

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (1)

IZDAN 1 JULA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14127

Dr. Rostler Fritz i Dr. Mehner Vilma, Wien, Austrija.

Postupak za proizvodnju ugljikovih vodika, rastopljivih u sumpornoj kiselini.

Prijava od 23 juna 1937.

Važi od 1 januara 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 26 juna 1936 (Austrija).

Iskorišćavanje otpadaka, koji preostaje prigodom rafinacije mineralnih ulja pomoću sumporne kiseline a koji se u svojoj cijelini obično nazivaju kiselinastr katrani, sačinjavaju već duže vremena predmet najrazličitijih pokusa. Nastojanja, koja su bila upravljena u prvom redu na to, da se ponovno dobe organski produkti, vodila su djelomično na dobivanje asfaltskih tvari, djelomično, u koliko se je to ticalo ponovnog dobivanja ulja raspodijeljenih još u kiselinastrim katranima, na dobivanje mješavina, iz kojih su se po navodima dotičnih patentnih spisaka dobivale tvari istih ili sličnih svojstva, kao što jih pokazuju rafinatti, od kojih je proizlazio preradeni kiselinastr katran. Ti postupci zatajili su prirodno kod ulja slobodnih kiselinastrih katrana. Nastojanje, da bi se anorganske sastavine kiselinastrg katrana učinile sposobnim za upotrebu vodilo je u prvom redu na proizvodnju sulfida i povratnog dobivanje sumporne kiseline.

Uspjelo je konačno na temelju spoznanja, da se kiselinastr katrani sastoje od taložnih produkata sumporne kiseline, odnosno produkata reakcije, koji se obrazuju prigodom rafinacije, da se izdvoji jedna nova grupa visoko polimerih, slabo nezasićenih ugljikovih vodika, koji se po svojim hemijskim i fizikalnim svojstvima jasno razlikuju od destilata, iz kojih proizlazi kiselinastr katran a koji su naročito obilježeni svojom rastopljivošću u običnoj koncentrisanoj sumpornoj kiselini te se stoga od pronalazivača nazivaju »acidaffi-

ni«. Prijavioci su nastojali, da postignu proizvodnju tih ugljikovih vodika po jednom starijem postupku putem suhe destilacije uz razredjenje dovoljnom količinom neutralizacionih sretstava, međutim prigodom provedbe takvog postupka pojavio se je cio niz nedostataka. Tako su nastupala tokom neutralizacije lokalna nadgrijavaanja, pod čime je trpio kvantitativni uspjeh. Destilacija u vakuumu zahtjevala je vrlo veliku trošnju toplote, pošto je bilo potrebno, da se uslijed slabe vođilne sposobnosti čvrstog neutralizacionog dobra u vezi sa izolovajućim učinkom vakuumu, što je dopuštalo prenašanje toplote samo na dodirnim tačkama kosovnog destilacionog dobra, upotrebu vrlo visoke temperature, čime se postupak destilacije vrlo produžio. Velika potrošnja gorivog materijala bila je prouzrokovana i tom činjenicom, da je bilo potrebno, da se zajedno sva količina upotrebljenih neutralizacionih sretstava zagrijava, kao nekoristni balast, do najviših radnih temperatura, što je sem toga prouzrokovalo još i nedovoljno iskorišćenje prostora za destilaciju.

Postupak po ovom pronalasku odstranjuje gore navedene nedostatke time, da se vrše sve operacije u tekućem stanju, pored čega se mogu kadkad iskoristiti neposredno već i produkti, koji se stvaraju uslijed procesa usapunjavanja, n. pr. kao jef-tine dopunske tvari.

U ovom postupku se dešava:

1.) temeljito promješanje produkata, koji treba da se podvrgnu reakciji, uz izbegavanje svakog lokalnog zagrijavanja

produkata, koji treba da se dovedu u reakciju,

2.) da se anorganski produkti reakcije, koji ne treba da sudjeluju na možebitnim naknadnim procesima destilacije, mogu lako i bez ostataka izdvojiti,

3.) da se destilaciji svrsishodno vakuum destilaciji, podvrgne samo tekući produkt,

4.) da se iskorišćuje ekonomski sumporna kiselina, koja se nalazi u kiselinaštim katranima,

5.) da se dobiju višepolimeri dragocijeniji produkti.

Bitnost pronalaska leži u tome, da se preraduju kiselinašti katrani sa jednom, najbolje vodenom rastopinom ili suspensijom približno jednake količine ili malim viškom neutralizacionih sretstava, najbolje u visokoj temperaturi, da se zatim tom prigodom nastala rastopina, odnosno talog anorganskih soli, odvoji nakon dovršenog obrazovanja slojeva a nastali organski produkt reakcije (eventualno nakon ujedinjenja pomoću ekstrakcije sa shodnim organskim rastopljivim sretstvima) podvrgne se kadkad destilaciji, naročito vakuum destilaciji, pri čemu se provede sav proces u srazmjerno niskoj temperaturi, n. pr. vakuum destilacija svrsishodno ispod 370°C.

U postupku po ovom pronalasku mogu se upotrebiti svi kiselinašti katrani, sve jedno na koji način su nastali i iz čega proizlaze, t. j. nezavisno od toga, da li se radi o parafinskim ili naphdenskim polaznim elementima. Pošto se kod ovog postupka radi o dobijanju navedenih već acidaffina, upotrebljuju se najbolje kiselinašti **katrani**, koji su siromašni na sumpornoj kiselini a naročito oslobođeni od zasićenog mineralnog ulja, dakle centrifugirani. Prigodom provedbe postupka treba posvetiti osobitu pažnju tome, da se izbegava sve, što bi moglo prouzrokovati polimerizaciju nezasićenih ugljikovih vodikova na zasićene, radi čega je potrebno, da se izluči u cjelini dejstvo sadržane sumporne kiseline. U tu se svrhu preporučuje, se, da se neutralizujuće sretstvo, koje treba da se upotrebi, odmjeri prema sadržaju sumpora u kiselinaštim katranima, izračunatom po SO_4 , čime je svakako uzeto u obzir sva sadržana slobodna i vezana sumporna kiselina.

Rad u tekućoj fazi pruža mogućnost, da se može izaći sa malom količinom neutralizujućih sretstava, jer se neutralizujuća sretstva iscrpivo iskoriste prigodom prethodnog kuhanja mješavine, dočim je kod ranije upotrebljene suhe destilacije bilo potrebno, u svrhu postignuća željene posvemašne neutralizacije, da se upotrebi

veliki suvišak.

Kod provedbe postupka unaša se kiselinašti katran, koji treba da se preraduje, najbolje u obrocima uz mješanje u jednu vodu vruću rastopinu ili mješavinu neutralizujućeg sretstva a prevadanje se dovrši uz kuhanje, našto se nastali reakcioni produkt, koji se nalazi ako je zagrijan u tekućem stanju, nakon izdvojenja nastale sulfatne rastopine, u danim slučajevima ispere, posuši a nakon odstranjenja preostalih anorganskih soli, koje se pri tome izlučuju, podvrgne se kadkad destilaciji, najbolje vakuum destilaciji u srazmjerno visokom vakuumu i shodno niskoj temperaturi. Odlično se upotrebi vakuum ispod 120 mm Hg, uslijed čega dolazi u upotrebu temperature ispod 350°C do 400°C (konac destilacije). Kod praktičnog rada neće se prestatiti temperatura od 320°C kod 40 mm Hg. Umjesto vakuum destilacije može se upotrebiti i vodena parna vakuum destilacija. Takvim postupkom postignu se više polimeri produkti od produkata ranije upotrebljene suhe destilacije.

