

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21801.

Kl. 12 o, 25.

Deutsche Hydrierwerke Aktiengesellschaft
(Rodleben k. Rosslau, Anhalt, Niemcy).

Sposób wytwarzania rozpuszczalników węglowodorowych.

Zgłoszono 29 listopada 1933 r.

Udzielono 6 lipca 1935 r.

Pierwszeństwo: 2 grudnia 1932 r. (Niemcy).

Siarczany olejów terpentynowych, otrzymywane jako produkt uboczny w procesie siarczanowym przy fabrykacji celulozy, są zwykle zanieczyszczone dużymi ilościami niemiłe pachnących związków siarkowych. Można je było oczyszczać dotychczas jedynie sposobami bardzo niedogodnymi. Proponowano np. nagrzewanie tych olejów razem z alkaljami, alkoholami potasowców albo potasowcami metalicznymi. Dalej próbowano oczyszczania zapomocą kwasów nadtlenowych lub kwasu podchlorawego. Wszystkie te sposoby z trudem prowadzą do produktów o zapachu bez zarzutu, a ponadto zużywają znaczne ilości chemikaliów, niedających się regenerować. Proponowano także usuwanie zanieczyszczeń, za-

wierających siarkę, przez obróbkę wodorem w obecności katalitycznie działających metali albo tlenków metali. Wszystkie te sposoby przed obróbką wodorem i otrzymywaniem produktów do pewnego stopnia bezwonnych wymagają najpierw dokładnego oczyszczenia wstępnego przez destylację z parą wodną, obróbkę potasowcem metalicznym i t. d. i ograniczają się jedynie do usuwania źle pachnących materiałów, zawierających siarkę, nie zmieniając właściwych substancji terpenowych. Użytkowano w ten sposób otrzymywać produkty podobne do prawdziwego oleju terpentynowego.

Według niniejszego wynalazku nieobrobiony uprzednio siarczan oleju terpentynowego zostaje uwolniony od zanieczy-

szczeń, zawierających siarkę, a jednocześnie właściwe składniki oleju terpentynowego zostają przeprowadzone przez całkowite uwodornienie w produkty, które całkowicie utraciły charakter oleju terpentynowego. Stwierdzono, że handlowe siarczanowe olejów terpentynowych przy traktowaniu wodorem w bardzo wysokich temperaturach i pod bardzo wysokimi ciśnieniami w obecności związków metali szóstej grupy układu okresowego jako katalizatorów przemieniają się w substancje, zupełnie różne od produktów, otrzymywanych dotychczas z siarczanów oleju terpentynowego. Zanika charakterystyczny zapach oleju terpentynowego, liczba bromowa spada praktycznie do zera, to znaczy, że następuje całkowite nasycenie istniejących wiązań podwójnych, a ciężar właściwy staje się znacznie niższy od ciężaru właściwego produktów uszlachetniania, otrzymywanych dotychczas z siarczanów oleju terpentynowego. Jako katalizatory bardzo odpowiednie są tlenki, a zwłaszcza siarczki molibdenu i wolframu. W celu zwiększenia powierzchni czynnej można wymienione katalizatory wprowadzić na podłoża, jak pumeks, kaolin, azbest, węgiel aktywny i t. d. Stosuje się temperatury między 280° a 400°C , przy czym najodpowiedniejszymi okazały się temperatury między 300° a 350°C oraz ciśnienia między 25 a 300 atm. Zależnie od rodzaju materiału wyjściowego, poddawanego przeróbce, może się zdarzyć, że produkt reakcji posiada jeszcze pewien niemiły zapach. Zapomocą obróbki niewielką ilością metalicznego sodu, nadzwyczaj małą w porównaniu z ilością sodu, stosowaną do oczyszczania wstępnego w innych sposobach, można takie produkty zupełnie uwolnić od wszelkiego niemiłego zapachu.

