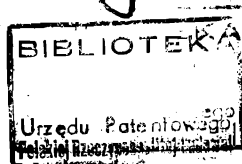


URZĄD PATENTOWY



C109 9/46



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24927.

Kl. 23 b, 1/04.

Naamlooze Vennootschap De Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Haga, Niderlandy).

**Sposób otrzymywania w stanie czystym lub prawie czystym olefinów
o przynajmniej pięciu atomach węgla w cząsteczce.**

Zgłoszono 1 maja 1934 r.

Udzielono 7 maja 1937 r.

Pierwszeństwo: 15 maja 1933 r. (Niderlandy).

Rozdzielanie mieszanin węglowodorów, otrzymywanych na przykład przez rozszczepianie oleju mineralnego, na ich składniki proste przez destylację cząstkową nie było dotychczas rzeczą możliwą, ponieważ mieszaniny te składają się z bardzo znacznej liczby poszczególnych węglowodorów.

Stosując destylację cząstkową można zatem otrzymywać olefiny wrzące w niskiej temperaturze w postaci takich produktów rozszczepienia, jak propen i buten. Przy ciągłej cząstkowej destylacji mieszaniny węglowodorów wrzących w wyższej

temperaturze posiadają budowę tak skomplikowaną, że otrzymywanie tym sposobem wyższych olefinów w stanie czystym lub prawie czystym jest, praktycznie biorąc rzeczą niemożliwą.

Stwierdzono, że można otrzymywać w stanie czystym lub prawie czystym również i olefiny wyższe stosując w charakterze materiału wyjściowego mieszaniny węglowodorów składające się całkowicie lub przeważnie z wyższych węglowodorów alifatycznych, rozszczepiając je i poddając następnie otrzymane produkty rozszczepienia destylacji cząstkowej. Odpowie-

dnim materiałem wyjściowym jest zwłaszcza parafina, lecz można stosować również mieszaniny węglowodorów zawierające ponad 20% parafiny.

Krzywe destylacji produktów rozszczepionych otrzymywanych z powyższych materiałów wyjściowych wskazują wznoszenie się załamane w postaci schodków.

W ten sposób produkty rozszczepiania parafiny po starannym frakcjonowaniu dają duże frakcje o zasadniczo stałym punkcie wrzenia oraz frakcje przejściowe, które są znacznie mniejsze. Zależnie od tego, czy materiał wyjściowy zawiera mniejszą lub większą ilość parafiny, krzywa w miarę zmniejszania się ilości parafiny w produktach wyjściowych staje się mniej załamana. Na rysunku przedstawione są krzywe destylacji I, II, III i IV produktów rozszczepiania otrzymanych z materiału wyjściowego zawierającego odpowiednio około 1%, 13%, 24% i 100% parafiny. Krzywe te wskazują wyraźnie na zwiększenie załamania się krzywej destylacji w miarę zwiększenia się ilości parafiny.

Wraz ze wzrostem temperatury wrzenia krzywa destylacji staje się mniej załamana.

Produkty rozszczepiania wykazujące w ich krzywej destylacji mniej lub bardziej widoczne załamanie schodkowe nadają się zwłaszcza do wytwarzania z nich zasadniczo prostych pochodnych, np. alkoholi, eterów lub estrów olefinów zawartych w tych produktach rozszczepienia.

Na przykład, 260 litrów rozszczepionej białej parafiny daje po rozfrakcjonowaniu około 50 litrów frakcji wrzącej w temperaturze 93° C, około 55 litrów frakcji wrzącej w temperaturze około 120° C i około 50 litrów frakcji wrzącej w temperaturze około 145° C, podczas gdy frakcji przejściowych otrzymuje się tylko około 50 litrów. Frakcje wrzące w temperaturze około 64°, 93°, 120° i 145° C zawierają głównie (odpowiednio) heksen, hepten, okten i no-

nen, które mogą służyć jako materiał wyjściowy do otrzymywania pochodnych tych olefinów, np. alkoholi, eterów, estrów.

Należy uważać, aby rozszczepianie przeprowadzać w niezbyt wysokich temperaturach ze względu na tworzenie się w wyższych temperaturach związków aromatycznych. Lepsze wyniki otrzymuje się przeprowadzając rozszczepianie w fazie gazowej niż w fazie ciekłej. Korzystnie jest materiały wyjściowe o wysokim punkcie wrzenia poddawać najpierw rozszczepianiu w fazie ciekłej, a potem dopiero rozszczepianiu w fazie gazowej.

Przykład I. Parafinę indyjską rozszczepia się w fazie gazowej w temperaturze 560° C, po czym produkty rozszczepiania poddaje się destylacji cząstkowej.

Frakcja wrząca w temperaturze 92,8 — 94,5° C posiadała liczbę bromową 154,5 (teoretyczna wartość w odniesieniu do heptenu wynosi 163,3). 392 g tej frakcji zmieszano z 1600 cm³ wody, do której dodano 20 cm³ 96%-owego H₂SO₄. W celu przemiany heptenu na chlorohydrynę dodano następnie kroplami 456 cm³ podchlorynu trzeciorzędowego butylu, po czym mieszaninę mieszano w ciągu 24 godzin w temperaturze 25° C. Następnie oddzielono górną warstwę i ciągle mieszając dodawało ją kroplami do 1 litra 30%-owego ługu sodowego ogrzanego do temperatury 116 — 118° C. Następnie przedestylowano mieszaninę trzeciorzędowego alkoholu butylowego, wody, tlenku heptenu i nieznacznej ilości nieprzemienionego heptenu. Górną warstwę otrzymanego destylatu spłukano wodą, wysuszono i przedestylowano otrzymując destylat w ilości 240,8 g tlenku heptenu w stanie czystym w temperaturze 143 — 145° C.

Przykład II. Frakcja rozszczepionego destylatu otrzymywanego według przykładu I wrzącą w temperaturze 143 — 147° C posiada liczbę bromową 119,0 (teoretyczna wartość w odniesieniu do nonenu wy-

nosi 127,0). Do 300 g tej frakcji dodawano kroplami w ciągu 30 min (ciągle mieszając) w temperaturze 0—5°C 486 g 90,3%-owego H_2SO_4 , po czym mieszano nadal w ciągu dalszych 30 minut w temperaturze 8—10°C. Następnie kwas siarkowy rozcieńczono wodą do stężenia 15%-owego i przez mieszaninę przedmuchiwało w ciągu 5 godzin parę wodną. Górną warstwę destylatu, która waży 268 g, potraktowano 50%-owym alkoholem etylowym w celu wydzielania alkoholu nonylowego z polimeru, przy czym alkohol nonylowy rozpuszcza się w 50%-owym alkoholu etylowym, a polimer pozostaje nierozpuszczony. Do rozcieńczonego roztworu alkoholowego dodano potażu, a otrzymaną warstwę górną przedestylowano najpierw w próżni, a następnie pod ciśnieniem normalnym. 224 g alkoholu przedestylowano w temperaturze 175—200°C, a otrzymany produkt, stosownie do stałych fizycznych (wskaźnik nietopliwości $n_{20}^D=1,4320$, ciężar właściwy $d_4^{20}=0,8270$), okazał się bardzo czystym metylo - *n* - heptylokarbinolem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania w stanie czystym lub prawie czystym olefinów o przynajmniej pięciu atomach węgla w cząsteczce, znamienny tym, że rozszczepia się w sposób znany, najkorzystniej w fazie gazowej i w temperaturach niezbyt wysokich, parafinę lub mieszaninę węglowodorów zawierających ponad 20% parafiny, po czym produkty rozszczepienia poddaje się destylacji cząstkowej w celu wydzielania co najmniej jednej frakcji o stałym zasadniczo punkcie wrzenia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że materiał wyjściowy rozszczepia się najpierw w fazie ciekłej, a potem jeszcze raz w fazie gazowej.

Naamlooze Vennootschap
De Bataafsche Petroleum
Maatschappij.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski.
rzecznik patentowy.

