



# PATENTNI SPIS BR. 5342

**François Lavirotte, trgovac, Lyon, Francuska.**

Postupak prepariranja hydro-karbonskih materija kao petrolatuma i sličnog.

Prijava od 10. decembra 1926.

Važi od 1. oktobra 1927.

Sadržina ovoga izuma odnosi se na unapređenje u proizvodnji prečišćenih hidrokarbonskih (hydrocarbon) produkata a naročito petrolatuma (petrolatum) petrolatum ulja i njima sličnih proizvoda.

Predmet je ovoga izuma proces dobivanja vrlo čistoga petrolata i petrolatskog ulja. Sirovine za izradu tih produkata prema ovome izumu jesu petrolej ili ugljovodonična (hidrokarbonska) ulja, koja sadrže srazmerno visok procenat petrolata i (ili petrolatskog ulja spojenog sa znatnim količinama nečistih primesa) koji se pod dejstvom jake sumporne kiseline mogu pretvarati u čvrsta ili polučvrsta (nikako tekuća) ugljevitela i odvojiti od ugljovodonične materije.

Petrolatsko ulje, o kome je ovde reč, jeste teško petrolejsko ulje, iz kojega su uklonjene čvrste petrolatske čestice, bez boje, ukusa i mirisa.

Petrolat, o kojem je ovde reč, je amorfna supstanca, dobivena iz petrolejskog ulja — obično talog od neasfaličnog sirovog petroleja — koji je redovito čvrst ili gotovo čvrst pri atmosferskoj temperaturi.

Najbolja je za tu svrhu sumporna kiselina, koja u sebi sadrži prost sumporni anhidrit kao što je oleum ili pak pušljiva kiselina. Međutim povećanjem vremena reakcije, ili temperature pri kojoj se to provodi ili pak obojega, i druga slabija kiselina može biti vrlo upotrebljena.

Hidrokarbonski materijal ovako izložen dejstvu može biti sirov petrolatum, petro-

latum mast, izvesna ulja za mazanje tipa poznatog pod imenom crnih ulja tamno mašinsko ulje, tome slično ili pak mešavina istih. Mnogobrojni talozi od destilacije petroleja, pa ma bili i niskog stupnja mogu u mome poboljšanom procesu biti vrlo uspešno upotrebljeni.

Reakcija se može dobro provesti ako se dobije jedan srazmerno inertni hidrokarbonski materijal, koji je tečan pod dejstvom.

Takvo inertno sredstvo za rastvaranje može biti proizvod dobijen ovim procesom, premda i drugi hidrokarboni, koji nisu mnogo osetljivi za dejstvo jake sumporne kiseline, mogu isto biti upotrebljeni u tu svrhu.

Sledeći primer pokazuje tačnu proceduru kakva se ima primeniti pri upotrebi relativno inertnog sredstva za rastvaranje: uzeti jednako teške delove crnog ulja i relativno inertnog hidrokarbonskog materijala, ponajbolje neprofiltranog petrolatuma i jednog prethodnog postupka i pomešati ih pri temperaturi iznad tačke topljenja petrolatuma i izložiti dejstvu od 1.5 delova težine od 20% oleuma. Oleum se mora postepeno i polako dodavati i stalno mešati tako oprezno i pažljivo, tako da bi se predusreo nagao porast temperature.

U opšte valja naročito pripaziti da se temperatura ni u jednom delu reagirajuće mase ne popne iznad 170°C. Toplota mora biti udešena da održi istu temperaturu na visini od 120°C—160°C. Mešati se mora tako dugo dok se ne počnu obrazovati ugljevitela ili koks slična tela a može se produ-

žiti, ako želimo da predupredimo obrazovanje jedne koherentne ugljevitae mase.

Petrolatum iz jedne ranije operacije, iz koga su već odstranjene sve kiselo reagirajuće komponente, ostaje kao jedna tečnost.

Na ovaj način se može lako izbeći pregrevanje donjeg dela reagirajuće mase.

Pri razgrevanju sa slobodnim plamenom a u odsustvu internog ulja kao sredstva za rastvaranje sud bi se mogao napuniti ugljenikom i previsoko zagrevanje moglo bi imati za posledicu uništenje kojeg od vrednih produkata.

Da bi se ove teškoće sprečile upotrebljava se uljano kupatilo, parne cevi ili tome slično za zagrevanje suda u kome se vrši reakcija. Još jedno vrlo važno preimućstvo inerinog sredstva za rastvaranje je to što isti dopušta dobar dodir kiseline sa uljem.

