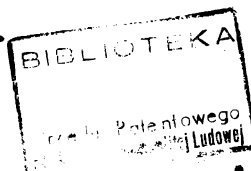
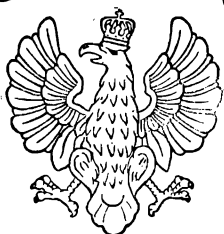


6 kwietnia 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



C10 g, 17/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY.

No 1198.

Kl. 23b₁.

Allgemeine Gesellschaft für chemische Industrie m. b. H.,
Berlin (Niemcy).

Sposób oczyszczania węglowodorów przy pomocy kwasu siarkawego.

Zgłoszono: 4 maja 1922 r.

Udzielono: 10 grudnia 1924 r.

Pierwszeństwo: 21 lutego 1922 r. (Niemcy).

Przy czyszczeniu wysokowrzących frakcyj oleju mineralnego znaną metodą kwasu siarkawego można zupełnie usunąć zawarte w ciężkich olejach mineralnych zesmalające się związki jedynie powtórne wyciąganiem świeżym kwasem siarkawym. Wielokrotne wyciąganie świeżym, ciekłym kwasem siarkawym powoduje straty w cennych składnikach materiału wyjściowego wskutek wyciągania także części związków ubogich w węgiel, a także jest kosztowne przez potrzebę stosowania nowych ilości płynnego kwasu siarkawego.

Okazało się obecnie, że można osiągnąć wyśmienite i do tego ekonomiczne oczyszczenie jeżeli się olej mineralny podda powtórnej ekstrakcji kwasem siarkawym płynnym, ale jeżeli do pierwszej ekstrakcji użyje się nie świeżego kwasu,

lecz ciekłego kwasu siarkawego, użytego już do poprzednich zabiegów w tym samym celu, a świeży kwas siarkawy użyje się tylko do ostatecznego oczyszczenia. Do pierwszych więc wyciągań stosuje się płynny kwas siarkawy, nasycony już cieścieciowo ciałami, łatwo rozpuszczalnymi w kwasie siarkawym (związki bogate w węgiel) i usunięcie których stanowi cel postępowania, oprócz tych jednak ciał wyciąga się w małej mierze takie, które są trudniej rozpuszczalne w ciekłym kwasie siarkawym (związki ubogie w węgiel) i których usunięcie jest niekorzystnym dla ekonomicznej strony sposobu.

W praktyce przedstawia się sposób tak, że wziętą do czyszczenia ilość wysokowrzącego oleju mineralnego traktuje się przy pierwszym wyciąganiu ciekłym

kwasem siarkawym, pochodzącym z poprzednich zabiegów, który już był np. trzy razy użyty, poczem drugie i trzecie wyciąganie następuje z kwasem siarkawym, który już był poprzednio dwa razy względnie raz użyty w tym samym celu, aż wkońcu traktowania używa się świeży kwas siarkawy, który przy następnym zabiegu używa się do trzeciego wyciągania. Tym sposobem następuje gruntowny rozkład na część rozpuszczalną w ciekłym kwasie siarkawym (ekstrakt) i na część nierozpuszczalną (rafinat). Ma się zatem do czynienia ze sposobem na podstawie zasady przeciwprądowej, przy czem się osiąga, że ilość rozpuszczonych już w kwasie siarkawym węglowodorów trudno rozpuszczalnych już nie zwiększa się, podczas gdy rozpuszczalne węglowodory są gruntownie usuwane z oleju mineralnego. Pomijając już to, że osiąga się przez to wyczerpujące oczyszczenie oleju mineralnego, wyparowywuje się w stosunku do użytej ilości oleju mineralnego tylko nieznaczna ilość kwasu siarkawego.

Dla przeprowadzenia niniejszego sposobu można posilkować się znanym już urządzeniem dopełnionem tylko dodatkowym zbiornikiem dla rozmaitych ilości kwasu siarkawego i połączonym z odpowiedniami doprowadzającymi i odprowadzającymi przewodami rurowymi z mieszałem.

