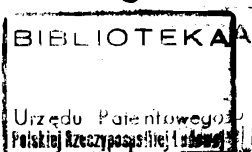


Warszawa, 25 listopada 1933 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C10g 17/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 18838.

Kl. 12 o, 23/03.

Wacław Junosza-Piotrowski

(Drohobycz, Polska),

Józef Winkler

(Drohobycz, Polska)

i Galicyjskie Towarzystwo Naftowe „Galicja” Sp. Akc.

(Drohobycz, Polska).

Sposób otrzymywania środków nawaniających z węglowodorów.

Zgłoszono 15 marca 1932 r.

Udzielono 23 sierpnia 1933 r.

Prawie wszystkie gazy, jak gaz ziemny, gazowniczy, koksowniczy, wodny, generatorowy, krakowy i t. d., stosowane do celów oświetleniowo—opałowych, pędnych i t. d., są z natury bądź małowonne, bądź zupełnie bezwonne. Zawierają one bowiem jako główne składniki bezwonne połączenia, jak metan, tlenek węgla i wodór. Stosowanie takich bezwonných lub wonią słabo wyczuwalnych gazów do celów gospodarki publicznej kryje w sobie szereg bardzo poważnych niebezpieczeństw. Po pierwsze, tego rodzaju gaz może uchodzić niespostrze-

żenie przez nienadające się przewidzieć nie szczelności rurociągów, co pociąga za sobą znaczne niekiedy straty materialne. Trudność, a czasem wręcz niemożliwość wykrycia takich nie szczelności może pociągnąć za sobą bardzo niebezpieczne eksplozje, spowodowane zapaleniem się nagromadzonej mieszanki eksplozywnej od niebacznie rzuconej zapalniczki, przez niczem nie ostrzeżonego przechodnia lub mieszkańca lokalu. Po drugie, wszystkie użytkowe gazy (za wyjątkiem ziemnego) zawierają trujący bezwonne CO. Niedostrzeżenie nie szczel-

ności lub pozostawienie wskutek nieuwagi mieszkańca nawpół zamkniętego kurka gazowego kończy się zatruciem. Nic więc dziwnego, że kwestja nawaniania gazu użytkowego jest pierwszorzędnej wagi.

Znane są liczne środki do tego celu. Należy tutaj 1) merkaptan etylowy, 2) merkaptan propylowy, 3) siarczek etylowy, 4) pirydyna, 5) octan amyłowy, 6) etylokarbylamina, 7) sztuczne piżmo, 8) przedgon oleju lekkiego, 9) surowy benzol, 10) karbialina (kondensat z fabrykacji gazu olejowego) i t. d. Są to, jak widać, bądź czyste związki chemiczne (środki od 1 do 7), bądź destylaty węglowodorowe (środki od 8 do 10).

Wymienione poprzednio środki nie przyjęły się, ponieważ okazało się, że są za drogie, trujące, nagryzają rurociągi, albo nadają zbyt słabą woń gazom użytkowym (porównaj prof. Dr. Grassberger, Ueber das Odorisieren von städtischem Leuchtgas, Verlag Franz Deutike 1929 — 1932).

Naogół bowiem środek nawaniający powinien odpowiadać następującym warunkom: nie powinien być trującym i odurzającym, musi mieć silny przenikliwy zapach, powinien być nierozpuszczalny w wodzie i nie ulegać usunięciu przez kontakt ze ścianami rurociągów, ziemią i t. d., nie nagryzającym metali, nie ulegającym zbyt łatwo reakcjom chemicznym, zupełnie spalającym się na produkty bezwonne i nieszkodliwe, powinien być tani, łatwy do otrzymania i magazynowania i bezpieczny w transporcie i manipulacji.

Stwierdzono obecnie, że przy obróbce węglowodorów znanymi środkami rafinacyjnymi, jak np. kwasem siarkowym, płynnym bezwodnikiem siarkowym, chlorkiem glinu, chlorkiem cynku, podchlorynami sodu lub wapnia, amonjakalnym tlenkiem miedzi, ołowianem sodu i t. d., zwłaszcza węglowodorów zawierających już z natury związki siarkowe i nienasycone, otrzymuje się rozpuszczalny w środku rafinacyjnym

produkt, zawierający związaną siarkę. Produkt ten wydziela się ze szlamu porafinacyjnego, najłatwiej przez rozcieńczenie wodą i usunięcie z niego resztek kwasu, najlepiej przez wymycie wodą i neutralizację. Neutralny, zawierający związki siarkowe gęsty produkt destyluje się najlepiej pod ciśnieniem (krakuje się) i odbiera pierwszą frakcję, do temperatury około 220°C. Frakcję tę zubożają się alkalkami i klaruje. Neutralny klarowny środek służy do nawaniania gazu bądź w stanie czystym, bądź w rozcieńczeniu lekkimi węglowodorami.

