie nienasycony charakter o liczbie jodowej około 100, odbiera się do temperatury w kotle około 360° C. Wydajność obydwóch frakcji wynosi 40 — 50% w stosunku do wagi użytych odpadków kwaśnych.

Po ukończeniu destylacji, gdy temperatura w kotle wynosi około 350° C, spuszcza się ciekłą pozostałość z kotła. Ponieważ pozostałość ta zawiera jeszcze znaczną ilość najbardziej cennych żywicznych części organicznych, rozdrabia się ją i ługuje benzyną. Uzyskuje się w ten sposób ponadto stałą, ciemnoczerwoną masę żywicową z wydajnością około 15% w stosunku do wagi użytych kwaśnych odpadków porafinacyjnych.

Przykład II. Do autoklawu o pojemności 6000 litrów, zaopatrzonego w poziome mieszadło, wykonanego z blachy kwasoodpornej i dającego się równomiernie ogrzewać, pompuje się 1000 kg mieszaniny toluolu i ciężkiej benzyny zmieszanych w stosunku 1 : 3. Mieszaninę tę zagrzewa się do temperatury około 80° C, po czym przy równoczesnym mieszaniu dodaje się kawałkami lub w stanie stopionym 3000 kg kwaśnych odpadków o liczbie zmydlenia 250, pochodzących z rafinowania węglowodorów kwasem siarkowym. Gdy całość utworzy jednorodną rzadką ciecz o temperaturze około 70° C, wyłącza się napęd mieszadła i ładuje 375 kg mielonego suchego wapna, szybko zamyka autoklaw, po czym z powrotem uruchamia mieszadło.

W autoklawie rozpoczyna się reakcja egzotermiczna, która samorzutnie zagrzewa zawartość do temperatury około 140° C z wytworzeniem ciśnienia 4 — 10 atmosfer. Reakcję tę prowadzi się 2 — 3 godzin i ewentualnie słabym ogniem utrzymuje się

ciśnienie w wyżej podanych granicach. Po 3-ch godzinach, przy ciągłym mieszaniu, dołącza się urządzenie do urządzenia do destylacji próżniowej. Najpierw destyluje się bez próżni w celu odpędzenia użytej mieszaniny rozpuszczalników, które odbiera się do osobnego zbiornika. Gdy całość tego pierwszego destylatu osiągnie wagę 1000 kg, przełącza się destylat na drugi odbieralnik i zmniejsza stopniowo ciśnienie. Teraz zaczynają z kolei destylować związki organiczne, pochodzące z samych odpadków kwaśnych. Związki te odbiera się, zależnie od potrzeby w jednej lub kilku frakcjach, kończy destylację próżniową najlepiej w temperaturze (mierzonej w kotle) około 360° C i bezpośrednio potem spuszcza ciekłą pozostałość. Pozostałość ta idzie do dalszej przeróbki jak w przykładzie 1. Sumaryczna wydajność związków organicznych, licząc na użyte odpadki kwaśne, wynosi od 50 do 60%.

Przykład III. Do autoklawu o pojemności około 6 000 litrów, zaopatrzonego w mieszadło i wykonanego z blachy kwasoodpornej, pompuje się 1 500 kg ciekłych związków organicznych, uzyskanych tym lub innym sposobem z kwaśnych odpadków porafinacyjnych, całość zagrzewa się do temperatury około 100° C i w tej temperaturze przy równoczesnym mieszaniu dodaje kawałkami lub w stanie stopionym 3 000 kg kwaśnych odpadków porafinacyjnych o przeciętnej liczbie zmydlenia 400. Gdy całość utworzy jednorodną rzadką ciecz o temperaturze około 80° C, odłącza się na chwilę napęd mieszadła i ładuje 450 kg mielonego suchego tlenku magnezu, szybko zamyka pokrywę, po czym z powrotem puszcza się mieszadło. W autoklawie zaczyna się reakcja egzotermiczna, która samorzutnie zagrzewa zawartość do temperatury około 130° C z wytworzeniem ciśnienia 3 — 5 atmosfer. Reakcję tę prowadzi się 2 — 3 godzin i ewentual-

nie utrzymuje słabym ogniem ciśnienie w wyżej podanych granicach.

Gorący produkt tłoczy się pod własnym ciśnieniem względnie po obniżeniu go z dodatkiem sprężonego powietrza przez prasę filtracyjną, w której następuje odfiltrowanie nieorganicznych składników powstałych podczas zobojętniania (przeważnie CaSO_4), jako filtrat zaś otrzymuje się około 3500 kg ciemnego gęstego oleju żywicznego. Z otrzymanego filtratu wraca 1500 kg z powrotem do procesu, pozostaje zaś 2000 kg, które stanowią około 66%-ową wydajność w stosunku do użytych odpadków kwaśnych.

Olej ten ma charakter wysoce nienasycony (zupełna rozpuszczalność w H_2SO_4 , liczba jodowa 100) i już w tym stanie może mieć zastosowanie do różnorodnych celów technicznych. Chcąc mieć produkt jasny można go poddać ponownej destylacji, najlepiej z zastosowaniem próżni.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania związków organicznych z kwaśnych odpadków porafinacyjnych otrzymywanych przy rafinowaniu oleju mineralnego kwasem siarkowym, polegający na rozpuszczaniu tych odpadków w ciekłych olejach, bogatych w połączenia aromatyczne i nienasycone, otrzymanych w dowolny sposób z zoboję-

nionych odpadków porafinacyjnych, znamieny tym, że zobojętnianie uskutecznia się w zamkniętym naczyniu pod ciśnieniem, przy czym ewentualnie przez dalszy dopływ ciepła podtrzymuje się trwale w ciągu kilku godzin ciśnienie, wywiązujące się podczas zobojętniania, po czym po skończonej reakcji organiczny produkt reakcji, po uprzednim oddzieleniu składników nieorganicznych lub bez tego zabiegu, poddaje się destylacji cząstkowej, korzystnie w próżni.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że trudno topliwy niedogon, pozostały po destylacji, wyciąga się benzyną lub innym odpowiednim rozpuszczalnikiem.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że produkt reakcji, wytworzony podczas zobojętniania, oddziela się przed destylacją od składników nieorganicznych, korzystnie przez odsączenie.

Józef Winkler
Wacław Junosza Piotrowski
Berman Spanier
Karol Bauer
Galicyskie
Towarzystwo Naftowe
„Galicja”
S. A.
Zastępca: inż. B. Müller
rzecznik patentowy