Rysunek uwidacznia schematyczny szkic urządzenia dla przeprowadzenia tej metody.

a oznacza naczynie do wyciągania,

c — naczynie do odparowywania ekstraktu,

f — naczynie do odparowywania rafinatu,

d i *e* — naczynia do przechowywania oddzielnych ekstraktów, i liczbę tych naczyń w razie potrzeby można zwiększyć,

g — kondensator, do którego się do-

prowadza gazy kwasu siarkawego wychodzące z *c* i *f* i w którym się zgęszczają,

h — zbiornik dla zgęszczonego w *g* kwasu siarkawego,

i — pompę podającą ekstrakty 2-gi i 3-ci z naczyń przechowujących do naczynia ekstrakcyjnego.

Wszystkie części nieważne i same przez się zrozumiałe są opuszczone na rysunku, który ma jedynie na celu pokazać schematycznie ukształtowanie urządzenia nadającego się do wykonania przytoczonego tu sposobu.

Nowy sposób umożliwia np. przez czterokrotne traktowanie kwasem siarkawym otrzymanie z oleju smarowego o bardzo wysokiej zawartości żywicowatych ciał przetworu, wolnego od ciał żywicowatych i odpowiadającego, odnośnie do liczby smołowej, też wysokim wymaganiom stawianym olejom transformatorowym.

Sposób nadaje się dalej do czyszczenia takich destylatów i olej, które obok składników rozpuszczalnych w ciekłym kwasie siarkawym zawierają części stałe w nim nierozpuszczalne. Takimi ciałami są np. olej ze smoły węgla brunatnego i zwłaszcza przetwór, otrzymywany gazowaniem węgla brunatnego przy niższej temperaturze. Ale też inne przetwory odpowiadające podanym warunkom, mogą służyć jako materiał wyjściowy przy tym sposobie. Smoła z węgla brunatnego obfituje w parafinę, która się nierozpuszcza w kwasie siarkawym, podczas gdy wszystkie inne składniki rozpuszczają się w nim. Wskutek niskiego punktu topnienia parafiny jest tu możliwy gładki sposób roboty przedstawiony poniżej.

W oznaczonym jako naczynie do ekstrakcji kotle mieszałym *a* miesza się smołę, przeznaczoną do oczyszczenia względnie jej destylat z wielokrotną objętością ciekłego kwasu siarkawego i ochł-

dza do -10° . Po pewnym czasie po ustaniu się opada płyn klarowny nadół, podczas gdy wydzielona w drobnych kryształach w stałej postaci parafina (miękkie parafiny są przy 10° stałe) wypływa do góry. Przepuszcza się teraz klarowny ekstrakt przez filtr pod ciśnieniem *b*, który zatrzymuje pojedyncze płatki kryształów do tak zwanego naczynia odparowującego ekstrakt *c* przyczem można obserwować przez umieszczone w dolnej części *a* szkło obserwacyjne spływanie i warstwę oddzielającą. Wpuszcza się potem nową porcję kwasu siarkawego do *a* miesza się krótki czas i spuszcza się dolną warstwę tak zwanego ekstraktu II do naczynia przechowującego *d*. Nie potrzeba przytem czekać na zupełne osadzenie się, temperatura też jest obojętna, ponieważ ten ekstrakt II stosuje się przy następnym zabiegu jako ekstrakt I i przytem ochładza się znowu do -10° , więc jest bez znaczenia czy zabiera on ze sobą parafinę wydzieloną wskutek niezupełnego osadzenia się, czy też parafina rozpuściła się wskutek wysokiej temperatury. Następnie po raz trzeci wpuszcza się kwas siarkawy do naczynia *a*, ale teraz ogrzewa się zawartość jego do 40° . Parafina topi się przytem na klarowną warstwę i można ją gładko oddzielić od ekstraktu III. Ostatni wpuszcza się do naczynia przechowującego *e*, podczas gdy parafina spływa do tak zwanego naczynia odparowującego pozostałość *f*. Ekstrakt III służy przy następnym zabiegu jako ekstrakt II. Kwas siarkawy usuwa się teraz z obydwóch naczyń *c* i *f* pierwotnie przez ogrzanie, następnie przez zmniejszone ciśnienie, poczem się usuwa gotowe przetwory: z jednej strony wolny od parafiny ekstrakt, z drugiej strony parafinę.

Zdawałoby się racjonalnem, aby zamiast ogrzewania zawartości naczynia *a* do 40° dla stopienia parafiny dopiero

przy ostatniej ekstrakcji i oddzielenia zupełnego jej od ekstraktu III stosować tę temperaturę, a przynajmniej jeszcze drugie wyciąganie przy 40° . Nie da się jednak to zrobić, ponieważ kwas siarkawy zmieszany z rozpuszczalnikami w nim składnikami olejowemi rozpuszcza przy wyższych temperaturach parafinę w znacznych ilościach. Naodwrot, ekstrakt III, zawierający mało składników olejowych więc składający się prawie wyłącznie z kwasu siarkawego, rozpuszcza przy 40° C mało parafiny.

