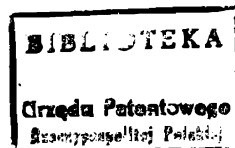


Warszawa, dnia 20 września 1952 r.

C 109 41/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34957

Jerzy Kowalski

Kl. 23c, 1/02

(Zabrze, Polska)

i Błażej Roga

(Zabrze, Polska)

Sposób traktowania alifatycznych węglowodorów elektrycznymi wyładowaniami

Udzielono z mocą od dnia 13 grudnia 1948 r.

Znane są sposoby traktowania olejów mineralnych i roślinnych oraz produktów uwodornienia węgla elektrycznymi wyładowaniami w celu otrzymania wysoko ciągliwych olejów smarowych (woltolizacja). Znane są również sposoby traktowania gazu oraz krakowanie olejów mineralnych za pomocą elektrycznych wyładowań.

Sposobem według wynalazku można z alifatycznych węglowodorów otrzymać wartościowe produkty nie posiadające właściwości olejów smarowych traktując je elektrycznymi wyładowaniami. Jako surowce stosuje się węglowodory otrzymane za pomocą syntezy Fischer-Tropscha. Korzystnie jest przed tym oddzielić węglowodory nie nasycone. Stosując węglowodory alifatyczne innego pochodzenia należy doprowadzić je do stopnia czystości odpowiadającego co najmniej czystości węglowodorów otrzymanych za pomocą syntezy Fischer-Tropscha.

Traktowanie elektryczne przeprowadza się

w fazie płynnej i przeprowadza się przy normalnej, zmniejszonej lub podwyższonej temperaturze aż do 200° C. Specjalnie korzystna jest praca w temperaturze normalnej. W przypadku stosowania stałej parafiny, korzystnie jest nie topić jej, lecz rozpuścić lub przeprowadzić w emulsję. Celem zapoczątkowania reakcji korzystnie jest domieszać materiały wyjściowe już traktowane elektrycznymi wyładowaniami, ewentualnie emulgatory.

Jako rodzaj elektrycznego wyładowania stosuje się tak zwane ciche elektryczne wyładowania lub wyładowania typu semikorony. Napięcie stosuje się 2000—20000 V, przeważnie 5000—15000 V. Jest też możliwe stosować znacznie wyższe napięcia aż do 50000 V i wyżej. Częstotliwość może wynosić 250—10000 okr./sek.

Reakcję przeprowadza się pod zmniejszonym albo podwyższonym ciśnieniem, zwykle 10—760 mm Hg.

Można pracować bez lub w obecności katalizatorów. Katalizatory stosuje się złożone w warstwach albo zawieszone w płynie. Elektrody można sporządzać z wybranego katalizatora. Można pracować sposobem ciągłym lub peripodycznie. W pierwszym przypadku odciąga się od czasu do czasu pewną ilość traktowanego materiału i dodaje się świeżego materiału wyjściowego.

Traktowanie przeprowadza się w obecności wodoru albo tlenu, przy czym trzeba jak najlepiej wymieszać gazy w płynie. Przy traktowaniu wodorem następuje najpierw izomeryzacja parafiny, tj. tworzenie się bogatych łańcuchów. Temperatura mięknienia parafin stałych obniża się, plastyczność materiału zwiększa się. W dalszym ciągu następuje rozkład molekularny oraz polimeryzacja i kondensacja. Przy zakończeniu reakcji, po przeprowadzonej izomeryzacji otrzymuje się np. masę nadającą się jako namiastka wosku ziemnego lub materiałów wyjściowych na maści. Przy użyciu jako surowca benzyny osiąga się zwiększenie liczby oktanowej. Produkty uzyskane w ten sposób z parafiny mieszają się ze zwykłymi rozpuszczalnikami np. z olejem terpentynowym itd., emulgują się z wodą i dają się przerabiać z dodatkami takimi jak np. tlenek cynku na maści fizjologicznie skuteczne. Jako katalizatory mogą być użyte przede wszystkim takie substancje, które znane są jako katalizatory w sposobach katalitycznego krakowania i izomeryzacji, np. używane w metodzie Houdry'ego. Katalizatorami są przeto Al_2O_3 , Cr_2O_3 oraz substancje o dużej powierzchni jak węgiel aktywny, ziemie absorbcyjne itd.

