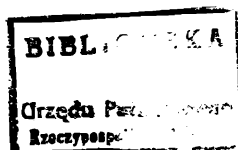


Warszawa, dnia 2 kwietnia 1952 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34808

Sana, narodni podnik

(Praga, Czechosłowacja)

Kl. 22 h, 2

22h¹, 7/00
C094, 7/00

Sposób uszlachetniania schnących i półschnących olejów

Zgłoszono 28 maja 1947 r.

Udzielono 25 października 1951 r.

Pierwszeństwo: 22 lipca 1942 r. (Niemcy)

Przedmiot wynalazku stanowi sposób uszlachetniania schnących i półschnących olejów. Sposoby uszlachetniania olejów schnących i półschnących stosowane dotychczas mają na celu wytwarzanie tak zwanych olejów zagęszczanych, przy czym podwójne wiązania kwasów linolowego i linolenowego olejów przechodzą w system wiązań podwójnych sprzężonych. Wiazania te przy zwykłe stosowanych sposobach otrzymywania olejów zagęszczanych są trwałe, pękają jednak w miarę postępującej polimeryzacji według zasady syntezy dienowej Diels-Alder'a.

Sposobem według wynalazku uszlachetnianie schnących i półschnących olejów prowadzi się przez ogrzewanie tak, aby przekształcenie wiązań podwójnych oleju na wiązania podwójne sprzężone osiągnęło wartość najwyższą, zaś stopień polimeryzacji wartość najniższą, to jest aby uszlachetniony olej pod względem gęstości nie różnił się prawie od oleju wyjściowego.

W przeciwieństwie do powyższego przy prawie wszystkich dotychczas znanych sposobach olej przekształcano przez ogrzewanie, wtłaczanie powietrza, chemiczne oddziaływanie lub przez dowolną kombinację tych sposobów w więcej lub mniej gęste produkty, przy czym stopień uszlachetniania przynajmniej pod względem odporności na działanie wody, czynników atmosferycznych, polysku, konsystencji i innych właściwości wzrastał wraz z lepkością uszlachetnianych olejów. Aby osiągnąć daleko idące uszlachetnienie oleju, np. lnianego, za gęszczano go do lepkości 100 — 200 poisów. Produkty otrzymane tym sposobem stosowane do malowania, należało rozcieńczać za pomocą rozpuszczalników jak olej terpentynowy, benzyna i środki podobne. Pomijając stratę rozpuszczalnika, rozcieńczanie miało tę niedogodność iż siła krycia i grubość warstwy farby ulegała zmniejszeniu w stopniu często niepożądanym.

Stwierdzono obecnie, że można przeprowadzić schnące lub półschnące oleje w sposób prosty i oszczędny w produkty nie wykazujące powyżej wspomnianych niedogodności.

Znany jest pokost oszczędnościowy przeznaczony do lakierowania szybkiego, otrzymywany przez wprowadzanie określonej ilości podgrzanego powietrza do ogrzewanego oleju lnianego do temperatury około 280° C, w której to temperaturze, w aparaturze specjalnej, rozpoczyna się polimeryzacja, przy czym temperatura wzrasta do 300° C i następuje przyspieszenie polimeryzacji. Przez ostudzenie, po upływie dwóch godzin otrzymuje się uszlachetniony olej zagęszczony posiadający znacznie niższą lepkość niż olej zagęszczany otrzymany zwykłym sposobem. W olejach otrzymanych powyższym sposobem ilość niespolimeryzowanych kwasów tłuszczowych o sprzężonych wiązaniach podwójnych nie ulega jednak zwiększeniu, jak to wynika z refrakcji i liczby dionowej. Należą więc one do typowo innej klasy olejów uszlachetnionych niż oleje otrzymywane sposobem według wynalazku, w których osiągnięto w wysokim stopniu produkty o systemie wiązań podwójnych sprzężonych przy zmniejszeniu stopnia polimeryzacji lub też jej zahamowaniu.

W piśmie chemicznym Weekblad 1941, str. 150 - 152 opisano traktowanie nienasyconych olejów ciekłym dwutlenkiem siarki w temperaturze 170 — 220° C i pod wysokim ciśnieniem, np. wyższym od 30 atm, przy czym tworzą się produkty o wiązaniach podwójnych sprzężonych, bez jednoczesnego przyspieszenia procesu polimeryzacji. Produkty otrzymane tym sposobem są podobne do produktów otrzymywanych sposobem według wynalazku. Sposób powyższy wymaga jednak pracy nieprzyjemnej z ciekłym dwutlenkiem siarki oraz użycia specjalnej aparatury wysokociśnieniowej.

