



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

M. 22h¹, 1/04

Nr 46722

Kl. 22 h, 1/01
Kl. internat. C 09 f

Zakłady Chemiczne „Oświęcim“ *)

Oświęcim, Polska

C094 1/04

Sposób uwodorniania kalafonii

Patent trwa od dnia 27 grudnia 1961 r.

Surowa kalafonia stosowana do wytwarzania mydeł kalafoniowych służących jako emulgator przy polimeryzacji związków nienasyconych, np. przy syntezie kauczuku, powinna być poddawana działaniu wodoru w obecności katalizatora w celu uwodornienia zawartego w niej kwasu abietynowego, który jest inhibitorem procesów polimeryzacji. Jako katalizator do wszelkich uwodornień związków organicznych stosuje się przeważnie nikiel o rozwiniętej powierzchni. Taką postać niklu osiąga się przez ługowanie składników stopu niklu innymi metalami lub przez rozkład organicznych związków niklu. Okazało się, że do uwodorniania kalafonii szczególnie korzystne jest stosowanie niklu otrzymanego przez rozkład mrówczanu niklowego. Tak otrzymany nikiel jest bardzo aktyw-

ny i wszelkie manipulacje z nim muszą się odbywać w atmosferze beztlenowej, gdyż w przeciwnym razie ulega on utlenianiu i traci aktywność.

Celem wynalazku jest znalezienie sposobu wytwarzania aktywnego niklu z mrówczanu niklowego w postaci wygodnej do manipulacji, gdyż nie ulegającej samorzutnemu utlenianiu i oparciu na tym katalizatorze uwodorniania kalafonii.

Według wynalazku rozkład termiczny mrówczanu niklowego przeprowadza się w środowisku stopionej kalafonii. W tym celu mrówczanu niklowy ogrzewa się do temperatury 240–250°C mieszając go jednocześnie ze stopioną kalafonią. Nikiel metaliczny wydzielony w środowisku kalafonii odznacza się aktywnością i szczególnie rozwiniętą powierzchnią, którą przed wpływem tlenu chroni kalafonia. Tak przyrządzony katalizator niklowy może zawierać do 90% Ni. Do zawartości 30% Ni katalizator jest w tempera-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. Adam Grycz i inż. Maksymilian Durak.

turze powyżej topnienia kalafonii ciekłej i dlatego jest bardzo dogodny do dozowania. Katalizator może być także stosowany i w innych reakcjach uwodorniania związków organicznych, jeżeli okaże się w danych przypadkach, że obecność kalafonii nie jest szkodliwa.

W celu uwodornienia kalafonii, uprzednio przygotowany katalizator, który może być przechowywany dowolnie długo bez specjalnych środków ostrożności, odważa się w ilości odpowiadającej od 0,2—1% Ni w stosunku do ilości kalafonii, która ma być uwodorniona. Katalizator wprowadza się do reaktora wraz z surową kalafonią, którą poddaje się stopieniu, miesza mieszadłami lub barbotażem wodoru, po czym podwyższa ciśnienie w reaktorze. Okazało się, że przy zastosowaniu tego katalizatora nie jest potrzebne oczyszczanie kalafonii przez destylację, co jest konieczne w innych znanych procesach przeróbki kalafonii. Wysokość ciśnienia wodoru wpływa na szybkość uwodorniania, wobec czego winna być dostosowana do lokalnych warunków i wymagań w granicach od 10—500 atm. Szczególnie korzystne okazało się prowadzenie reakcji pod ciśnieniem 250 atm. przy temperaturze 210—230°C w obecności 0,25% niklu. Pełne uwodornienie zachodzi w tych warunkach w ciągu 0,5—1 godz. Korzystne jest dodawanie do niklu innych pierwiastków o znanym działaniu promotorów, a zwłaszcza miedzi, co według wynalazku może być łatwo dokonane przez dodawanie do mrówczanu niklowego danego pierwiastka w postaci związku organicznego rozkładającego się pod wpływem temperatury, podobnie jak rozkłada się mrówczan niklowy.

Nikiel użyty jako katalizator może być odzyskany z wysoką wydajnością, a mianowicie po skończonym uwodornianiu pozostawia się kalafonię stopioną w temperaturze 150—200°C zapewniającej jej doskonałą płynność. Po upływie kilku godzin następuje kompletne osadzenie się niklu na dnie naczynia. Inny sposób wydzielania niklu polega na zmydleniu kalafonii uwodornionej zawierającej katalizator i pozostawieniu roztworu mydła do odstania się lub przefiltrowanie tego roztworu. Odzyskany w ten sposób nikiel rozpuszcza się i przeprowadza w mrówczan w znany sposób.

Przykład. W celu przyrządzenia katalizatora 100 kg mrówczanu niklowego o zawartości

30 kg Ni oraz 70 kg kalafonii wprowadzono do reaktora wykonanego ze stali chromoniklowej, zaopatrzonego w mieszadło i ogrzewano podczas mieszania do temperatury 250° w ciągu 3 godzin. Podczas chłodzenia mieszano dalej, a przy temperaturze 140° wylewano do opakowań papierowych.

1000 kg kalafonii wprowadzono do autoklawu wykonanego ze stali chromoniklowej i podczas topienia dodano katalizator przyrządzony jak wyżej w ilości odpowiadającej 2,5 kg Ni. Po starannym wymieszaniu za pomocą mieszadła mechanicznego autoklaw zamknięto, przedmuchano azotem, a następnie wprowadzono wodór do ciśnienia 250 atm., które to ciśnienie okresowo uzupełniano nie dopuszczając do spadku poniżej 100 atm. Przebieg reakcji kontrolowano oznaczając liczbę jodową pobieranych próbek. Dla kontroli w próbkach oznaczano również współczynnik ekstynkcji światła ultrafioletowego przy 240 milimikronach, który wynosił około 1 zaś kalafonii surowej 25. Po skończonej reakcji i sprowadzeniu ciśnienia do atmosferycznego oraz po przedmuchaniu azotem, stopioną kalafonię utrzymywano w reaktorze przy temperaturze do około 180° w ciągu 5 godzin, po czym zdekantowano. Następnie z reaktora usunięto osad niklu, który nadawał się do przeróbki na nowy katalizator. Otrzymana uwodorniona kalafonia została następnie przerobiona na mydło, którego doskonałe zachowanie w reakcji syntezy kauczuku zostało stwierdzone.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób uwodorniania kalafonii wodorem pod ciśnieniem przy zastosowaniu katalizatora niklowego, otrzymanego przez rozkład mrówczanu niklowego, znamieny tym, że rozkład mrówczanu niklowego prowadzi się w środowisku stopionej kalafonii, wytwarzając zawiesinę niklu w kalafonii o stężeniu do 90% niklu, korzystnie 30%, po czym zawiesinę tę miesza się ze stopioną kalafonią, która ma być uwodorniona, a następnie na mieszaninę działa się wodorem w znany sposób.

Zakłady Chemiczne „Oświećim”

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel
rzecznik patentowy