

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 23 (1)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Avgusta 1926.

PATENTNI SPIS BR. 3782

Gelsenkirchener Bergwerks A. G. Abt. Schalke, Gelsenkirchen, Nemačka.

Postupak za oplemenjivanje ulja sirovog katrana.

Prijava od 9. juna 1924.

Važi od 1. februara 1925.

Ulja, koja se dobivaju pri pretvaranju u gas bitumenih goriva na niskoj temperaturi, naročito ulja, upotrebljavale su se do sada isključivo kao tečnost za zagrevanje, na pr. za pogon motora sa sirovim uljem za zagrevanje. Ona su pogodna za ove ciljeve, kao što su dokazala više godišnja iskustva za vreme svetskog rata, isto tako dobra, kao većina prirodnih sirovih ulja, koja su nađena na različitim mestima zemlje. U interesu ekonomičnog iskorišćavanja sirovih ulja bilo je od vajkada otežano, da se postigne znatan deo dobijanja za ciljeve upotrebe sa visokom vrednošću. Istorija industrije sirovih ulja ima svuda isto razvijanje. Najpre su služila sirova ulja posle prethodnog mehaničkog čišćenja kao ulje za zagrevanje, na pr. za parni kotao, i tek docnije saznalo se pronalazanjem metoda destilisanja, rafinisanja termičkog cepanja i hidratisanja, da se mogu proizvesti proizvodi sa visokom vrednošću, kao benzini, petroleum za osvetljenje i ulja za mazanje.

Stoga je bilo potrebno, da se i katro-nasti proizvodi, dobiveni pri pretvaranju u gas bituminih goriva, koji bi prema ranijim ispitivanjima trebali biti slično sastavljeni kao mnoge vrste sirovih ulja, da se podlegnu analogom hemiskom postupku pripremanja i oplemenjivanja, kao što se već odavno radi pri industrijskom prerađivanju sirovih ulja. Međutim se pokazalo, da se na ovome putu ne postiže ni pod kakvim uslovima ekonorski zadovoljavajući rezultati. Uzroci ovoga neuspaha osnivaju se u drugojačijim hemiskim sastavima, koji vrlo mnogo otstupaju od sastava sviju do sada

bliže ispitanih vrsta sirovog petroleuma. Dok se destilati sirovih ulja tretiranjem sa koncentrisanom sumpornom kiselinom ili sa tečnim sumpornim dioksidom mogu lako i sa ekonomski zadovoljavajućim rezultatom pretvoriti u proizvode sa većom vrednošću (ulja za osvetljenje i ulja za mazanje) dobivaju se prema postupku rafinisanja sa sumpornom kiselinom iz destilata sirovog katrana, na pr. iz ulja gasnog plamena, masnog ulja ili kanel ulja, sasvim minimalne količine rafinata, uopšte 10 do 15% neutralnog ulja, i poznati Edeleano-v postupak potpuno otpada (sравни F. Frank i K. Arnold, Časopis za primenjenu hemiju, knjiga 36, str. 217 (1923); dalje J. Marcusson i M. Picard, u istoj strani 253 i E. Eichwakt u istoj st. 311; W. Golliner hemija o gorivu knjiga 4 strana 7. (1923); Weissgerber i Mochrle, u istoj str. 81 F. Schütz, W. Buschmann i H. Eissench, izveštaj Nemačkog Hemiskog Društva knj. 56 str. 162, 809, 1091 i 1967 (1923) i u istoj knjiga 57 deo broj 84 i dva sledeća dela (1924), najzad F. Schütz: gorivo i Ekonomija Toplote, knjiga 5 str. 139—175 (1923).

Nađeno je dakle, da se destilati sirovog katrana iz kamenog ulja zatim mogu pretvoriti sa dobrim iskorišćavanjem u proizvode sa tehničkom visokom vrednošću, ako se iste podvrgnu naročitom novom postupku prečišćavanjem. Tako se dobivaju prema postupku niže opisanom s jedne strane pogone materije za automobile sa osobinama sličnim benzinu, koje su u odnosu na postojanost ležišta, boju, miris, specifičnu težinu, toplotni koeficijent, postojanost

na hladnoći i hemijsku indiferenciju, koje su jednorodne prema metalima kao gvožđe, bakar, cink, i njihove legure u svakom odnosu pogodnih materija dobivenih iz sirovih ulja, daju prema laku, uljima kokersanog katrana, naročito motornom benzolu koji nije ceo postojan na hladnoći, izvestan efekt koji je za 25% viši po kilogramu. Neutralni rafinatti koji ključaju na višoj temperaturi pogodni su kao rastvorno sredstvo za lakove, smole i firnisse i mogu u izvesnim slučajevima da zamene vrste benzina. Oni se mogu dalje pomešati sa kiselim uljima da posluže kao izlazni materijal za pripremanje veštačkih smola najrazličitije vrste. Destilati koji ključaju na temperaturi preko 300°, naročito neutralna ulja mogu u izvesnim slučajevima, na pr. kod katrana kanel uglja ili mrkog uglja naći primenu za dobijanje parafina i ulja za mazanje.