Vreme zagrevanja može dosta varirati. Obično je dosta 24 časa, kada se radi sa 20% oleuma kod pomenute temperature i to kad se aplikuje jedno inertno ulje. Sumporni dioksid se odvaja u loku reakcije i kad ovaj gas prestane da izlazi u gustim količinama, onda se reakcija smatra završenom.

Tada se izuzima sav tečni produkt. On se sastoji od belog petrolatuma i sadrži ugljevite česlice a obično i jedan mali deo taložne kiseline. Nakon toga tečnost se valjano očisti, recimo neutralizacijom filtrovanjem. Podesan način neutralizacije jeste: mešati petrolatum sa 10% težine ilovače za filtrovanje i 1.5% težine jednog za neutralizovanje sredstva kao što je kalcijev karbonat.

U izvesnim slučajevima mešanje mora biti produženo 3—4 časa i to na temperaturi oko 120°C, iz razloga da bi se osigurala potpuna neutralizacija. U drugim slučajevima neutralizacija mnogo brže uspeva. Petrolatum se najbolje profiltruje kroz ilovaču i to dok još drži toplotu, koju je postigao za vreme reakcije. Filtar mora biti prilično zagrejan jednom parnom lulum ili nečim sličnim tako da bi olakšao tečenje petrolatuma.

Uljevita masa sadrži u sebi znatnu količinu petrolatuma, koji se odvaja iz mase na sledeći način: sva masa koja je ostala u reakcionom sudu dobro se izmrvi t. j. ako je isti u koherentnoj formi, i preruči u jedan ekstrakcioni aparat. Tu se izloži dejstvu jednog podesnog sredstva za rastvaranje kao što su nafta, benzol, ili tome slično koji rastvara petrolatum zadržan u masi čvrstih i polu čvrstih ugljevitih tela. Tako dobiveni rastvor izvadi se i zatim destiliše, da bi se odstranilo sredstvo za ra-

stvaranje. Petrolatum, iz koga je ovo rastvarajuće sredstvo izdvojeno, sada se neutralizuje i filtruje. Mogu se primeniti i drugi podesni metodi za izdvajanje petrolatuma od njegova rastvora kao: isparavanje i istapanje petrolata iz ugljenika i obratno istapanje ulja ili rastvornoga sredstva iz petrolata na način analogan onomu, na koji se ulje izdvaja iz parafinskog voska, ili pak toplim hidrauličkim presovanjem.

Jedna od najboljih procedura kada se ne upotrebljuje inertno uljano sredstvo za rastvaranje jeste sledeće: u prvoj fazi operacije sirov petrolatum ili drugi podesan hidrokarbon zagreva se nešto iznad njegove tačke topljenja, i to u sudu, koji ima mešalicu. Čim se sav petrolatum rastvori, onda se prestane sa zagrevanjem i mešalica se stavi u dejstvo, tako da sumporna kiselina koja sadrži oko 20% sumpornog anhidrita meša se takvom brzinom da temperatura ove mešavine ostane ispod 100°C a najbolje oko 70°C. Težina ove kiseline treba da bude oko 1.5 puta težina sirovog petrolatuma. Najbolje je da se kiselina dodaje postepeno i polako, na primer, u međuvremenu od 24 sata, i za sve vreme temperatura mešavine mora biti održana na visini od 60°C—70°C.

Produkt koji rezultira iz ovoga, jeste jedna jednolika tečna mešavina koja sadrži crvenkasto-žute sulfonirane sastojke. Ako je ova reakcija tačna i pravilno izvedena, onda se u bitnosti neće više pokazati slobodan ugljenik u smesi.

Druga faza operacije obuhvata zagrevanje smese od 160—170°C da bi se karbonizovali svi sulfonirani sastojci.

Obično se na dnu suda napravi jedan sloj koherentne karbonizovane mase, dok se međutim sva tečnost popne na vrh. Ovakav stupanj reakcije može trajati oko 48 časova. Čim je reakcija završena, mešavina se ostavi na stranu da se ohladi do 100°C i tečni proizvod, koji obično sadrži sulfonirane sastojke, koji su izbegli karbonizaciji, odvaja se.

Moguće je izvršiti karbonizaciju i u jednoj fazi, ali da bi se ovo izvelo, potrebna je mnogo veća temperatura (oko 200°C). No ovaj način se ne preporučuje, jer je vrlo teško kontrolisati reakciju i može se dogoditi da se mešavina upali, i onda ugljik se odvaja kao i u napred pomenutom slučaju.

Zaostali sulfonirani sastojci mogu se ukloniti ponovnom reakcijom kiseline. Neprečišćen petrolatum zajedno sa onim odvojenim iz ugljevitae mase (najbolje na način koji smo opisali) rastopi se i meša sa oleumom oko 20% jačine, srazmerno sa

oko 30—40 delova težine oleuma na 100 delova petrolatuma.

Pridodavanje kiseline može se regulisati kao što je gore opisano u prvoj fazi. Kada se doda kiselina, prestaje se mešati, a temperatura se povisi do najviše 150—160°C. Tako se ovi sulfonirani sastojci karbonizuju, a boja petrolatuma postaje svetložuta. Ova operacija iziskuje oko 36 časova. Količina ugljenika obrazovanoga na ovaj način je obično vrlo mala. Isto može biti ekstrahirano za odvajanje zaostalog petrolatuma, kao što je to ranije opisano. Tako dejstvu izloženi petrolatum ostavi se da se malo ohladi, a zatim se tečnost odvoji i profiltruje tako da se sve čestice ugljika odstrane.

U mesto da se delimično prečišćeni petrolatum još jednom izloži dejstvu kiseline, zaostali sulfonirani sastojci i ma koja druga nečistoća može se odvojiti ekstrahiranjem smese sa jednim podesnim sredstvom za rastvaranje, koje će rastvoriti samo petrolatum. Za tu svrhu najbolje je upotrebiti laku naftu, čija je krajnja tačka ključanje ispod 90°C. Takođe benzol i drugi rastvori podesni su za upotrebu.

Ja najradije vršim ove procese polaganim dodavanjem kiseline i produživanjem vremena reakcije, kao što je opisano. Uza sve to moguće je te procese i uskoriti, a da se pri tom ništa ne gubi na izvršnosti.

Tačni proizvod posle duge kisele reakcije ili ekstrakcije, može se filtrirati kroz ilovaču, — najbolje takovu koja je fino tučana i zagrejana. Filtar može biti napunjen sa dve trećine ilovače, a temperatura mase mora biti održana cirkulisanjem pare, kroz jednu cev ili tome slično. Tada se sav produkt petrolatuma propusti kroz filtara unutra što može biti izvršeno pod svakim povoljnim uslovima. Profiltrovani produkt je obično čisto beo, sve dolle dok kroz filtara ne propusti jednu izvesnu količinu petrolatuma, koja otprilike odgovara težini ilovače. Posle toga produkt ima zelenkastu boju, koja postepeno postaje tamnija, kad se ilovača sva istroši.

Cim filtriranje prestane delovati, ilovača, koja sadrži preostali petrolatum u količini jedne trećine od težine ilovače, ostavi se da se ohladi do 50°C i ekstrahira jednim podesnim za to sredstvom za rastvaranje kao što je nafta i t. d. Petrolatum se može osloboditi rastvora i to destilacijom poslednjega s tim da bude spreman za kondenzaciju.

Ilovača se može vaspоставiti na obični poznati način.

Sumporni dioksid koji se razvija kiselom reakcijom, može biti uklonjen jednim iscrpnim sredstvom i propustiti u kakav al-

kalni rastvor za obrazovanje bisulfida ili pak na koji drugi način. Dobro je upotrebiti 28% jačine rastvorenog natrijum karbonata za upijanje sumpornog dioksida.

Ugljevita materija, iz koje je petrolatum odvojen, greje se i to najbolje u jednoj peći koja se okreće do 400°C tako dugo dok se stvarno ne rasteraju sve supstance, koje se pri toj temperaturi mogu raspršiti. Tako dobijamo sumporni dioksid koji može biti uklonjen na gore pomenuti način. Ugljeviti materijal se ukloni iz peći i smelje u jednoj vodenici ili sličnom, tako da se materija pretvori u sitni prah, koji se nakon toga melne u zato napravljenu peć i zagreva se dok se sasvim ne zažari crvenkastom bojom a pored toga mora biti u vezi sa vazduhom.

Delimično sagorevanje uzeće maha, a obično jedna polovina karbona se utroši pri proizvodnji materije željene aktivnosti. Produženje sagorevanja može biti upravljeno količinom prostora izloženog mešanjem.

Na ovaj način ugljen postaje porozan i može lako da se upije. Aktivacija ugljena smatra se završenom kada se uzme jedna mala količina istoga i dobro izmučka sa vodom, sasvim se pokvasi i raspline po celoj vodi.