Przy traktowaniu węglowodorów alifatycznych wyładowaniami elektrycznymi w obecności tlenu albo gazów zawierających tlen następuje reakcja utleniania, przy czym tworzą się w pierwszym rzędzie alkohole i estry. Kwasów powstaje stosunkowo mało, również rozkład na niższe wrzące produkty jest mniejszy niż przy syntezie kwasów tłuszczowych. W celu utworzenia produktów podobnych do otrzymanych przy syntezie kwasów tłuszczowych pracuje się w temperaturach wyższych. Podczas gdy w znanych metodach utleniania parafin praktycznie żadna reakcja nie następuje w temperaturach poniżej $80^\circ C$, to przy zastosowaniu elektrycznych wyładowań reakcja odbywa się już przy normalnych a nawet obniżonych temperaturach. Produkty uzyskane z utlenienia są bezbarwne lub koloru słabo żółtego i posiadają dobry zapach. Podwyższenie temperatury przyczynia się do zwiększonego tworzenia się kwasów. Rozpuszczając lub emulgując materiał wyjściowy np. stałą parafinę można pracować poniżej temperatury mięknienia. Stosując

katalizatory można użyć np. takie jakich używa się przy znanej metodzie utleniania parafiny. Przede wszystkim jednak korzystne są następujące katalizatory: glin, jego tlenki i sole, małe ilości kwasów przeważnie kwasu fosforowego, borowego, chlorek cynku, sole metali alkalicznych i ziem alkalicznych, łącznie z solami amonowymi, szczególnie ich sole chlorowcowe.

Nasylenie tlenem można przeprowadzić do każdego wymaganego stopnia. Można więc zakończyć reakcję np. gdy liczba hydroksylowa wynosi 100—150 lub gdy większa część produktu jest rozpuszczalna w 80—90%-wym kwasie siarkowym. Związana ilość tlenu rozłożona jest stosunkowo równomiernie w całym przerabianym materiale.

Zbyt głębokie utlenianie doprowadza do uzyskania małowartościowych, niepożądanych produktów. W związku z tym korzystnie jest periodycznie lub ciągle odciągać część traktowanego materiału, oddzielać składniki zawierające tlen i nieprzereagowane substancje wprowadzać z powrotem do naczynia reakcyjnego. Ilość gazu można zmieniać w szerokich granicach, przy czym zużywana ilość jest znacznie mniejsza niż ilości stosowane w znanej syntezie kwasów tłuszczowych.

Przy traktowaniu węglowodorów alifatycznych wyładowaniami elektrycznymi w obecności wodoru lub tlenu można stosować domieszkę innych węglowodorów, przede wszystkim związków aromatycznych i naftenowych. Podane substancje częściowo biorą udział w reakcji, częściowo tworzą produkty kondensacji.

Przykład I. Parafinę miękką pochodzącą z syntezy Fischer — Tropacha, wrzącą w granicach temperatur 325— $450^\circ C$, traktuje się pod ciśnieniem 15—20 mm Hg w temperaturze $80^\circ C$ wyładowaniami prądu zmiennego o 5,5 kV i 1000 okr./sek. w obecności wodoru przez 36 godzin. Otrzymuje się miękką masę, przejrzystą jak szkło o wyglądzie naturalnej wazeliny. Liczba jodowa produktu wynosi 2,8.

Przykład II. Parafinę miękką pochodzącą z syntezy Fischer — Tropacha traktuje się wyładowaniami elektrycznymi jak w przykładzie I. pod ciśnieniem 30—40 mm Hg w temperaturze 70 — $80^\circ C$, przez 50 godzin. Otrzymuje się produkt końcowy podobny do wazeliny o punkcie mięknienia $77^\circ C$ i liczbie jodowej 11. Skóra natarta tym produktem nie posiada połysku.