Zaletę techniczną sposobu według niniejszego wynalazku stanowi przede wszystkim prostota wykonywania go, gdyż, w przeciwieństwie do wszystkich dotychczas znanych sposobów uszlachetniania, zbytecz-

ne jest tu wszelkie oczyszczanie wstępne, dzięki czemu zyskuje się znaczną oszczędność chemikaliów. Sposób jest tem prostszy, że wystarcza tutaj już temperatura 280°C . Dotychczas znane sposoby, w których do podobnych celów, a więc np. do oczyszczania olejów smarowych lub surowego benzolu, stosowano katalizatory molibdenowe i wolframowe, w celu osiągnięcia dostatecznej skuteczności przewidyują temperatury znacznie wyższe. Dzięki tak niskim temperaturom cenne węglowodory nie ulegają dalej posuniętemu rozkładowi, pomimo iż katalizatory molibdenowe i wolframowe działają z reguły silnie rozszczepiająco.

Otrzymuje się produkty, niewykazujące już właściwości oleju terpentynowego, będące natomiast cennymi rozpuszczalnikami. Można je stosować zamiast węglowodorów benzynowych i benzolowych do rozpuszczania lakierów, żywic, wosków, tłuszczów i t. d.

Merkaptany, zawarte w siarczanach oleju terpentynowego, usuwane i niszczone przy zwykłych sposobach oczyszczania, przetwarzają się tutaj w węglowodory benzynowe.

Przykład I. 500 g siarczanów oleju terpentynowego zadaje się 25 g siarczku molibdenowego w 4-litrowym autoklawie i po natłoczeniu doń wodoru do 125 atm ogrzewa do temperatury 340°C , przy czym ciśnienie wzrasta do 250 atm. Tę temperaturę utrzymuje się w ciągu 2 godzin. Po ostygnięciu ciśnienie w autoklawie wynosi 92 atm.

Produkt reakcji uwalnia się od siarkowodoru zapomocą rozcieńczonego ługu sodowego oraz od ewentualnie zawartych amin zapomocą kwasu siarkowego. Po tem oczyszczeniu ilość produktu reakcji wynosi 495 g. Główna ilość, około 65%, wrze w temperaturze $163^{\circ} - 170^{\circ}\text{C}$, ciężar właściwy tej frakcji wynosi w 20°C 0,813. Poniżej 163° wrze ogółem 14% wagowych

(w stosunku do materiału wyjściowego), a z tego do 155° — 3% wagowych, powyżej 170° do 185° wrze 12% wagowych. Pozostałość stanowi około 8% materiału wyjściowego. Frakcja, wrząca do 155°C, składa się głównie z benzyn, natomiast frakcja główna, wrząca między 163° a 170°C, składa się częściowo z uwodornionego *p*-cymenu, częściowo zaś z węglowodorów o nieznanym składzie.

Produkt reakcji traktuje się w razie potrzeby 0,1% sodu, nadając temu produktowi w ten sposób bardzo miły świeży zapach.

Przykład II. 500 g siarczanów oleju terpentynowego oraz 25 g siarczku wolframowego traktuje się wodorem według przykładu I w ciągu 3 godzin w autoklawie w temperaturze 330°C. Otrzymuje się przytem produkt zasadniczo taki sam, jak w przykładzie I.

Przykład III. 500 g siarczanów oleju terpentynowego oraz 30 g kwasu molibdenowego ogrzewa się do 320°C w czterolitrowym autoklawie po natłoczeniu doń wodoru do 130 atm i utrzymuje w tej tempe-

raturze przez 4 godz. Produkt reakcji zawiera około 56% węglowodorów, wrzących między 163° a 170°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalników węglowodorowych, nieposiadających już charakteru oleju terpentynowego, z siarczanów oleju terpentynowego, znamieny tem, że siarczany oleju terpentynowego traktuje się w temperaturach 280° — 400°C i pod wysokimi ciśnieniami wodorem w obecności związków metali szóstej grupy układu okresowego, a otrzymane produkty traktuje się, ewentualnie, małemi ilościami sodu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako katalizatory stosuje się siarczki molibdenu lub wolframu albo ich mieszaninę.

Deutsche Hydrierwerke
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.