Ovaj novi postupak prečišćavanja i oplemenjavanja za tečne proizvode kod pretvaranja uglja u koks pri niskoj temperaturi postaju s jedne strane pri tretiranju ulja kako u tečnom tako i parnom agregatnom stanju sa relativno malim količinama kiseline koje sadrži vodu, na pr. sumporne kiseline, čija sadržina vode prema cilju upotrebe može varirati do velikih granica, ili organske sulfokiseline ili njeni rastvori, u hladnoći ili u toploti, u kontinualnom ili prekidanom pogonu, a s druge strane postaju alkalno dejstvujuća sredstva kao na pr. čvrste alkalije, hidrat-kreča, sulfidi alkalija ili druga alkalno dejstvujuća jedinjenja pod uticajem ponovo relativno malih količina, i to najbolje u usijanom stanju, dakle na temperaturama preko 100° i u odsutnosti vode. Po izdvajanju reagencija i sledujuće destilacije dobijaju se onda željeni rafinatti.

Postupak nije samo ograničen na deo ugljovodonika kod destilata sirovog katrana koji je uopšte obeležen kao neutralno ulje, već se odnosi na isti način i na kisela ulja, fenole kao i na nerazdvojene smeše oba ulja dobivene kao prve destilate. Za objašnjenje postupka neka su navedena nekoliko primera.

Primer I. 500 težišnih delova sirovog katanovog ulja, koje ključa između 170 i 320° i sadrži 41% alkalno rastvorljivih sastojaka, meša se postepeno sa 40 delova sumporne kiseline od 60° Bé i zatim zagreva 6 časova na 130 do 160°. Ulje izdvojeno iz smolastog taloga prečisti se destilacijom, pri čemu se dobijaju 380 delova jasnog rafinata sa žućkastom bojom.

Primer II. 500 težišnih delova tamnog katanovog fenola koji se dobiva kao sirovi produkt pri izdvajanju katanastih ulja sa alkalijama i pri izdvajanju, koje se zatim

vrši sa mineralnim kiselinama, zagreva se sa 30 delova sumporne kiseline od 60 Bé mešanjem i hlađenjem pri povratku 6 do 8 časova na 160 do 180° pošto se rashladi do 100° dodaje se 250 delova vrele vode, razdvoje se oba sloja i pročisti se gornji sloj ulja destilacijom. Pri tome se dobija 390 delova jasnog rafinata sa slabom žutom bojom, koji se dugo može sačuvati bez promene boje.

Primer III. 500 delova sirovog neutralnog katanastog ulja sa tačkom ključanja 170—320° pomeša se sa 50 delova sulfo kiseline sa naftalinom i zagreva 5 časova na 150° sa hlađenjem pri povratku. Proces se vrši na isti način kao što je opisano u primeru II. Dobijaju se 410 delova jasnog rafinata postojanog na svetlosti i vazduhu, koji se dugo može održati.

Primer IV. 100 delova katanastog ulja, koji za 84% ključa na 180—250° i sadrži od prilike 50% fenola, pomeša se sa jednim delom natrium-hidroksida u prahu i zagreva jedan čas sa hlađenjem pri povratku do slabog ključanja. Zatim se destilira tako tretirano ulje od ostatka i dobija se 84 dela prečišćenog katanastog ulja, koje ključa na 180—250°. Na suprot izlaznom produktu zadržava isto svoju jasnu boju i ne pretvara se više u smolu. Pri mućkanju sa rastvorenim natronovim lugom ne vrši se nikakvo oksidisanje, koje se raspoznaje po jako tamnom bojenju, kao što se primećuje kod prečišćenog ulja. Veštačka smola dobivena iz ulja tretiranog na taj način, odlikuje se jakom bojom i velikom postojanošću na svetlosti.

Primer V. Gasovi dobiveni pri procesu koji nastaje posle razdvajanja katrana, gasovi koji prema stepenu dejstva kondenzacionih uređenja dobivaju veću ili manju količinu lakih ulja u parnom stanju sporovode se kroz rastvor sumporne kiseline sa 10% vode, koji se zagreva od prilike na 100°. Gasovi i pare prolaze zatim alkalnu perionicu ili kulu zagradiranje, i potom se na poznati način oslobađaju pare tečnih ugljovodonika. Tako dobiveni laka ulja odlikuju se velikom postojanošću na svetlosti i vazduhu. Indiferentni su prema metalima, ne tamne docnije i u eksplozivnom motoru ne obrazuju nikakve smolaste taloge.