Količina medija, koja treba da se upotrebi prigodom pripravljanja rastopine ili suspensije neutralizujućeg sretstva, naročito vode, treba da je odmjerena tako, da nastaje jedna rastopina nastalih sulfata, koja se po specifičnoj težini bitno razlikuje od dobivenog produkta reakcije. U danim slučajevima biti će svrsishodno, na pr. u svrhu sjedinjenja organskog dijela, da se nakon izvršene neutralizacije nastale anorganske soli isperu vodom ili vodenim rastopinama ili da se taj organski udio izdvoji pomoću shodnih rastopljivih sretstava i da se dobiveni ekstrakt, kako je već navedeno, podvrgne vakuum destilaciji, koja je neophodno potrebna za dobijanje visoko polimerih produkata.

Kod takvog načina rada snizi se ostatak destilacije na minimum. Ako se kod postupka neutralizacije upotrebe organska topljiva sretstva umjesto vode, nastaje prirodno samo dekantacija anorganskog taloga (sulfati).

Postupkom po ovom pronalasku dobija se sumporna kiselina u obliku soli, koje tvore jedan nuzprodukt postupka, koji se može dobro upotrebiti bilo kadkad nakon prethodnog prečišćavanja. Dobiveni visoko polimeri ugljikovi vodici mogu se upotrebiti u različite svrhe, tako n. pr. u industriji kaučuka i lakova.

Kao neutralizujuća sretstva upotrebljuju se metali, njihovi oksidi, hidroksidi i zemljano alkalni spojevi, kod čega se mogu dodati još i shodne tvari katalitičkog

dejstva pojedince ili mješavinama.

U slijedećem navedeni primjeri izvođenja predstavljaju tehničku provedbu ovog postupka:

Primjer 1: 100 dijelova vode, u koju se je uvelo nakon zagrijenja do kipljenja 20 dijelova prženog magnezita, stavi se u razvoj u obrocima zajedno sa 100 dijelova mineralnog ulja slobodnog kiselinaštog katrana iz kakve rafinacije ulja za mazanje, kako se dobije kod rada sa De Laval separatorima. Nakon dovršenog prevođa otpušta se nastala rastopina gorke soli, usapunjeni se kiselinašti katran oslobodi od izlučenog taloga nakon zagrijanja do 155° C a zatim se destilira u vakuumu od 20 mm Hg. Tom prigodom će ispasti približno 60 dijelova nekakvog crveno smeđeg, jako fluorescirajućeg, gusto tekućeg, smolastog produkta, koji je posvema rastopljiv u koncentrisanoj sumpornoj kiselini uz jako zagrijanje, tvoreći jedan produkt kiselinaštog katrana. Analitičan sastav dobivenih produkata destilacije nakon prečišćenja: C—90%, H—10%.

Primjer 2: 100 težinskih dijelova kakvog ne centrifugisanog kiselinaštog katrana iz rafinacije ulja za vretena uvedu se u 200 težinskih dijelova vode. Nakon lučenja slojeva: ulje za vretena (razredena vodenasta sumporna kiselina) — kiselinašta smola, stavi se zadnje navedena smola (80 težinskih dijelova) u vruću rastopinu od 16 težinskih dijelova natrijevog hidrokšida u 80 težinskih dijelova vode, mješavina se kuha 1 sat a zatim se ispere vodom, razredenom sumpornom kiselinom i opet vodom, posuši se i stavi u pripravnost za vakuum destilaciju. Od ovako dobivenog tekućeg produkta reakcije ne preostaje kod vakuum destilacije nikakav znatniji ostatak. Dobitak iznaša kod destilacije preko CuO kod 6 mm Hg 50% od kiselinaštog katrana. Svojstva dobivenog produkta su ista, kao onog pod primjerom izvođenja 1.