W przeciwieństwie do powyższego, sposób według wynalazku przeprowadza się za pomocą zawierających siarkę katalizatorów metalicznych pod zwykłym ciśnieniem i w temperaturze niższej od temperatury wrzenia olejów zagęszczanych, która jest z reguły wyższa od temperatury 270° C. Stosowane do tego celu temperatury mogą się zmieniać w zależności od rodzaju i składu olejów i w wielu przypadkach wynoszą 170 — 220° C, najkorzystniej około 180° C.

Zawartość siarki w zawierających siarkę katalizatorach metalicznych, najkorzystniej niklowych, może się wahać w szerokich granicach. Już stosunkowo niewielka zawartość siarki wywiera dające się rozpoznać działanie, podczas gdy katalizatory metalowe nie zawierające siarki nie działają wcale. Do technicznego przeprowadzenia sposobu stosuje

się najkorzystniej katalizatory o zawartości siarki t — 5% obliczonych w stosunku do katalizatora metalowego

H. J. Watermann, C. V. Vlodrop i F. Althuisius opublikowali w J. Soc. Chem. Ind., 1938, str. 87 — 89 prace nad polimeryzacją oleju lnianego w obecności małych ilości siarki lub selenu.

Siarka działa w podanej postaci i opisanych tam warunkach wprost odwrotnie niż w sposobie według wynalazku, w którym katalizator przyspiesza tylko pierwsze stadium tworzenia się oleju zagęszczanego, mianowicie powstawanie wiązań podwójnych sprzężonych, podczas gdy w następnym drugim stadium zwiększania lepkości nie wywiera żadnego wpływu. I tak na przykład według tablicy I, olej po obróbce w ciągu 90 minut za pomocą 0,32% siarki w temperaturze 290° C posiadał gęstość $d_{4}^{20} = 0,9415$ (zwiększenie w stosunku do oleju wyjściowego o 0,0124 jednostki), refrakcję właściwą 0,3048 (obniżenie o 0,016 jednostki) i liczbę jodową 172 (obniżenie o 13 jednostek), podczas gdy olej obrobiony sposobem według wynalazku w temperaturze 180° C, np. w ciągu 60 min., posiadał gęstość 0,9330 (zwiększenie tylko o 0,0048 jednostki), refrakcję właściwą 0,3120 (zwiększenie o 0,051 jednostki i liczbę jodową 140,8 (wydatne obniżenie o 45,3 jednostek). Olej obrobiony sposobem według wynalazku posiadał lepkość 1,50 poise, a więc praktycznie nie był bardziej lepki niż olej wyjściowy.

Katalizatory stosowane według wynalazku mogą być użyte z nośnikiem lub bez nośnika znanego rodzaju, jak ziemi okrzemkowej, węgla aktywowanego.

Oleje obrobione w obecności tych katalizatorów wykazują przy niższej lepkości zdolność schnięcia już przy dodaniu niewielkich ilości środków przyspieszających schnięcie jak również szybszą polimeryzację, gdy poddać je dalszemu ogrzewaniu, o ile dla określonych celów lepkie oleje są potrzebne. Do tego celu oddzielenie katalizatora nie jest rzeczą konieczną, lecz korzystną.

Błonki wytworzone z olejów zagęszczanych sposobem według wynalazku przewyższają odpornością na działanie wody błonki z wysokowartościowych olejów zagęszczanych i błonki z oleju drzewnego. Podobieństwo tych olejów do oleju drzewnego, z którym posiadają cechę pokrewną wyrażającą się wysoką zawartością sprzężonych wiązań podwójnych, wyraża się również w tym, że w pewnych warunkach następuje tworzenie się jak i przy oleju drzewnym rysunków, jakie występują przy zamarzaniu szyb.

Oleje uszlachetnione sposobem według wynalazku łączą więc w sobie następujące zalety: zdolność szybkiego schnięcia, zwiększoną zdolność polime-

ryzacji, zdolność przeróbki na wysokowartościowe błony również bez użycia środków rozcieńczających, oraz zdolność wytwarzania błony o właściwościach błony z oleju drzewnego.

Jako katalizatory metalowe zawierające siarkę można np. stosować zawierające siarkę katalizatory niklowe lub kobaltowe.

Nadający się do tego sposobu katalizator niklowy można wytworzyć np. jak następuje:

Z wodnego roztworu siarczanu niklu w obecności ziemi okrzemkowej osadza się roztworem węglanu sodu w temperaturze około 80° C węglan niklu. Stosunek niklu do ziemi okrzemkowej wynosi przy tym 2:1. Osadzony węglan niklu odsysa się, kilkakrotnie wygotowuje w destylowanej wodzie i za każdym razem ponownie odsysa do chwili kiedy woda z przemycania będzie praktycznie wolna od siarczanu. Węglan niklu w postaci placka gotuje się w ciągu 3 godzin w 2%-owym roztworze sody, przy czym stosunek Na_2CO_3 i Ni wynosi w przybliżeniu 1:5, a następnie przemycana się go do uwolnienia od alkali.

