

14 marca 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C10g h3/04

Nr 5106.

Kl. 23 b 2

François Lavirotte
(Lyon, Francja).

Sposób otrzymywania wazeliny, jej pochodnych i t. p. produktów.

Zgłoszono 30 września 1925 r.

Udzielono 4 czerwca 1926 r.

Pierwszeństwo: 4 października 1924 r. (Francja).

Wynalazek niniejszy dotyczy udosko-
naień w dziedzinie otrzymywania oczyszcz-
onych produktów węglowodorowych, a w
szczególności wazeliny, oleju wazelinowego
i tym podobnych produktów.

Stosownie do wynalazku, materiał wę-
glowodorowy, z którego można otrzymać za-
dane produkty, obrabia się w wysokiej tem-
peraturze stężonym kwasem siarkowym.
Najlepiej jest użyć kwas siarkowy, zawiera-
jący wolny bezwodnik siarkowy, jak np. wi-
tnjol lub kwas dymiący. Można jednak u-
żyć również kwasu mniej stężonego, zwięk-
szając czas trwania reakcji lub temperatu-
rę, w której się ona odbywa, albo też zwięk-
szając jedno i drugie.

Jako materiału węglowodorowego moż-
na użyć wazelinę surową, tłuszcz wazelinowy

wy, niektóre smary w rodzaju tak zwanych
czarnych olejów, ciemnego oleju maszyno-
wego i tym podobnych produktów lub mie-
szaninę takich materiałów. Można nawet w
procesie niniejszym użyć z powodzeniem
różne pozostałości z destylacji ropy nafto-
wej i to nawet niskiego gatunku. Reakcje
przeprowadza się najlepiej w obecności sto-
sunikowo nieczynnego materiału węglowo-
dorowego, który w warunkach tej reakcji
jest ciekły. Tym nieczynnym rozpuszczalni-
kiem może być produkt otrzymany zapomo-
cą niniejszego sposobu, chociaż można rów-
nież do tego użyć inne węglowodory, nie
poddające się łatwo działaniu stężonego
kwasu siarkowego.

W przykładzie poniżej wskazany jest
sposób postępowania w wypadku użycia

rozpuszczalnika stosunkowo nieczynnego. Dwie równe części wagowe czarnego oleju i stosunkowo nieczynnego materiału węglowodorowego, a najlepiej niefiltrowanej wazeliny, otrzymane w procesie poprzednim, miesza się z sobą w temperaturze powyżej punktu topnienia się wazeliny i traktuje 20 % witrjolejem, w ilości stanowiącej około 1,5 części wagowych. Witrjolej dodaje się powoli, mieszając ciągle tak, aby zapobiec nagłemu wzrostowi temperatury. Wogóle mówiąc należy baczyć na to, aby temperatura którejkolwiek bądź części masy reagującej nie podniosła się powyżej 170° C. Ogrzewanie przeprowadza się tak, aby temperatura utrzymana była na wysokości 120° do 160° C. Mieszanie powinno trwać przynajmniej do chwili, gdy zaczną się tworzyć ciała zwęglone lub podobne do koksu, ale jeżeli chodzi o przeszkodzenie tworzeniu się spoistej masy zwęglonej to mieszać można dłużej.

Wazelina otrzymana zapomocą poprzedniego procesu, z której usunięto już zasadniczo wszystkie składniki o reakcji kwaśnej, pozostaje w postaci płynu, po którym może pływać masa podobna do koksu. W ten sposób właśnie można z łatwością uniknąć przegrzania warstwy dolnej reagującej masy. Jeżeli ogrzewanie odbywa się bezpośrednio i w nieobecności nieczynnego rozpuszczalnika olejowego, to naczynie służące do przeprowadzania procesu może zapełnić się węglem, co spowodować może nadmierne ogrzewanie, połączone ze zniszczeniem pewnej części wartościowego produktu. W celu uniknięcia tej ewentualności należy ogrzewać naczynie reakcyjne za pośrednictwem kąpieli olejowej, płaszcza parowego lub temu podobnego urządzenia. Użycie nieczynnego rozpuszczalnika jest ponadto korzystne z tego względu, iż umożliwia dobre zekłknięcie się kwasu z olejem.

Ogrzewanie może trwać rozmaity przeciąg czasu. Wystarcza zazwyczaj 24 godz przy użyciu 20 % -owego witrjoleju w temperaturze wymienionej i w obecności oleju

nieczynnego. W czasie reakcji wywiązuje się dwutlenek siarki, jeżeli więc gaz ten przestaje wydzielać się w ilości wyraźnej, to wówczas należy reakcję uważać za skończoną.