Jest rzeczą zrozumiałą, że do powyższego celu nadają się wszystkie szlamy odpadowe, otrzymane ubocznie przy rafinacji węglowodorów kwasem siarkowym, chlorkiem cynku, chlorkiem glinu i t. d. W tym przypadku, świeżo odpuszczony szlam odpadowy rozcieńcza się wodą aż do wydzielenia się rzeczzonego produktu, zawierającego związki siarkowe, i przerabia jak poprzednio.

Poniższe przykłady ilustrują sposób fabrykacji.

Przykład I. Węglowodory, wrzące w temperaturach od 30° do 300°C i zawierające 0,3% związanej siarki, a pochodzące z destylowanej ropy naftowej, traktuje się przez ½ godziny 5%-ami stężonego (96%-ego) kwasu siarkowego w temperaturze 20°C. Powstały kwaśny szlam odprowadza się do naczynia wyłożonego ołowiem i natychmiast zadaje wodą w takiej ilości, aby wydzielony, u dołu rozcieńczony kwas siarkowy miał moc 50 — 52°Bé. Wydzielony u góry produkt polimeryzacji przemycia się wodą, następnie alkalkami aż do reakcji obojętnej i po odwodniemiu przenosi do kotła destylacyjnego. Początkowo destyluje się pod zwyczajnem ciśnieniem aż do temperatury uchodzących par 220°C, następnie przemyka wentyl redukcyjny i destyluje pod ciśnieniem, dochodzącem nawet do 8 atmosfer. W tych warunkach zawartość ko-

ła krakuje i ponownie daje niskowrzący destylat o granicach wrzenia od 30° do 220°C. Obydwa niskowrzące destylaty zbiera się razem i neutralizuje w agitatorze. Odwodniony produkt ma następujące właściwości:

d_{15}	0.820
gr. wrzenia	30°÷220°C
zaw. związanej siarki . . .	6%
zaw. związanego tlenu . . .	2%
liczba jodowa do	100
siła nawaniająca	0.2 g/m ³ gazu.

Powyższy środek można stosować do nadania woni gazom w stanie czystym, względnie w mieszaninie z niskowrzącymi węglowodorami. Potrzebna ilość wynosi 0.2 g/m³ gazu. Stosując do reakcji, jak w przykładzie podano, na 100 kg węglowodorów 5 kg kwasu siarkowego, otrzymuje się 4 kg produktu polimeryzacji, a następnie 2,5 kg gotowego ciała wonnego o podanych poprzednio właściwościach.

Przykład II. Węglowodory, pochodzące z destylacji rozkładowej z dowolnego systemu krakingowego, o granicach wrzenia 25° ÷ 250°C, zawierające 0,5% związków siarkowych, traktuje się 8%-ami kwasu siarkowego (88%-ego) przez 1 godzinę w temperaturze 30°C i otrzymany szlam kwaśny przerabia, jak w przykładzie I. Wydatek wynosi 50 kg gotowego związku wonnego na 100 kg powyżej użytego kwasu siarkowego.

Przykład III. Węglowodory, pochodzące z destylacji mazi węgla brunatnego, wrzące od 30° ÷ 300°C, a zawierające 2% związanej siarki traktuje się 10%-ami dymiącego kwasu siarkowego (zawierającego 10% SO₃) przez ½ godziny w temperaturze 15°C. Otrzymany kwaśny szlam przerabia się, jak w przykładzie I. Na 100 kg użytego kwasu otrzymuje się 80 kg gotowego związku wonnego.

