

Warszawa, 5 lutego 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Polskiej

C10g 31/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 25815.

Kl. 23 b, 1/01.

Karol Bauer

(Drohobycz, Polska),

Wacław Junosza Piotrowski

(Drohobycz, Polska),

Hugo Burstin

(Drohobycz, Polska),

Józef Winkler

(Drohobycz, Polska)

i Galicyjskie Towarzystwo Naftowe „Galicja” Sp. Akc.

(Drohobycz, Polska).

Sposób otrzymywania związków organicznych z kwaśnych odpadków porafinacyjnych.

Zgłoszono 23 marca 1936 r.

Udzielono 25 listopada 1937 r.

Problem ekonomicznego użytkowania kwasów odpadkowych, pochodzących z rafinacji węglowodorów kwasem siarkowym, wciąż jest bardzo aktualny, ponieważ dotychczas właściwie nie jest on rozwiązany w całej rozciągłości. Według ostatnich badań odnośnych przeciętny kwas odpadkowy zawiera następujące składniki:

1. Sulfokwasy, wytwarzające się przy procesie rafinacyjnym, t. j. połączenia kwasu siarkowego z węglowodorami,

2. wolny kwas siarkowy,

3. składniki obojętne (okludowany olej, składający się z węglowodorów nasyconych, oraz produkty częściowego utlenienia, polimeryzacji i kondensacji rafinowanego oleju, posiadające cechy żywici i asfaltów),

4. stałe części węgliste, nierozpuszczalne w żadnym rozpuszczalniku.

Znane są liczne sposoby przeróbki kwaśnych odpadków porafinacyjnych. Sposoby te można zasadniczo podzielić na dwie grupy.

Do pierwszej grupy należą sposoby, po-

legające na przeróbce kwasu odpadkowego bez uprzedniego zobojętniania zawartego w nim kwasu wolnego. Należą tu wszystkie metody regeneracji kwasu siarkowego z równoczesnym uzyskiwaniem składników żywicznych i asfaltowych, zawartych w odpadkach kwaśnych. Na przykład kwaśne odpadki porafinacyjne rozcieńcza się wodą i oddziela rozcieńczony kwas siarkowy. Znane są też sposoby traktowania kwaśnych odpadków porafinacyjnych rozpuszczalnikami, które ekstrahują związki organiczne, zawarte w odpadkach, z równoczesnym wydzielaniem wolnego kwasu siarkowego. Przy tym sposobie składniki żywiczne i asfaltowe względnie sulfokwasy przechodzą do rozpuszczalników.

Opisane sposoby nie są rentowne wobec niskich cen kwasu siarkowego i konieczności stosowania szeregu skomplikowanych i kosztownych zabiegów. Otrzymywane równocześnie składniki żywiczne i asfaltowe względnie sulfokwasy są produktami względnie mało wartościowymi i nie mogą pokryć kosztów przeróbki kwaśnych odpadków.

Do drugiej grupy należą sposoby zużytkowania kwaśnych odpadków porafinacyjnych, już zobojętnionych, najczęściej związkami zasadowymi potasowców lub wapniowców. Z tak zobojętnionych odpadków można przez ekstrakcję uzyskać zawarte w nich składniki żywiczne i asfaltowe albo można odpadki te przerobić na sole sulfokwasów. Metody te również nie opłacają się, ponieważ przy ekstrakcji zobojętnionych odpadków kwaśnych rozpuszczalnikami organicznymi uzyskuje się tylko część zawartych w nich związków organicznych. Tak otrzymane produkty poza tym nie znajdują obecnie korzystnego zastosowania.

Znane są też sposoby wytwarzania cennych produktów przez destylację zobojętnionych odpadków kwaśnych w próżni albo w obecności pary wodnej. Okazało się jednak, że trudności techniczne, związane z

destylacją próżniową masy suchej, są bardzo duże, posługując się zaś nawet najlepszym urządzeniem destylacyjnym, mimo zastosowania próżni najwyższego stopnia, nie można uniknąć niepożądanego rozkładu pewnej części wysoko wrzących związków organicznych, zawartych w zobojętnionych odpadkach.