Otrzymany produkt, będący w stanie ciekłym, odciąga się nabok. Składa się on z białej wazeliny, zawierającej cząstkę zwęglone i zazwyczaj z małej ilości pozostałego kwasu. Ciekły produkt oczyszcza się następnie przez zubojetnienie i przefiltrowanie. Dobry sposób zubojetnienia polega na mieszaniu wazeliny z gliną filtrową w ilości 10 %, licząc na wagę wazeliny i z czynnikiem zubojetniającym, jak np. węglanem wapniowym w ilości 1,5 %, licząc również na wagę wazeliny. W niektórych wypadkach mieszanie to musi trwać od 3 do 4 godz i w temperaturze około 120° C, aby mogło nastąpić całkowite zubojetnienie. W innych znowu wypadkach zubojetnienie wykonać można szybciej. Wazelinę najlepiej jest filtrować przez glinę i to wówczas, gdy produkt ten posiada jeszcze ciepło, otrzymane w czasie reakcji. Filtr trzeba odpowiednio ogrzewać zapomocą np. płaszcza parowego lub temu podobnego urządzenia, aby ułatwić przepływ wazeliny.

Otrzymana jednocześnie masa zwęglona zawiera jeszcze znaczną ilość wazeliny, którą można odzyskać w sposób następujący: jeżeli masa pozostała w naczyniu reakcyjnym jest spoista, to rozdrabnia się ją i przenosi do przyrządu ekstrakcyjnego, gdzie obrabia się ją odpowiednim rozpuszczalnikiem, np. benzołem, czterochloroetylenem, lub tym podobnym produktem, który rozpuszcza wazelinę, zatrzymaną w masie stałych lub półstałych ciał zwęglonych. Otrzymany roztwór odciąga się następnie i destyluje w celu usunięcia rozpuszczalnika. Wazelinę, wolną już od rozpuszczalnika, można w razie potrzeby zubojetnić i przefiltrować. Można także użyć innych sposobów do oddzielania wazeliny, jak np. chłodzenia i osadzania.

W wypadku stosowania nieczynnego rozpuszczalnika olejowego najlepiej jest postępować w sposób następujący: w pierwszej części operacji wazelinę surową lub inny odpowiedni węglowodór ogrzewa się nieco powyżej jego punktu topliwości i w naczyniu, zaopatrzonym w mieszadła. Gdy już wazelina roztopiła się, wówczas wpuszcza się w ruch mieszadła i wprowadza stopniowo do naczynia kwas siarkowy, zawierający około 20% bezwodnika siarkowego i to z taką szybkością, ażeby temperatura mieszaniny utrzymana była poniżej 100° C, a najlepiej około 70° C. Waga kwasu powinna być 1,5 razy większa od wagi surowej wazeliny. Najlepiej jest dodawać kwas powoli w przeciągu np. 24 godz i utrzymywać temperaturę mieszaniny w przeciągu tego okresu czasu na wysokości około 60° do 70° C. Otrzymany produkt jest jednorodną mieszaniną płynną, zawierającą czerwono-brunatne związki sulfonowe. Jeżeli reakcje przeprowadzono w sposób należyty, to w mieszaninie tej nie będzie zasadniczo wolnego węgla.

W drugiej części operacji otrzymana mieszanina ogrzewa się do temperatury 160°—170° C w celu zwęglenia związków sulfonowych. Tworzy się wówczas na dnie naczynia reakcyjnego mniej lub więcej spoista warstwa masy zwęglonej, ponad którą znajduje się warstwa ciekłego produktu. Trwa to około 48 godzin. Po zakończeniu tej reakcji pozwala się mieszaninie ochłodzić do mniej więcej 100° C, poczem odciąga się z niej ciekły produkt, zawierający jeszcze zazwyczaj związki sulfonowe, które uniknęły zwęglenia. Zwęglanie możnaby wykonać zapomocą jednej operacji, ale wymagałoby to wysokiej temperatury (około 2000° C), co jest niepożądane ze względu na trudności w regulowaniu reakcji i niebezpieczeństwo zapalenia się mieszaniny. Węgiel usuwa się tak samo, jak poprzednio.

Pozostałe jeszcze związki sulfonowe można usunąć zapomocą powtórnej reakcji

kwasowej. Wazelinę nieczystą wraz z wazeliną odciagniętą z masy zwęglonej (najlepiej zapomocą sposobu, opisanego powyżej) stapia się w razie potrzeby i miesza z witrjolejem 20% w ilości stanowiącej 30 do 40 części wag. witrjoleju na 100 części wazeliny. Dodawanie kwasu można miarkować tak samo, jak to było podane w pierwszej części operacji. Po wprowadzeniu całej ilości kwasu, przerywa się mieszanie, a temperaturę podnosi się nie wyżej jednak 150° do 160° C. Związki sulfonowe zwęglają się w tych warunkach, wskutek czego barwa wazeliny staje się jasno-żółta. Operacja ta wymaga około 36 godz czasu, a ilość węgla, wytworzona w ciągu takowej jest zazwyczaj niewielka. Z węgla tego można odciągnąć zawartą w nim wazelinę w sposób, opisany już poprzednio.