Przy szybkiej kolejności przeprowadzania zabiegów mogą nastąpić straty na czasie, ponieważ naczynie do wyciągania ogrzewa się do 40° C dla ekstraktu III, a dla ekstraktu I następującej operacji znowu ochładza się do -10° . Aby uniknąć tego można wstawić jeszcze drugie naczynie do ekstrakcji, do którego wpływa zawartość *a* względnie się wtłacza przy pomocy pompy gazowej zawartość *a*; i w tym drugim naczyniu podobnem do *a* poddaje się traktowaniu SO_2 przy 40° C, tak że *a* nie potrzebuje być wogóle ogrzewane. To drugie naczynie *a*₁ (fig. 2) musi się naturalnie łączyć odpowiedniami przewodami z całym urządzeniem.

Sposób ten może mieć również zastosowanie do otrzymywania czystego antracenu z surowego handlowego antracenu.

I tu również stosuje się zasadę przeciwwądową przy pomocy której można prostym sposobem otrzymać z surowego handlowego antracenu o zawartości około 40% antracenu, czysty antracen o zawartości antracenu 92 — 94% bez wielkich strat na antracenie. Otrzymywanie gotowego, wyciągniętego ostatecznego przetworu odbywa się nieco inaczej niż otrzymanie parafiny, ponieważ antracen z powodu swego wysokiego punktu topnienia nie może być stopiony w aparacie jak parafina. Usuwa się w tym

wypadku antracen z mieszała przez splókiwanie go po dodaniu nieco świeżego kwasu siarkawego, mieszając, do naczynia, służącego do wyparowywania i zupełnego odpędzenia kwasu siarkawego. W zupełnie podobny sposób można przeprowadzić rozdzielanie surowego wosku ziemnego na czysty wosk ziemny i żywicę ziemną. Żywica ziemna rozpuszcza się w kwasie siarkawym, wosk ziemny jest w nim prawie nierozpuszczalny. Przez traktowanie sproszkowanej surowej żywicy ziemnej opisanym poprzednio wielokrotnie sposobem, dokonywa się rozdzielenie gładko, usuwanie gotowego, wyciągniętego wosku ziemnego z mieszała odbywa się jak podano przy antracenie.

Z przytoczonych przykładów widoczne jest różnorodne zastosowanie niniejszego sposobu i urządzenia. Wszystkie stałe ciała lżejsze od ciekłego kwasu siarkawego można traktować podobnie jak surowy antracen i wosk ziemny; oleje, zawierające: stałe składniki, nierozpuszczalne w kwasie siarkawym, i ciekłe składniki rozpuszczalne, obrabia się, jak to opisano przy oleju z węgla brunatnego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zupełnego rozdzielania łatwo rozpuszczalnych w ciekłym kwasie siarkawym węglowodorów od trudno, względnie nierozpuszczalnych w kwasie siarkawym ciekłym węglowodorów i podobnych innych związków tem znamieny, że ekstrahuje się łatwo rozpuszczalne węglowodory kilkakrotnem wyciąganiem na podstawie zasady przeciwprądowej.

2. Sposób według zastrz. 1 tem znamieny, że np. ekstrahuje się cztero-

krotnie i przytem do pierwszego wyciągania używa się ciekłego kwasu siarkawego, który w poprzednim zabiegu już był trzy razy stosowany w tym samym celu, poczem drugiego i trzeciego wyciągania dokonywa się ciekłym kwasem siarkawym, który poprzednio służył dla drugiego i pierwszego wyciągania, poczem wkońcu dokonywa się wyciągania świeżym, ciekłym kwasem siarkawym stosowanym w następnym zabiegu przy trzeciem wyciąganiu.

3. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1 albo 2 do wysokowrzących frakcyj oleju mineralnego dla otrzymania oleju smarowego zupełnie pozbawionego żywicowatych związków.

4. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1 albo 2 do czyszczenia takich destylatów węgla i olejów, które zawierają, obok składników rozpuszczalnych w ciekłym kwasie siarkawym, składniki stałe nierozpuszczalne w nim jak np. parafinę.

5. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1 albo 2 dla wydzielania antracenu o zawartości około 30—35% antracenu czystego z surowego antracenu.

6. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1 albo 2 do rozkładu, otrzymanego wyciąganiem ciekłymi rozpuszczalnikami z węgla brunatnego, wosku ziemnego na czysty wosk ziemny i żywicę.

7. Urządzenie do wykonania sposobu według zastrz. 1—2 tem znamienne, że znane urządzenie do wykonania postępowania z kwasem siarkawym tak się łączy z szeregiem naczyń do przechowywania kwasu siarkawego *e*, *d* i t. d., że ciekły kwas siarkawy, pochodzący z poprzednich zabiegów można z tych naczyń znowu doprowadzić do naczynia ekstrakcyjnego *a*.

**Allgemeine Gesellschaft für chemische
Industrie m. b. H.**

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

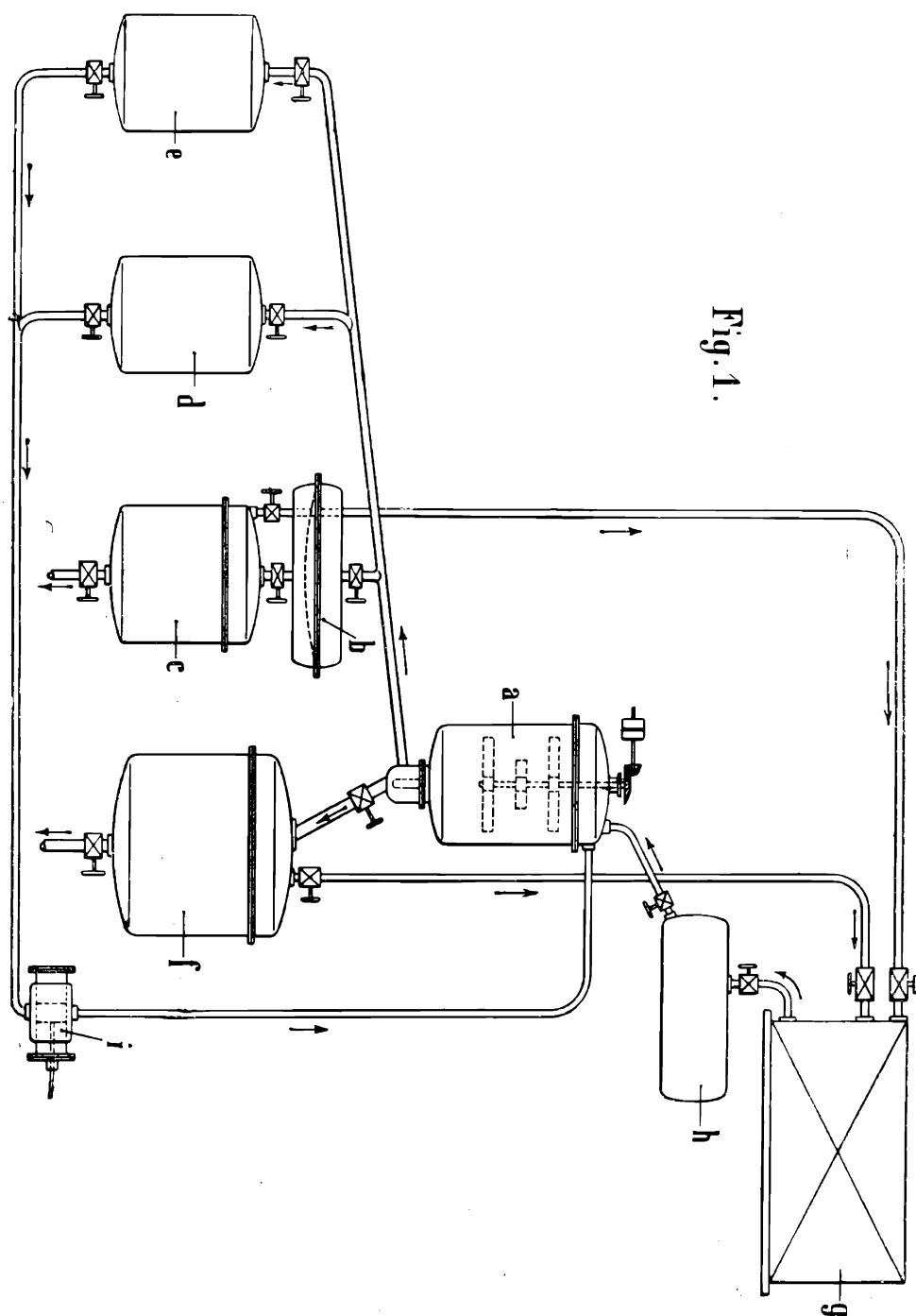


Fig. 1.