Wobec tego próbowano tanim i prostym sposobem wydzielać z kwaśnych odpadków porafinacyjnych związki organiczne, dające się upłynnić.

Stwierdzono, że przy ogrzewaniu zobojętnionego kwasu odpadkowego do temperatury leżącej poniżej średniej temperatury wrzenia zawartych w nim związków organicznych suchy lub papkowaty zobojętniony kwas odpadkowy pod działaniem ciepła wydziela związki organiczne w postaci cieczy, którą spływa i oddziela się łatwo od nietopliwej, przeważnie nieorganicznej reszty.

Przy stosowaniu temperatury względnie niskiej (około 300°C) otrzymuje się dużą wydajność pożądaných związków organicznych, nierozłożonych i wolnych od składników nieorganicznych.

Do wytapiania można stosować albo ogrzewanie zewnętrzne, albo też ogrzewanie wewnętrzne gorącymi parami lub gazami nieutleniającymi względnie ich mieszaninami. Można też skutecznie zastosować jednocześnie ogrzewanie wewnętrzne i zewnętrzne.

Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku można stosować różne urządzenia, mające jednak tę wspólną cechę, że odprowadzanie upłynnionych związków organicznych skutecznie się w najniższym miejscu aparatury służącej do ich wytapiania. W przypadkach, gdy zobojętnione odpadki kwaśne mają postać ciągliwej masy papkowatej, jest rzeczą wskazaną, w celu ułatwienia spływu wytapialnych związków organicznych, wymieszanie masy przerabianej ze żwirem, żużlem, węglem, wapnia-

kiem lub innym nietopliwym materiałem ziarnistym. W najniższym miejscu urządzenia również należy umieścić warstwę wymienionego materiału ziarnistego w celu lepszego oddzielenia wytopionych związków organicznych od porwanych cząstek nieorganicznych.

Przykład. Pochyła retorta 1 jest wmurowana do pieca i zamknięta u dołu koszem żelaznym 3 napełnionym żwirem lub innym materiałem ziarnistym. Kosz ten jest umieszczony w leju 2 służącym do odprowadzania upłynionych związków organicznych. Z leju 2 ciekłe związki organiczne spływają do rynny 4. Retorta jest zamknięta u góry pokrywą zaopatrzoną w rurę z zaworem 6, przeznaczonym do ewentualnego wprowadzania pary wodnej lub gorących gazów.

Retortę napełnia się do około 4/5 pojemności kwaśnymi odpadkami porafinacyjnymi, zubożonymi uprzednio wapnem, z dodatkiem 30% żużla. Następnie zamyka się retortę pokrywą i ogrzewa palnikiem gazowym 5. Po upływie około jednej godziny z leju zaczynają wypływać wytopione związki organiczne w postaci rzadkiej ciemnej cieczy. Wydajność otrzymanych w ten sposób związków organicznych wynosi 45% wagowych w stosunku do kwaśnych odpadków porafinacyjnych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania związków or-

ganicznych z kwaśnych odpadków porafinacyjnych, otrzymywanych przy rafinacji węglowodorów kwasem siarkowym i poddawanych zubożeniu, znamienny tym, że stałą lub papkowatą masę o odczynie obojętnym względnie zasadowym ogrzewa się do temperatury leżącej poniżej średniej temperatury wrzenia zawartych w masie wytapialnych związków organicznych, które w postaci cieczy wydzielają się z nietopliwej masy nieorganicznej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że oddzielanie wytapialnych związków organicznych od nietopliwej masy nieorganicznej uskutecznia się przez pośrednie i (albo) bezpośrednie doprowadzenie ciepła.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że w celu ułatwienia wydzielania się związków organicznych zubożenie względnie posiadające odczyn zasadowy, kwaśne odpadki porafinacyjne przed ogrzewaniem miesza się z nietopliwym materiałem ziarnistym, np. żwirem, żużlem, wapniakiem, węglem lub koksem.

Karol Bauer.

Wacław Junosza Piotrowski.

Hugo Burstin.

Józef Winkler.

Galicyskie

Towarzystwo Naftowe

„Galicja” Sp. Akc.

Zastępca: Inż. J. Stark,

rzecznik patentowy.