Obrabianą wazelinę ochładza się, poczem odciąga się ją i filtruje w celu usunięcia cząstek zwęglonych.

Zamiast poddawać wazelinę częściowo oczyszczoną powtórnemu traktowaniu kwasem, można ją potraktować w celu usunięcia związków sulfonowych i innych zanieczyszczeń rozpuszczalnikiem, rozpuszczającym jedynie samą wazelinę. Rozpuszczalnikiem tym może być lekka benzyna, posiadająca końcowy punkt wrzenia poniżej 90° C, chociaż można również użyć do tego celu alkoholu i innych rozpuszczalników.

Proces niniejszy korzystnie jest przeprowadzać, wprowadzając kwas powoli, a przedłużając natomiast czas trwania reakcji, ale można również przyspieszyć go znacznie bez dużej straty w wydajności.

Otrzymany ciekły produkt można po powtórnej traktowaniu kwasem lub po wygrzewaniu przefiltrować przez glinę ogrzaną i miarko rozdrobnioną. Filtr powinien być do $\frac{2}{3}$ swej objętości napełniony gliną, której temperaturę podtrzymuje się zapomocą pary, krążącej w płaszczu otaczającym filtr lub zapomocą innego sposobu. Wazelinę wprowadza się do filtru i

przefiltrowuje ją w dowolnych warunkach. Wazelina przefiltrowana w powyższy sposób jest zupełnie biała dotąd, dopóki nie przejdzie przez filtr w ilości wagowej równej wadze gliny, zawartej w tym filtrze, poczem otrzymuje zielonkawe zabarwienie, które stopniowo ciemnieje w miarę zużycia się gliny. Gdy wreszcie filtr przestaje spełniać swe zadanie, wówczas pozwala się temu filtrowi, zawierającemu wazelinę w ilości około jednej trzeciej wagi gliny, ochłodzić się do mniej więcej 50°C , poczem odciąga się wazelinę zapomocą rozpuszczalnika, jak np. benzyny. Wazelinę tę odzyskuje się potem z tego rozpuszczalnika przez oddestylowanie i skroplenie tego ostatniego oddzielnie. Glinę użytą można odnowić do ponownego użytku w sposób dobrze znany. Dwutlenek siarki, wywiązany w czasie obróbki kwasem można usunąć przez odpowiednią reakcję i w tym celu wprowadzić do roztworu alkalia w celu wytworzenia dwusiarczanu. Można również odzyskać dwutlenek siarki i w inny sposób. Dobrze jest użyć do pochłaniania dwutlenku siarki 28%-owego roztworu węglanu sodowego. Materiał zwęglony, z którego odciągnięto już wazelinę, ogrzewa się w piecu obrotowym do mniej więcej 400°C przez taki przeciąg czasu, aby w tej temperaturze ulotniły się z tego materiału wszystkie ciała lotne. W czasie tego ogrzewania wydziela się również dwutlenek siarki, który można odzyskać w sposób wskazany poprzednio. Materiał zwęglony usuwa się potem z pieca i miele go w młynku kulowym lub temu podobnym aż do chwili otrzymania zmiętego proszku. Proszek ten rozgrzewa się następnie w odpowiednim piecu do czerwonego żaru, mieszając go jednocześnie powoli, w zetknięciu z powietrzem. Następuje częściowe spalanie proszku tak, iż zazwyczaj około połowy węgla spala się przy wytwarzaniu materiału o potrzebnej aktywności. Spalanie można regulować zapomocą

zmieniania, przez mieszanie, powierzchni wystawionej na działanie powietrza. W powyższy sposób można uczynić węgiel bardzo ponowatym i absorbcyjnym. Aktywację węgla należy uważać za ukończoną, gdy próbka takowego skłócona silnie z wodą nasiąka nią całkowicie.

W wyniku procesu, wykonanego według wynalazku niniejszego otrzymuje się wazelinę o wielkiej czystości. Wazeliny te odznaczają się brakiem zabarwienia, smaku i zapachu. Wystawione na działanie powietrza lub światła nawet przez czas dłuższy nie ulegają uszkodzeniu, a w normalnych warunkach ani kwasy, ani alkalia nie reagują na te wazeliny. Wazeliny niniejsze różnią się dodatnio tem od wazelin, będących w handlu dotychczas, iż nie tracą swego zabarwienia przy potraktowaniu kwasem siarkowym o stężeniu 95 do 98% w temperaturze 100°C lub nawet wyższej.