Primjer 3: 100 dijelova kiselinaštog katrana iz rafinacije ulja za mazanje zagriju se sa 30 dijelova kalcijevog oksida i 100 dijelova vode u autoklavama zajedno sa 0,5 dijelova Fe SO₄ kroz 2 sata na šest atmosfera, organski produkt reakcije izluči se nakon odstranjenja vodenog sloja pomoću acetona a ostatak iz reakcije podvrgne se, nakon izdestiliranja topljivog sretstva, vakuum destilaciji. Dobitak iznaša 55% od kiselinaštog katrana.

Primjer 4: 100 dijelova smole iz rafinacije centrifugom kakvog ulja za mazanje rastope se u 100 dijelova acetonskog ulja, rastopina se pomješa sa 30 dijelova praškastog kreča; uslijed toplote reakcije suviše je, da se privađa još kakva dalnja

toplota. Nakon dekantacije taloga i nakon izdestiliranja topljivog sretstva podvrgne se ostatak vodeno parnoj vakuum destilaciji. Dobitak iznaša 50% od kiselinašte smole.

Količine neutralizujućih sretstava, koje su potrebne za svaki slučaj, utvrde se analitičkim ustanovljenjem sveukupne sadržine sumpora u upotrebljenom kiselinaštom katranu. Navodi količina u prethodnim primjerima odnose se na dijelove po težini.

Patentni zahtjevi:

1.) Postupak za proizvodnju ugljikovih vodika, koji su rastopljivi u sumpornoj kiselini, naznačen time, što se prerađuju otpatci rafinacije sumpornom kiselinom industrije mineralnih ulja, odlično oslobođenih od emulgisanih ulja, pomoću rastopina ili suspensija tvari koje vežu ili otcjepljuju kiseline, kadkad upotrebom katalisatora, u tekućoj fazi uz neutralizaciju odnosno otcjepljivanje sveukupne slobodne i vezane kiseline.

2.) Postupak za proizvodnju ugljikovih vodika, rastopljivih u sumpornoj kiselini, naznačen time, što se prerađuju otpatci rafinacije sumpornom kiselinom industrije mineralnih ulja, odlično oslobođeni od emulgisanih ulja, pomoću rastopina ili suspensija tvari, koje vežu ili otcjepljuju kiselinu, u danim slučajevima uz upotrebu katalisatora, u tekućoj fazi uz neutralizaciju odnosno otcjepljenje sveukupne slobodne i vezane kiseline i da se odstrani najveći dio nastalih anorganskih produkata reakcije a organski produkt reakcije podvrgne se destilaciji, u danim slučajevima nakon prethodnog ispiranja i sušenja.

3.) Oblik izvođenja postupka po zahtjevu 1 i 2, naznačen time, što se upotrebi destilacija u vakuumu svrsishodno ispod 120 mm Hg.

4.) Oblik izvođenja postupka po zahtjevu 1 i 2, naznačen time, što se vrši destilacija pod takvim tlakom (vakuum, odnosno suma djelimičnih tlakova), da ne prelaze temperature destilacije preko 380° C.

5.) Oblik izvođenja postupka po zahtjevu 1 ili 2 ili 3 naznačen time, što se vrši prerađivanje pomoću rastopine ili suspensije neutralizujućih sretstava u vrućini, u danim slučajevima uz kuhanje.

6.) Oblik izvođenja postupka po zahtjevu 1 ili 2 ili 3, naznačen time, što se upotrebe neutralizujuća sretstva kao vodene rastopine ili suspensije takve koncentracije, da nastaje jedna rastopina sulfata,

koja se razlikuje po specifičnoj težini od organskog produkta reakcije i koja se lako otcjepljuje.

7.) Oblik izvođenja po zahtjevima 1—5, naznačen time, što se umjesto vakuum destilacija upotrebi vođeno parna va-

kuum destilacija.

8.) Oblik izvođenja postupka po zahtjevima 1—6, naznačen time, što se pre-radena mješavina ekstrahira pomoću organskih topljivih sredstava a ekstrakt se podvrgne vakuum destilaciji.