Otrzymany w ten sposób węglan niklu wygotowuje się w 5%-owym roztworze siarczanu niklu, przy czym stosunek ilości niklu w węglanie niklu do ilości niklu zawartego w użytym roztworze siarczanu niklu wynosi w przybliżeniu 1:10. Osadu już więcej nie przemycana się. Wytworzony placek suszy się, miele mialko i redukuje w strumieniu wodoru w temperaturze około 500° C. Następuje przy tym redukcja węglanu niklu na nikiel i siarczanu niklu na siarczek niklu. Po ochłodzeniu wodor usuwa się za pomocą CO_2 , wolnego od tlenu. Katalizator przechowuje się w oleju unikając starannie dostępu powietrza, przy czym najkorzystniej stosuje się olej tego samego rodzaju co olej, który ma być uszlachetniany za pomocą katalizatora.

Zawierające siarkę katalizatory metalowe można wytworzyć również i w inny sposób.

Schnące i półschnące oleje obrobione sposobem według wynalazku można ogrzewać dalej w starcie przesączonym lub nie przesączonym. Ogrzewanie prowadzi się najkorzystniej przepuszczając gaz obojętny, zwłaszcza dwutlenek węgla.

Przykład I. 100 kg oczyszczonego oleju lnianego i 6 kg katalizatora, składającego się z 60% niklu, 3% siarki, związanej z nikiem i 37% ziemi okrzemkowej, miesza się w temperaturze 180° C, przepuszczając dwutlenek węgla. Po upływie pół godziny refrakcja właściwa produktu z pierwotnej wartości 0,3068 wzrasta do 0,3114, a po upływie godziny do 0,3122. Następnie wartość refrakcji zmniejsza się a jednocześnie wzrasta lepkość produktu. Po upływie dwóch godzin produkt reakcji ochładza się i przesącza. Produkt ostateczny wyka-

zuje refrakcję właściwą = 0,3118 i liczbę dienową = 26. Lepkość przy tym wynosi tylko 1,2 poisa, a więc w przybliżeniu podwójną wartość oleju lnianego.

Przykład II. 100 kg oczyszczonego oleju lnianego obrabia się jak powyżej w temperaturze 200° C za pomocą katalizatora kobaltowego pozbawionego nośnika o zawartości 5% siarki. Najwyższa wartość refrakcji właściwej wynosiła po upływie 4 godzin 0,3110. Liczba dienowa wynosiła 23 i lepkość 2,5 poisa.

Przykład III. 100 kg oczyszczonego oleju sojowego obrabia się jak wyżej za pomocą 6 kg użytego w przykładzie I katalizatora, w temperaturze 200° C. Refrakcja właściwa oleju wzrosła po upływie 2 godzin z 0,3054 do 0,3072 i dalej nie wzrastała. Po upływie 3 godzin reakcję przerwano. Lepkość produktu wynosiła wówczas 0,8 poisa.

Przykład IV. Otrzymany w przykładzie II przekształcony olej lniany ogrzewa się przepuszczając dwutlenek węgla do temperatury 285° C. Po upływie 6 godzin osiągnięto lepkość produktu o wartości 120 poisów/20° C. W przeciwieństwie do powyższego gotowanie nieobrobionego oleju lnianego do tej samej lepkości trwa 36 godzin.

Przykład V. Taki sam ładunek jak w przykładzie I ogrzewa się do temperatury 285° C. Po upływie 5 godzin osiągnięto lepkość 130 poisów/20° C. Katalizator oddziela się od oleju gorącego mającego temperaturę około 180° C za pomocą przesączania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uszlachetnienia olejów schnących i półschnących przez ogrzewanie, znamieny tym, że oleje ogrzewa się pod zwykłym ciśnieniem, w temperaturach niższych od temperatury wrzenia oleju, najkorzystniej około 180° C, w obecności zawierających siarkę katalizatorów metalowych.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosuje się zawierający siarkę katalizator niklowy.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że przekształcone oleje po oddzieleniu katalizatora przeprowadza się w olej zagęszczany za pomocą dalszego gotowania.
4. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że gotowanie olejów na oleje zagęszczane przeprowadza się bezpośrednio w obecności zawierających siarkę katalizatorów niklowych w temperaturach zwykle stosowanych.

Sana, národní podnik

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych