



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34680

Jerzy Kowalski

(Zabrze, Polska)

i Błażej Roga

(Zabrze, Polska)

Kl. 12 o,

007c, 51

Sposób katalitycznego utleniania węglowodorów parafinowych

Udzielono z mocą od dnia 11 listopada 1948 r.

Znany jest sposób utleniania parafiny, ewentualnie w obecności katalizatorów, za pomocą tlenu albo gazów zawierających tlen. Jako produkt wyjściowy stosowano w tych przypadkach parafiny otrzymywane z olejów mineralnych lub ze smoły węgla brunatnego, o temperaturze mięknięcia 45 — 70°C, poza tym parafinę miękłą z syntezy Fischer-Tropscha (wrzącą w temperaturze od 320° do 420°C). Przed utlenianiem parafinę oczyszczono. Celem utleniania była produkcja kwasów tłuszczowych. Do tego celu stosowano również parafinę twardą z syntezy Fischer-Tropscha, wrzącą w temperaturze ponad 450°C, o temperaturze mięknięcia 95°C i wyższej. Próbowano ponadto utleniać i inne węglowodory parafinowe, np. węglowodory ciekłe albo gazowe. Przy stosowaniu znanego sposobu pracuje się kinetycznie, to jest stosując przepływ tlenu. Według wynalazku pracuje się

statycznie, to jest nie odprowadza się gazo produktów reakcji, lecz wprowadza się tlen gazy zawierające tlen do naczynia reakcyjnego w miarę zużycia tlenu. Ponieważ przy zn sposobie tworzą się znaczne ilości gazo produktów utlenionych, przypuszczać należy, że i przy sposobie według wynalazku nie na skutek tworzenia się gazowych produktów dalsze wprowadzanie tlenu będzie niemożliwe. Stwierdzono jednak, że gazy nie tworzą prawie wcale, jeśli pracuje się pod ciśnieniem co najmniej 5 atm. Jest rzeczą korzystną stosowanie ciśnienia ponad 10 atm., najlepiej 15 atm. Ciśnienie wyższe jest jednak również puszczalne. Postępuje się przy tym w ten sposób, że tlen wciąga się do naczynia, np. do klawu, i w miarę zużycia tlenu wciąga się coraz więcej tlenu. W celu uniknięcia szybkiego utleniania zwłaszcza w celu wykluczenia

wości wybuchów mogących przy tym nastąpić, wolną przestrzeń gazową w naczyniu reakcyjnym przed doprowadzeniem tlenu napełnia się azotem albo innym gazem obojętnym w ilości 20 — 30% objętościowych.

Przy znanym sposobie utleniania węglowodorów parafinowych prócz znacznych ilości gazowych produktów utleniania, tworzą się również większe ilości takich kwasów tłuszczowych, których temperatura wrzenia jest niższa od temperatury wrzenia produktu wyjściowego, na przykład przy utlenianiu parafiny miękkiej tworzą się kwasy o 1 — 10 atomach węgla. Równocześnie z utlenianiem następuje rozszczepianie parafin, a niekiedy utlenianie i dalszy rozkład nowo wytworzonych produktów. Wydajność żądanych kwasów (C_{10} — C_{20}) zostaje przez to zmniejszona i waga ich jest mniejsza od wagi produktu wyjściowego. W przeciwieństwie do tego, stosując sposób według wynalazku i mając twardą parafinę, jako produkt wyjściowy, prawie cała ilość doprowadzanego tlenu zostaje pochłonięta, przy czym tworzą się trwałe tlenowe produkty, o charakterze wosku. Nie tworzy się więc prawie wcale gaz i tworzą się tylko nikłe ilości kwasów o małej cząsteczce. Przeciętna długość łańcuchów węglowych w produktach końcowych jest znacznie większa, niż w produktach otrzymanych znanymi sposobami, a wytworzone substancje mają duże liczby wodorotlenowe i estrowe. Podczas gdy przy znanym sposobie wydajność żądanych kwasów tłuszczowych wynosi około 60 — 70% przy stosowaniu sposobu według wynalazku uzyskuje się wydajność ponad 100%. Poza twardą parafiną różnego pochodzenia stosować można wszelkie inne węglowodory parafinowe aż do benzyny włącznie. Jest rzeczą korzystną stosowanie węglowodorów wytworzonych przy syntezie metodą Fischer-Tropscha. Przy twardych parafinach innego pochodzenia część, która ma być poddawana utlenianiu, wydziela się przez destylację, w przeciwieństwie do znanego sposobu utleniania, według którego wydziela się parafiny o ustalonych temperaturach mięknienia przez pocenie. Tak samo, jeśli chodzi o ciekłe węglowodory parafinowe, temperatury wrzenia produktów wyjściowych winny leżeć w granicach możliwie wąskich. Zastosowanie mogą mieć produkty wyjściowe w stanie oczyszczonym albo nie oczyszczonym, o ile chodzi o produkty z syntezy Fischer-Tropscha. Korzystnym jest również fakt, iż np. parafiny z syntezy Fischer-Tropscha utleniają się szybciej, jeśli stosuje się je w stanie nie oczyszczonym. Ten fakt stoi w przeciwieństwie do doświadczeń czynionych przy dotychczas znanych

sposobach. Zanieczyszczenia produktu wyjściowego nie wpływają zupełnie na jakość produktu końcowego; w przypadku stosowania innych produktów wyjściowych musi być przeprowadzane dokładne oczyszczanie. Skład chemiczny i właściwości fizyczne tych produktów w miarę możliwości powinny odpowiadać składowi produktów otrzymywanych z syntezy Fischer-Tropscha.

Przy utlenianiu stosuje się temperatury wyższe od 70°C. Wyższe temperatury przyspieszają utlenianie. Z uwagi na kolor i inne właściwości produktu końcowego stosuje się temperatury od 90° do 150°C, korzystnie do 130°C. Czas wchłaniania tlenu jest zależny od rodzaju żadanego produktu końcowego. Przy stosowaniu parafiny twardej z syntezy Fischer-Tropscha zużywa się tlenu w ilości od 1 — 30% wagowych. Utlenianie przeprowadza się w autoklawie, zaopatrzoną korzystnie w mieszało, albo w wieżach ciśnieni, które są napełniane wypełniaczem. Przez mieszanie doprowadza się węglowodory w możliwie ścisły kontakt z tlenem. Jako materiał do budowy aparatury należy stosować tworzywa odporne na działanie kwasów organicznych, zwłaszcza nadają się do tego celu czyste aluminium lub stopy stali chromowej, np. V2A, lub remanit. Te ostatnie nie posiadają przyspieszających właściwości katalitycznych, przeciwnie w pewnych warunkach zwalniają przebieg reakcji utleniania, natomiast nie powodują zmian zabarwienia produktu końcowego. Aparatura z żelaza przyspiesza proces utleniania, powoduje jednak ciemne zabarwienie produktów końcowych, które działają przy tym nadżerająco. Ołowiu nie można stosować ze względu na tworzenie się mydła ołowianego. Jako katalizatory stosuje się znane katalizatory do utleniania węglowodorów parafinowych, np. organiczne związki manganu lub nadmanganian. Zwłaszcza dobrymi katalizatorami są związki pierwiastków pierwszej grupy układu okresowego (łącznie z amonem) zwłaszcza Li, Na, K i Rb, poza tym grupy drugiej Be, Zn i Cd, dalej aluminium, a zwłaszcza Al_2O_3 i kwas fosforowy. Korzystnie stosuje się chlorowcopochodne tych pierwiastków lub sole kwasów tłuszczowych. Stosuje się również dobrze tlenki i wodorotlenki. Katalizatory lub ich mieszaniny stosuje się korzystnie w stanie czystym, w stanie bezwodnym albo uwodnionym, ewentualnie w postaci żelu. Potrzebna ilość wynosi 0,1%, korzystnie jednak używa się ich w ilości 0,5 — 5% w stosunku do wagi węglowodorów. Z wyjątkiem produktów woskowych wyprodukowanych w obecności chlorku cynku, produkty końcowe nie

wykazują wcale albo prawie wcale żadnego zabarwienia. Przy zastosowaniu, jako katalizatora, chlorku cynku i, jako produktu wyjściowego, twardej parafiny z syntezy Fischer-Tropscha otrzymuje się produkty, które są twardsze od produktu wyjściowego. Jeśli pracuje się z wodnym chlorkiem cynku i parafiną, to wówczas w miarę zwiększania ilości wody obniża się twardość produktu końcowego. Przez dodanie haloidków potasowcowych do chlorku cynku można zmieniać twardość i właściwości produktu końcowego. Przy zastosowaniu Al_2O_3 i parafiny otrzymuje się bardzo miękkie i zdatne do emulgowania produkty, które nadają się zwłaszcza do produkcji sztucznych wazelin.

Chlorek berylu daje stosunkowo twardy воск, haloidki potasowców dają miękkie produkty o wyglądzie kości słoniowej. Na szczególną uwagę zasługują produkty, które dadzą się uzyskać z oleju dieslowego i benzyny ciężkiej z syntezy Fischer-Tropscha przez utlenianie. Chodzi tutaj albo o estry albo o kwasy, które po estryfikacji mogą mieć zastosowanie jako plastyfikatory albo emulgatory.

Przykład I. Do autoklawu o pojemności 1 litra zawierającego 300 g surowej parafiny twardej z syntezy Fischer-Tropscha (wytwarzanej pod średnim ciśnieniem) wtłacza się w temperaturze $110^{\circ}C$, w obecności bezwodnego chlorku cynku, tlen pod ciśnieniem 30 atm, przy czym świeży tlen wtłacza się w miarę jego zużycia tak, aby utrzymywać pożądane ciśnienie. Po wchłonięciu 10% tlenu w stosunku do wagi parafiny, ochładza się autoklaw, na dnie którego znajduje się około 3 g kwasu ciekłego, ponadto warstwę 320 g wosku brunatnego, który jest twardszy od wosku Carnauba.

Jeżeli 300 g tej samej parafiny traktuje się tlenem w mieszalniku szklanym w tej samej temperaturze co w przykładzie powyższym i również w obecności 3% chlorku cynku, przepuszczając 120 litrów tlenu na godzinę w ciągu 48 godzin, to po ukończeniu próby otrzymuje się produkt zabarwiony na brunatno, jednakże praktycznie nie zmieniony.

Przykład II. Pracuje się jak w przykładzie I, jednak w obecności 3% bezwodnego tlenku glinu. Po wchłonięciu 10% tlenu i zastygnięciu masy reakcyjnej na dnie autoklawu znajduje się 1,2 g kwasu i ponad nim w oddzie-

konej warstwie 325 g wosku o wyglądzie kości słoniowej.

Przykład III. 300 g oczyszczonej parafiny twardej z syntezy Fischer-Tropscha traktuje się, pod ciśnieniem 15 atm., w temperaturze $130^{\circ}C$, 32,6 g tlenu w mieszalniku z remanitu dodając (10 atm. tlenu i 5 atm. azotu) 3% chemicznie czystego chlorku sodu. W miarę zużycia się tlenu dodaje się go tak, aby utrzymywać żądane ciśnienie. Produkt utleniania o zabarwieniu jasno żółtym, posiada charakter wosku pszczelego i temperaturę mięknięcia $87^{\circ}C$, liczbę kwasową 91,6, liczbę OH 25,2.

Produkty ciekłe nie tworzą się przy tym.

Przykład IV. 300 g parafiny twardej, jak w powyższych przykładach, traktowano tlenem pod ciśnieniem w temperaturze $130^{\circ}C$ z dodatkiem 3% LiBr, jako katalizatora. Produkt utleniania miał charakter wosku i był zabarwiony na kolor jasno żółty. Temperatura mięknięcia wynosiła $86^{\circ}C$, liczba kwasowa 37,5, liczba zmydlenia 86, liczba OH 24, znaleziono tylko ślady produktów ciekłych.

Jeżeli w tym przykładzie nie stosować ciśnienia i przepuszczać tlen z prędkością 30 litrów na godzinę w ciągu 10 godzin, to otrzymuje się produkt reakcji prawie zupełnie czarno zabarwiony, o temperaturze mięknięcia $95^{\circ}C$, twardy, łamliwy i praktycznie nie zawierający tlenu.

Przykład V. 300 g czyszczonej parafiny twardej z syntezy Fischer-Tropscha traktowano tlenem pod ciśnieniem, jak w przykładzie IV, z dodatkiem 3% $MgCl_2$, jako katalizatora. Produkt utleniania miał charakter wosku pszczelego, zabarwienie ciemnożółte i posiadał temperaturę mięknięcia $86^{\circ}C$, liczbę kwasową 46,6, liczbę zmydlenia 85,9, liczbę OH 30,8. Produkty ciekłe nie tworzyły się przy tym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób katalitycznego utleniania węglowodórów parafinowych tlenem w podwyższonych temperaturach i pod ciśnieniem podwyższonym, znamienny tym, że do autoklawu zawierającego węglowodory parafinowe wtłacza się tlen lub gazy zawierające tlen nie odprowadzając gazów reakcyjnych.

Jerzy Kowalski
Błażej Roga