Primer VI. Sirova laka ulja dobivena kao prvi destilat sirovog katrana, koja ključaju od prilike do 170° i koja dobijaju 2—4% fenola, 1% baza (najviše piridin-baza), promerljive količine organskih sumpornih jedinjenja (merkaptani, sulfidi i tiofentela), aldehide, ketone, dalje male količine jako nezasićenih ugljovodonika kao butadijne, izopren, ciklopentadijen, dihidrobenzole, i t.d kao i homologe ovih osnovnih tela, sprovode

se zatim već poznatoj perionici sa rastvorenim alkalijama kroz jedan karburator, koji iste pretvara u parno stanje. Tako dobivena para dovodi se zatim u najprisniji dodir perionice prevučene olovom, koja se može izraditi slično kao perionica sa amonijakom kod pogona sa koksom, sa vrelom sumpornom kiselinom, na pr. 10—30% sadržine i zatim se hlađenjem ponovo kondenzuje. Materije, koje se lako pretvaraju u smolu kao i baze izdvajaju se pri ovom pranju kiselinama i dobiva se odličan rafinat sa 90—95% iskorišćavanja sirovog produkta, koji potpuno zadovoljava sve uslove t. j. koji se moraju postaviti pogonim materijama za motore.

Preimućstva ovoga pronalaska vide se odmah. Ona se sastoje u kontinualnom rafinisanju, u izbegavanju da se izdvajaju slojevi tečnosti, zatim u pripremi suvišnih kiselina svijiu vrsta od drugih pogona u minimalnoj upotrebi kiselina i velikom iskorišćavanju. Na suprot tome pruža rafinisanje sa koncentrisanom sumpornom kiselinom najviše 25% iskorišćavanja pri rafinisanju. Rafinisanje takvih sirovih produkata obeleženih kao katranasti benzin, ne može se nikako sprovesti pomoću edelanovog postupka, jer se ova ulja usled male sadržine zasi-

ćenih jedinjenja sličnih petroleumu mešaju u svakoj srazmeri pa čak i do — 12°, sa tečnom sumporastom kiselinom.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za rafinisanje katranastih ulja svijiu granica ključanja, naznačen time, što se ista tretiraju sa rastvorenim mineralnim kiselinama ili organskim sulfo-kiselinama.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se tretiranje vrši pri povećanoj temperaturi.

3. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se tretiranje ulja izvodi u parnom stanju.

4. Postupak za rafinisanje katranastih ulja, naznačen time, što se ista tretiraju sa alkalnim srestvima na povećanoj temperaturi, i to u takvim srazmerama količina, da se samo jedan relativno mali deo katranastih kiselina može vezati sa alkalijama.

5. Postupak prema zahtevu 4, naznačen time, što se neutralna ulja samo za sebe tretiraju sa alkalnim srestvima.

6. Postupak prema zahtevu 4, naznačen time, što se kisela ulja sama za sebe tretiraju.

Učinjeni od sa 50% upotrebljenog benzina sirovog katrana.

Primer II. Ako se 1000 delova benzina sirovog katrana sa tačkom ključanja 80° iz primera I zamene istom količinom jednog benzina sirovog katrana sa tačkom ključanja 110° i inače postupka na isti način, to se dobija bezbojni i bezmirisni ugljovodonič sa tačkom ključanja 290—310° koji ima visok viskozitet.

Primer III. Ako se 100 delova benzina sirovog katrana (tačka ključanja 80°) u primeru I zamene sa istom količinom benzina sirovog katrana sa tačkom ključanja 135—150° i ova meša dvaputa sa po 100 delova sumporne kiseline od 66° BÉ, pri običnoj temperaturi, to pokraj ugljovodonič sa tačkom ključa 135—180° izlazi kao glavni produkt jedno polimerno telo sa tačkom ključanja 330—360°. Kao ostatak dobija se bitra kao staklo smola, koje je vrlo slična kumaronskoj smoli i posleja na hladno čvrsta, a koja se lako rasivara u većini organskih sredstva za rastvaranje i treba da se upotrebi za izradu lakova i boja za premativanje.

Patentni zahtev:

Postupak za polimerizaciju lakih ulja sirovog katrana naznačen time, što se laka ulja obrađuju sa koncentrisanom sumpornom kiselinom na hladno, ili sa melim zagrevanjem.

Učinjena je pak interesantna opaska, da se laka ulja sirovog katrana, koja se mogu dobiti kako iz destilirajućih gasova tako i iz sirovog katrana, mogu obradom sa koncentrisanom sumpornom kiselinom na hladno, preobratiti delimično u više molekularne ugljovodonič, koji su potpuno bezmirisne, bistre kao voda i bezbojne tečnosti i kao rastvorljivo sredstvo za podmazivanje i tome slično omogućavanu široko razgranatu upotrebu. Istovremeno sa povećanjem tačke ključanja vezano je povećanje tačke zapalivanja i tačke sagorevanja kao i otpornosti. Tako odbivena ulja se ravnaju u svakom pogledu u njihovim fizičkim osobinama za tečnim bezbojnim parafinским uljem, trgovačkim parafinim likvidum. Prema vrši upotrebljenih lakih ulja dobijaju se pokraj polarizacionih produkata i amorfni smolasti kondenzacioni produkti koji se mogu upotrebiti kao veštačka smola.

Primer I: 1000 delova benzina sirovog katrana sa tačkom ključanja 80° inače se mešaju dvaput sa po 250 delova sumporne kiseline od 66° BÉ od prilike pola sata, i ostavljaju posle taloženja sloja kiseline. Ulje se ispira vodom i alkalijama, suši i destiluje. Najpre se dobija neizmenjen