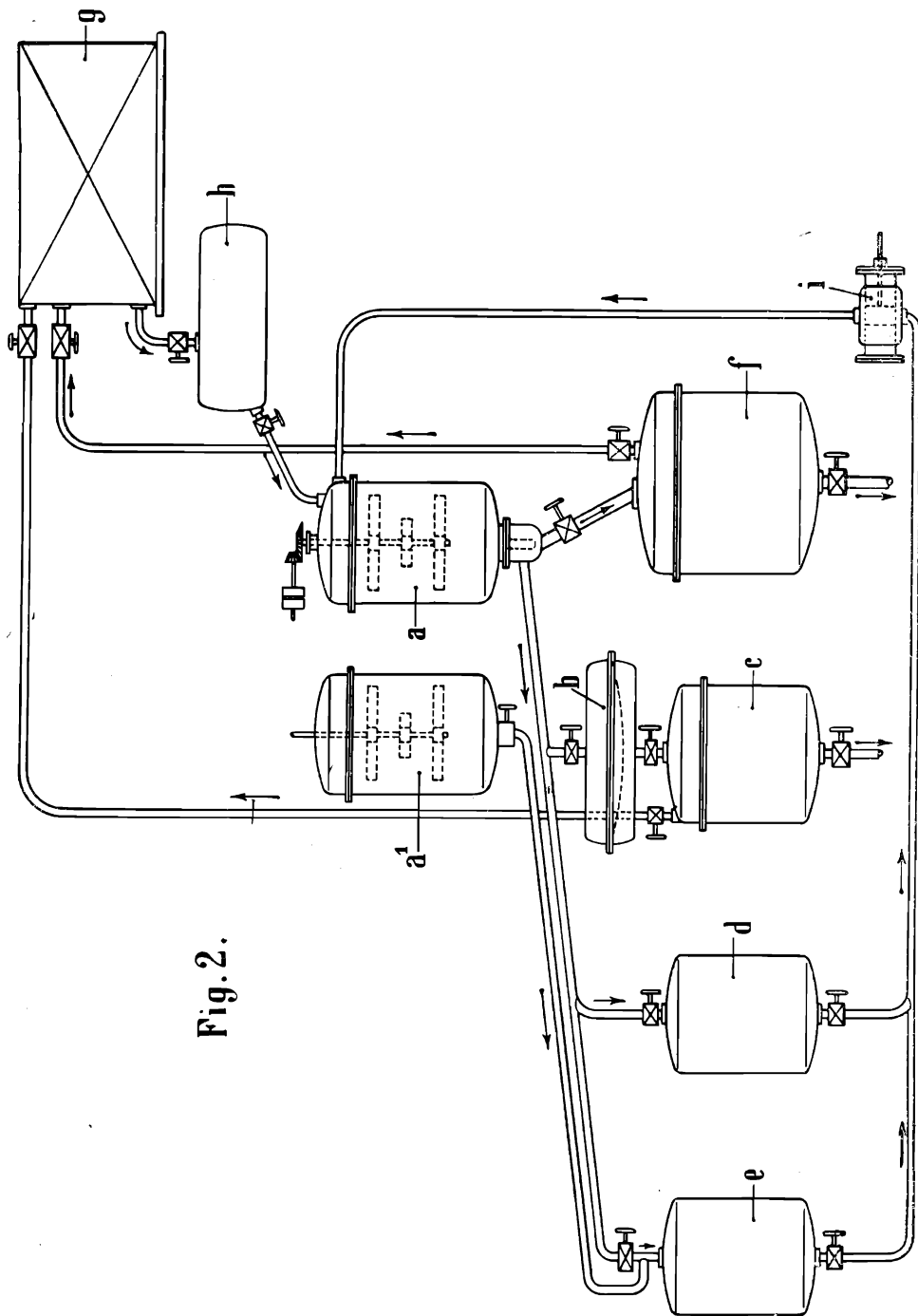


Fig. 2.