Rezultat procesa ovoga izuma jeste: proizvod petroleumskih produkata vrlo velikog stupnja čistoće. Karakteristika ovih produkata jeste: stvarno odsustvo boje, ukusa i mirisa. Kada se isti izloži vazduhu ili pak svetlosti, ostaje nepromenljiv pa makar stajao i mnogo duže vremena, pa ni sama kiselina niti pak alkalija ne može da deluje na njih pod normalnim okolnostima. Upoređujući sa prethodnim trgovačkim petroleumom glavna odlika toga novog produkta je sigurnost od nebojenja pri mešanju sa sumpornom kiselinom oko 95—98°C gustine na temperaturi od 100°C ili čak više.

Naročiti značaj tog izuma je taj, što se može da proizvodi iz mnogo inferijornijih materija, belog snežnog petrolatuma, koji ostaje nepromenljiv i pri dugom stajanju.

Razne alternativne procedure mogu biti prihvaćene u području privedenih zahteva, u kojima je moja namera, da polažem pravo na svu novinu koja je skopčana sa ovim izumom u koliko mi to prvenstvo izuma dozvoljava.

### Patentni zahtevi:

1. Postupak prečišćavanja hidrokarbonskih materija kao što su sirovi petrolatum, petrolatumovo mazivo, ulja za mazanje, tamna mašinska ulja i slično, koja sadržavaju sirov (neprerađen) petrolatum, naznačene time, što se pečena hidrokarbonska mate-

rija izlaže dejstvu jake sumporne kiseline pri povišenoj temperaturi, čime se, u njoj sadržane nepotrebne supstance pretvaraju u nerastvorljiva ugljevitela, a petrolatum ili njemu slični čisti hidrokarbon se izdvaja kao tečan proizvod.

2. Postupak prema zaht. 1, naznačen time, što se u svrhu eliminiranja preostale kiseline, dobiveni tečni proizvod neutralizuje i posle filtruje, čime se iz njega uklanjaju ugljevitela tela.

3. Postupak prema zaht. 1, naznačen time, što se petrolatum rastvara i time odvoji od ugljevitih tela.

4. Postupak prema zaht. 1, naznačen time, što se, posle odvajanja tečnog proizvoda od ugljevitih tela, hidrokarbonska materija, koja sadrži ugljevitela tela, rastvori i lime odvoji od ugljevitih tela.

5. Postupak prema zaht. 1, naznačen time, što se tečni petrolatumov proizvod rastvara u zasebnoj rastvornoj sredstvu, čime se uklanja od ugljevitih tela filtriranjem ili dekantiranjem, pa onda destilacijom ekstrahuje iz rastvornog sredstva.

6. Postupak prema zaht. 5, naznačen time što se sirovi petrolatum meša sa drugom hidrokarbonskom materijom, na koju sumporna kiselina ne reagira da ne bi sirovi petrolatum bio toliko gust.

7. Postupak prema zaht. 1, naznačen time, što je povišena temperatura između 70 i 100°C dok kiselo reagirajuća tela po-

stanu sulfonirana jedinjenja, a onda se povisuje na 160—200°C, da bi se sulfonirana jedinjenja karbonizovala.

8. Postupak prema zaht. 7, naznačen time, što se sa tečnošću, koja sadržavaju sulfonirana jedinjenja, što su umakla karbonizovanju, ponovo postupa na isti način.

9. Postupak prema zaht. 8, naznačen time, što se tečnost, koja sadržava sulfonirana jedinjenja, posle ponovnog postupka, filtruje ili dekantira, da bi bila uklonjena ovako obrazovana ugljevitela tela.

10. Postupak prema zaht. 1, naznačen time, što se povišena temperatura od 70-100°C primenjuje oko 24 sata da bi se neželjene supstance pretvorile u sulfonirana jedinjenja a onda se temperatura povisuje do 160—200°C za vreme od 48 sati, da bi se sulfonirana jedinjenja karbonizovala, event. preostala sulfonirana jedinjenja se karbonizuju ponovnim postupkom, a ugljevitela tela se odvajaju iz tečnosti dekantiranjem ili filtriranjem kroz fino usitnjenu glinu.

11. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se u čvrstom stanju eliminirana ugljevitela tela, koja još sadržavaju petrolatum samelju i izlažu dejstvu nekog rastvornog sredstva, kao nafta, benzol i t. d., a dobiveni rastvor se destiluje radi eliminiranja rastvornog sredstva, dok se petrolatum neutralizuje i filtruje.