



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

C10g 43/00

Nr 39378

Kl. 12 r, 3/02

Jerzy Kowalski

Zabrze, Polska

Sposób rafinowania wosku montanowego

Patent trwa od dnia 26 stycznia 1955 r.

Wosk montanowy z węgla brunatnego albo torfu stanowi masę o kolorze ciemnobrunatnym lub czarnym. Zastosowanie praktyczne ma szczególnie wosk rafinowany o kolorze żółtym lub białym. Znane sposoby rafinowania wosku opierają się na destylacji z parą wodną w próżni lub na utlenianiu np. kwasem azotowym lub chromowym. Wydajność wosku oczyszczonego (w przeliczeniu na wosk surowy, wolny od żywicy montanowej) otrzymanego tymi sposobami wnosi tylko 43 — 80%, zależnie od jakości surowca i rodzaju rozpuszczalnika, który stosowano do ekstrakowania wosku z węgla. Szczególnie duże straty powstają w przypadku wosków otrzymanych przez ekstrakcję z węgla za pomocą takich rozpuszczalników jak np. alkohole, estry, zasady pirydynowe, stosowanych ewentualnie pod ciśnieniem lub przy usuwaniu popiołu kwasami.

Sposób według wynalazku pozwala na znaczne zmniejszenie strat powstających przy rafinacji wosku, na mniejsze zużycie środka utleniającego i skrócenia czasu rafinacji. Produkty woskowe

otrzymywane sposobem według wynalazku są jasne i wykazują tylko nieznaczną zmianę struktury w porównaniu ze strukturą wosku wyjściowego. Sposób według wynalazku umożliwia dalszą rafinację wosku wyjściowego. Sposób według wynalazku umożliwia dalszą rafinację wosku przez adsorpcję na substancjach o szczególnie rozwiniętej powierzchni, przy czym można pominąć utlenianie lub destylację.

Sposób według wynalazku polega na traktowaniu surowego wosku przed właściwą rafinacją ciekłymi węglowodorami alifatycznymi, przeważnie parafinowymi, nierozgałęzionymi. Granice wrzenia stosowanych węglowodorów w zasadzie nie są ograniczone. Ze wzrostem temperatury wrzenia zwiększa się jednak dokładność wyodrębnienia substancji zanieczyszczających wosk montanowy, oraz zmniejsza się zapotrzebowanie rozpuszczalnika. Rozpuszczalnikiem doskonałym nadającym się do wykonania sposobu według wynalazku są np. ciekłe produkty syntezy Fischer — Tropsha, (przy użyciu katalizatora

kobaltowego) przede wszystkim średnio-ciśnieniowej. Najbardziej odpowiednia jest frakcja o temperaturze wrzenia 180 — 320°C, tak zwana kogazyna I (180 — 320°C) i kogazyna II (230 — 320°C). Zastosowanie węglowodorów wolnych od olefin poprawia działanie rozpuszczalnika i to tym bardziej, im niższe są jego granice wrzenia. Obecność olefin w kogazynie, w ilościach normalnie w niej występujących, nie wpływa ujemnie na przebieg reakcji. Wskazane jest jednak usunięcie z kogazyny kwasów tłuszczowych, alkoholi i wody.

Oczyszczanie węglowodorami parafinowymi surowego wosku montanowego, ewentualnie uprzednio uwolnionego od żywic (co wpływa korzystnie na proces rafinacji) można przeprowadzić w temperaturze normalnej lub podwyższonej, pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, poniżej temperatury rozkładu termicznego surowca. Szczególnie dobre wyniki osiąga się w temperaturze powyżej temperatury topnienia surowego wosku, najlepiej w zakresie 100 — 150°C. Węglowodory parafinowe można ze stopionym woskiem wytrząsać lub mieszać. Przeważnie stosuje się jednak mieszanie stopionego wosku z węglowodorami parafinowymi.

Ilość węglowodorów parafinowych potrzebna do wykonania sposobu według wynalazku zależy od ich granic wrzenia. Ze wzrostem ich temperatury wrzenia, zmniejsza się potrzebna ich ilość. Przy użyciu kogazyny i stosowaniu temperatury 100°C wystarcza jej ilość wynosząca powyżej 20% w przeliczeniu na mieszaninę. Szczególnie korzystne jest użycie kogazyny w ilości powyżej 40 — 50%.