Osobliwą cechą wynalazku jest to, iż umożliwia otrzymywanie z materiałów niskiego gatunku śnieżno-białej wazeliny, która nie psuje się w czasie przechowywania.

W procesie powyższym można wprowadzić rozmaite zmiany, nie wykraczając poza granicę załączonych zastrzeżeń.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania czystej wazeliny, jej pochodnych i tym podobnych produktów, znamieny tem, iż surowy materiał węglowodorowy traktuje się stężonym kwasem siarkowym w wysokiej temperaturze dotąd, dopóki wszystkie niepożądane składniki nie przemienią się w stałe i nierozpuszczalne ciała zwęglone, poczem oddziela się ciekły produkt, zawierający zasadniczo czyste i stałe węglowodory.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że ciekły produkt zobojętnia się w celu usunięcia pozostałego kwasu, a następnie filtruje w celu usunięcia zawieszonych w nim cząstek.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że oczyszczony materiał węglowodorowy, zawarty w rzeczonych ciałach zwęglonych rozpuszcza się, a następnie oddziela ten oczyszczony materiał węglowodorowy od rozpuszczalnika.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamien-ny tem, iż materiał w rodzaju wazeliny surowej traktuje się stężonym kwasem siarkowym w wysokiej temperaturze, aż do chwili wytworzenia się masy zwęglonej lub podobnej do koksu, poczem oddziela się ciecz od tej masy, odciąga oczyszczone materiały węglowodorowe zawarte w tej masie i wreszcie oddziela rzeczony materiał od czynnika, służącego do odciągania tego materiału.

5. Sposób według zastrz. 4, znamien-ny tem, że materiał w rodzaju wazeliny surowej miesza się stopniowo ze stosunkowo nieczynnym materiałem węglowodorowym.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamien-ny tem, że materiał w rodzaju wazeliny surowej traktuje się stężonym kwasem siarkowym w wysokiej temperaturze lecz poniżej 100°C przez dłuższy okres czasu, wskutek czego ciała reagujące na kwas, znajdujące się w wazelinie surowej przemieniają się w związki sulfonowe, poczem ogrzewa się mieszaninę do temperatury nie przewyższającej 200°C i utrzymuje się tę temperaturę, aż do chwili zwęglenia większości związków sulfonowych, i oddziela ciecz od ciał zwęglonych.

7. Sposób według zastrz. 4—6, znamien-ny tem, że materiał w rodzaju wazeliny surowej traktuje się w temperaturze około 70°C w trijolejem, wskutek czego ciała reagujące na kwas, zawarte w wazelinie surowej przemieniają się w związki sulfonowe, poczem podnosi się temperaturę mieszaniny do $160^{\circ}\text{—}170^{\circ}\text{C}$ i utrzymuje tę temperaturę przez czas dłuższy, aż do chwili zwęglenia większej części ciał sulfonowych,

a następnie oddziela się ciecz od ciał zwęglonych i obrabia się tę ciecz tak, aby z niej usunąć związki sulfonowe, które nie uległy zwęgleniu.

8. Sposób według zastrz. 7, znamien-ny tem, że pozostałe związki sulfonowe zwęglą się przez traktowanie ich przez czas dłuższy stężonym kwasem siarkowym w wysokiej temperaturze, poczem oczyszczona ciecz filtruje się w celu usunięcia wytworzonych ciał zwęglonych.

9. Sposób otrzymywania czystej i stale białej wazeliny według zastrz. 4—8, znamien-ny tem, iż wazelinę surową traktuje się stężonym kwasem siarkowym w temperaturze około 70°C w ciągu mniej więcej 24 godz, wskutek czego niepożądane składniki tej wazeliny surowej przemieniają się w związki sulfonowe, poczem podnosi się temperaturę do około $160^{\circ}\text{—}170^{\circ}\text{C}$ i utrzymuje się ją w ciągu mniej więcej 48 godz w celu zwęglenia rzeczonych związków sulfonowych, a następnie oddziela się ciekły produkt i poddaje go powtórnemu traktowaniu kwasem, który zwęglą pozostałe związki sulfonowe, a potem usuwa się z cieczy wytworzone ciała zwęglone i przefiltrowuje tę ciecz przez rozdrobnioną miatkę glinę.

10. Sposób według zastrz. 4—9, znamien-ny tem, iż otrzymuje się wazelinę i tym podobne produkty nie zmieniające swej barwy wskutek potraktowania kwasem siarkowym o stężeniu około 95—98% w temperaturze do 100°C .

11. Sposób według zastrz. 4—10, znamien-ny tem, że otrzymuje się wazelinę nie mającą zabarwienia, smaku i zapachu i nie psującą się wskutek wystawienia na działanie powietrza i światła.

François Lavirotte.

Zastępca: B. Zdanowicz,

adwokat.