Przykład IV. Węglowodory, pochodzą-

ce z destylacji łupków bitumicznych, wrzące od 30° do 250°C, zawierające 3% siarkowych związków, traktuje się 15%-ami kwasu siarkowego (92%-ego) w dwóch porcjach po 5 i 10% każdy raz przez ½ godziny w temperaturze 40°C. Obydwa kwaśne szlamy łączy się razem i przerabia dalej, jak w przykładzie I. Na 100 kg użytego kwasu otrzymuje się 40 kg gotowego związku wonnego.

Przykład V. Kwas odpadkowy, pochodzący z rafinacji kwasem siarkowym benzyny, otrzymanej przez destylację ropy naftowej, przerabia się dalej, jak w przykładzie I. Ze 100 kg kwasu odpadkowego otrzymuje się 30 kg gotowego związku wonnego.

Przykład VI. Kwas odpadkowy, pochodzący z rafinacji kwasem siarkowym węglowodorów rozkładowych, pochodzących z dowolnego systemu krakingowego, przerabia się, jak w przykładzie I. Ze 100 kg takiego kwasu odpadkowego otrzymuje się 45 kg gotowego związku wonnego.

Przykład VII. Kwas odpadkowy, pochodzący z rafinacji kwasem siarkowym benzyny, otrzymanej z destylacji łupków bitumicznych, przerabia się, jak w przykładzie I. Ze 100 kg takiego kwasu odpadkowego otrzymuje się 35 kg gotowego związku wonnego.

Przykład VIII. Kwas odpadkowy, pochodzący z rafinacji kwasem siarkowym węglowodorów pochodzących z destylacji łupków bitumicznych, przerabia się, jak w przykładzie I. Ze 100 kg tego kwasu odpadkowego otrzymuje się 30 kg gotowego związku wonnego.

Przykład IX. Węglowodory dowolnego pochodzenia traktuje się 5%-ami bezwodnego chlorku glinowego w temperaturze 20°C przez ½ godziny. Otrzymany kwaśny szlam rozcieńcza się wodą aż do wydzielienia bogatego w związaną siarkę produktu polimeryzacji i po zneutralizowaniu przerabia, jak w przykładzie I. Na 100 kg użytego

do reakcji chlorku glinowego otrzymuje się 60 kg gotowego związku wonnego.

Przykład X. Szlam, pochodzący z rafinacji bezwodnym chlorem glinowym węglowodorów dowolnego pochodzenia, traktuje się dalej, jak w przykładzie IX i I. Ze 100 kg takiego szlamu otrzymuje się 50 kg gotowego związku wonnego.

Przykład XI. Węglowodory dowolnego pochodzenia, zawierające 1% związanej siarki, przepuszcza się w fazie gazowej przez bezwodny chlorek cynku. Zużyty chlorek cynku traktuje się wodą, aż do wydzielenia oleistego produktu polimeryzacji, który po zobojętnieniu przerabia się dalej, jak w przykładzie I. Ze 100 kg użytego do reakcji chlorku cynku otrzymuje się 25 kg gotowego związku wonnego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania środków nawaniających gazy użytkowe z węglowodorów i znanych środków rafinacyjnych, jak kwasu siarkowego, chlorku glinu, chlorku cynku, płynnego SO_2 , podchlorynu sodowego, amonjakalnego roztworu tlenku miedzi i t. d., znamieny tem, że kwaśny szlam porafinacyjny przemawia się wodą i alka-

lami, poczem zobojętniony produkt destyluje, zbierając frakcję, przechodzącą do temperatury 220°C .

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że środek rafinacyjny stosuje się w ilości $1 \div 25\%$ w jednej lub kilku porcjach, w temperaturze $0^\circ \div 50^\circ\text{C}$.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że zobojętniony produkt destyluje się pod ciśnieniem, dochodzącym do 10 atmosfer.

4. Sposób według zastrz. 1 $\div$ 3, znamieny tem, że produkt destyluje się najpierw pod zwyczajnem, następnie pod zwiększonym ciśnieniem.

5. Sposób według zastrz. 1 $\div$ 4, znamieny tem, że oddestylowaną frakcję neutralizuje się.

6. Sposób według zastrz. 1 $\div$ 5, znamieny tem, że do oddestylowanej frakcji po zobojętnieniu dodaje się lekkich węglowodorów celem rozcieńczenia.

Wacław Junosza-Piotrowski

Józef Winkler

Galiczyjskie Towarzystwo
Naftowe „Galicja” Sp. Akc.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.