W czasie mieszania stopionego surowca z węglowodorami parafinowymi wydziela się osad o kolorze szarobrunatnym lub czarnobrunatnym. Osad oddziela się w zwykły sposób przez dekantację, filtrowanie, wirowanie itd. Usunięcie osadu powoduje rozjaśnienie wosku surowego, wymaga on jednak zwykle jeszcze dalszej rafinacji. Ilość osadu waha się w szerokich granicach od 0,1 — 95%. Zależy ona od węgla, jego przygotowania do ekstrakcji oraz od rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji. Węgiel zupełnie suchy i suche środki ekstrakcyjne dają w wyniku ekstrakcji woski o małej zawartości zanieczyszczeń. Przy użyciu benzenu jako środka ekstrakcyjnego do węgla otrzymuje się woski dające 0,1 — 15% osadu, a mieszaniny benzen-alkohol (1 : 1) 5 — 50% osadu. Stosując węglowodory parafinowe otrzymuje się woski wolne od

opisanych zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia, wydzielone węglowodorami parafinowymi, należą przeważnie do grupy kwasów huminowych lub dehydrohuminowych, zawierają one także oksykwasy parafiny lub woski, asfalteny itd. Na skutek usuwania zanieczyszczeń z wosku montanowego sposobem według wynalazku zwiększa się wydajność produktów porafinacyjnych oraz skraca czas rafinacji. Po usunięciu zanieczyszczeń sposobem według wynalazku można stosować ponad to metody rafinacyjne polegające na użyciu środków adsorpcyjnych, kondensacyjnych lub polimeryzacyjnych albo mieszanie tych środków. Do rafinacji można stosować również powietrze, tlen, nadtlenki itd. ewentualnie w kombinacji ze znanymi katalizatorami do utleniania parafiny i wosków. Korzystne okazuje się także stosowanie środków adsorpcyjnych, kondensacyjnych lub polimeryzacyjnych z równoczesnym lub następnym utlenianiem. Wskazane jest rafinowanie wosku stopionego w temperaturze 70 — 120°C ewentualnie do 150°C. Rafinować można także wosk rozpuszczony w rozpuszczalnikach.

Jako środki adsorpcyjne można stosować węgle aktywne, lub ziemie okrzemkowe albo białące.

Jako substancje kondensujące i polimeryzujące można stosować przede wszystkim kwas fosforowy (stężony lub rozcieńczony do 85% kwasu) chlorek cynkowy (bezwodny lub rozcieńczony do 50%-owego roztworu) chlorek glinowy (sublimowany, krystalizowany lub jako roztwór stężony), chlorek żelaza, chlorek cynowy, nadtlenki np. nadborany, nadsiarczany, nadmanganiany, nadtlenek benzoylu, H_2O_2 itd. Substancje te stosuje się równocześnie ze środkami adsorpcyjnymi, albo przed ich działaniem, przy czym zużycie odczynników jak i substancji adsorbujących jest szczególnie niskie.

Przykład I. Surowy odżywczy i stopiony wosk montanowy miesza się z kogazyną (temperatura wrzenia 180 — 320°C) w temperaturze 110°C w stosunku 40 : 60. Ilość wytrąconego osadu wolnego od wosku i kogazyny wynosi 8,9%. Po obniżeniu temperatury przesącza do 90°C dodaje się przez 5 godzin przy energicznym mieszanii 31% kwasu azotowego (40%-owego). Temperatura roztworu wskutek działania kwasu podwyższa się przy tym do 120°C. Po oddzieleniu na filtrach powstałego osadu, dodaje się 0,1% węgla aktywnego (Carboraffin), jeszcze raz filtruje i przeprowadza destylację próżniową w celu odpędzenia kogazyny. Ochłodzony wosk, otrzymany z wydajnością 73%, ma barwę jasnożółtą.

W przypadku rafinacji bez uprzedniego traktowania wosku kogazyną i filtracji osadu, wydajność oczyszczonego wosku wynosi 55%, przy czym trzeba zwiększyć ilość kwasu azotowego do 48% i ilość węgla aktywnego do 3,4%. W celu wytrącenia związków żywicowych przed bieleniem węglem aktywnym należy dodać 50% parafiny o temperaturze mięknięcia 55°C.