Przykład III. Parafinę twardą pochodzącą z syntezy Fischer — Tropacha, wrzącą od $450^\circ C$ wzwyż o punkcie mięknienia $95^\circ C$, traktuje się wyładowaniami jak w przykładzie I, pod ciśnieniem 20—30 mm Hg i 7 kV. Produkt końcowy

jest plastyczny i można go przerabiać na pastę do podłóg.

Przykład IV. 120 cm³ ciężkiej benzyny pochodzącej z syntezy Fischer — Tropscha (ciśnieniowej) traktuje się tlenem pod ciśnieniem 35 mm Hg i wyładowaniami prądu zmiennego (7,3 KV 3 mA, 1000 okr./sek) przez około 16 godzin w rurze szklanej do ozonizacji. Materiał wyjściowy destyluje do 150° C — 1%, do 200° C — 94%. Produkt końcowy destyluje do 150° C — 27%, do 220° C — 51%, do 295° C — 16%. Liczba kwasowa produktu wynosi 5,35, liczba zmydlenia 11,4, liczba hydroksylowa 100.

Przykład V. 120 cm³ „kogasinu“, pochodzącego z syntezy Fischer — Tropscha traktuje się jak w przykładzie IV, jednak przy 9—10 KV i przez 11,5 godziny. Liczba kwasowa produktu końcowego wynosi 19,8, liczba zmydlenia 40,4, liczba hydroksylowa 128. Po oddzieleniu składników kwaśnych można przez traktowanie stężonym kwasem siarkowym otrzymać ciecz oleistą, z której zarówno w kwaśnym jak i alkalicznym roztworze, w temperaturze pokojowej i wyższej otrzymuje się trwałą pianę. Kwaśne i zmydlające się składniki, które najpierw oddziela się, nie mają typowego zapachu niskich kwasów tłuszczowych i dają pieniące się sole alkaliczne.

Przykład VI. 120 cm³ miękkiej parafiny pochodzącej z syntezy Fischer — Tropscha (ciśnieniowej) wrzącej w granicach temperatur 325—450° C traktuje się jak w przykładzie IV, jednak pod ciśnieniem 50 mm Hg i 9 KV przez 11 godzin. Produkt końcowy posiada liczbę kwa-

sową 7,5, liczbę zmydlenia 13,1 i liczbę hydroksylową 94. Materiał wyjściowy destyluje do 325° C — 0%, do 450° C — 97%. Produkt końcowy destyluje do 206° C — 0%, do 250° C — 0,9%, do 356° C — 19%, do 450° C — 61%, ponad 450° C — 17%. Analiza elementarna produktu jest następująca: frakcja do 356° C zawiera C = 80,8%, H = 13,5%, O = 5,7%; frakcja 356° C — 450° C zawiera C = 82,4%, H = 14,3%, O = 3,3%; frakcja powyżej 450° C zawiera C = 80,0%, H = 13,2%, O = 6,8%. Frakcja wrząca ponad 450° C jest woskiem nadającym się do otrzymywania emulsji i maści; posiada temperaturę krzepnięcia 54° C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób traktowania alifatycznych węglowodorów elektrycznymi wyładowaniami, zwłaszcza węglowodorów pochodzących z uwodornienia tlenku węgla, znamienny tym, że węglowodory te w stanie ciekłym nasycą się tlenem lub gazami zawierającymi tlen, albo wodorem lub gazami zawierającymi wodór i traktuje się elektrycznymi wyładowaniami o napięciu ponad 2000 V i częstotliwości ponad 250 okr./sek.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do węglowodorów alifatycznych dodaje się innych węglowodorów, przeważnie aromatycznych lub naftenowych.

Jerzy Kowalski

Błażej Roga