Przykład II. Wosk montanowy uwolniony od zanieczyszczeń za pomocą kogazyny jak w przykładzie I poddaje się destylacji próżniowej w celu odpędzenia kogazyny, następnie miesza się stopiony wosk w temperaturze 120°C z 2% węgla aktywnego (Carboraffin) i 1,5% nadboranu sodu przez 1/2 godziny. Po filtracji wosk ma kolor żółty.

Rafinowanie surowca bez uprzedniego wytrącenia zanieczyszczeń kogazyną nie daje jasnego wosku, mimo zwiększenia ilości węgla aktywnego do 10% i nadboranu sodowego do 5%.

Przykład III. Wosk montanowy uwolniony od zanieczyszczeń za pomocą kogazyny jak w przykładach I i II rafinuje się 1,5% węgla aktywnego (Carboraffin) do stopnia zabarwienia 50 (patrz poniżej). Po odsączeniu przepuszcza się przez stopiony wosk w temperaturze 110°C powietrze aż do osiągnięcia stopnia zabarwienia 7 (5 min.) i rafinuje ponownie 0,5% węgla aktywnego. Wosk po odsączeniu wykazuje stopień zabarwienia 0,3.

Podczas utleniania powietrzem następuje najpierw odbarwienie wosku do stopnia zabarwienia 2 — 15, po czym stopień zabarwienia podnosi się aż do 40 — 80. W tej fazie ma miejsce utlenianie wosku i równoczesne wydzielanie się CO₂, przy czym wosk osiąga coraz większą plastyczność. Wskazane jest zatem przerwać utlenianie w momencie, kiedy następuje pierwsze obniżenie stopnia zabarwienia.

Do oznaczenia stopnia zabarwienia stosuje się roztwór zawierający 0,1% — 10% dwuchromianu potasowego (stopień zabarwienia 10 — 1000) a dla ciemniejszych prób 1%-owy roztwór jodu w metanolu (stopień zabarwienia 10000). Próbkę bada się porównując z roztworami wzorcowymi w probówkach kalibrowanych o średnicy 17 mm w temperaturze 110°C w świetle przechodzącym.

Przykład IV. Wosk montanowy uwolniony od zanieczyszczeń za pomocą kogazyny, jak podano wyżej, traktuje się chlorkiem cynkowym (wolnym od wody) w temperaturze 150°C przez 1/2 godziny w ilości 0,1%. Następnie dodaje się 0,5% węgla aktywnego (Carboraffin) i po 30 mi-

nutach odsącza. Wosk oczyszczony ma barwę kości słoniowej.

Przykład V. Wosk uwolniony od zanieczyszczeń za pomocą kogazyny, w sposób podany powyżej, utlenia się przez 4 godziny w temperaturze 120°C mieszaniną kwasu chromowego i kwasu siarkowego o składzie: 1 część CrO₃ i 3 części H₂SO₄. Na jedną część wosku stosuje się 6 części środka utleniającego. Oczyszczony wosk, otrzymany z wydajnością 91%, ma kolor biały.

W przypadku stosowania wosku nieoczyszczonego sposobem według wynalazku chcąc otrzymać wosk biały trzeba użyć do rafinacji większej ilości substancji utleniającej a mianowicie 10 części na 1 część wosku. Wydajność wosku wynosi w tym przypadku tylko 83%.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób rafinowania wosku montanowego, znamieny tym, że przed rafinacją poddaje się wosk działaniu ciekłych węglowodorów alifatycznych, przeważnie parafinowych i nierozgałęzionych.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako ciekłe węglowodory alifatyczne stosuje się produkty syntezy Fischer-Tropscha na katalizatorze kobaltowym wrzące do 320°C, przede wszystkim frakcję o temperaturze wrzenia 180 — 320°C.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że po oddzieleniu zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w stosowanych węglowodorach alifatycznych rafinuje się wosk środkami adsorpcyjnymi, przy czym korzystne jest przeprowadzenie adsorpcji w temperaturze powyżej temperatury topnienia wosku.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że przed działaniem środków adsorpcyjnych albo równocześnie z nimi poddaje się wosk działaniu kwasu fosforowego, chlorku cynkowego, chlorku glinowego, chlorku żelazowego, chlorku cynawego, związków nadtlenowych lub ich mieszanin.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że po oddzieleniu zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w stosowanych węglowodorach alifatycznych rafinuje się wosk tlenem lub gazami zawierającymi tlen, ewentualnie w obecności katalizatorów.

J e r z y K o w a ł s k i