



Patent dodatkowy
do patentu

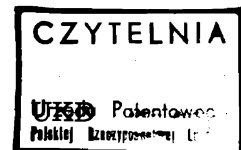
Kl. 21 f, 82/02

Zgłoszono: 08.I.1969 (P 131 111)

Pierwszeństwo: 05.XII.1968 Francja

MKP H 01 j, 61/20

Opublikowano: 20.V.1971



Współtwórcy wynalazku: Georges Lucas, Claude Viallet

Właściciel patentu: Société Nationale des Petroles d'Aquitaine, Tour
Aquitaine (Francja)

Wyladowcza lampa rtęciowa

1

Przedmiotem wynalazku jest wyladowcza lampa rtęciowa stosowana do reakcji fotochemicznych.

W wyladowczych lampach rtęciowych stosowanych do reakcji fotochemicznych znane jest eliminowanie promieniowania szkodliwego dla głównej reakcji i powodującego reakcje wtórne, wskutek których na ściankach lampy powstaje powłoka, ograniczająca wydajność reakcji i zanieczyszczająca wytwarzany produkt.

W celu uniknięcia powstawania tych powłok stosowano różne filtry, których rolę ewentualnie spełniała osłona lampy, względnie różne materiały umieszczone na drodze promieniowania w środowisku, w którym zachodzi reakcja.

Wyladowcza lampa rtęciowa według wynalazku posiada określone widmo emisyjne dla różnych reakcji fotochemicznych i pozwala uzyskać czysty produkt reakcji z optymalną wydajnością.

Rozkład widmowy wysyłanego promieniowania zależy głównie od rodzaju, ilości i wzajemnych proporcji różnych pierwiastków znajdujących się w obszarze wyladowania.

Można również określić maksymalną wydajność kwantową określonej reakcji fotochemicznej w zależności od głównych prążków widma promieniowania lampy, podobnie jak i zmiany tej wydajności w zależności od stężenia i rodzaju środowiska, w którym zachodzi reakcja.

Lampy wykonane według wynalazku mają tę zaletę, że wysyłają promieniowanie w przedziale

2

od 3600 do 6000 Å odpowiednie dla podstawowych reakcji, przy znacznie ograniczonym promieniowaniu wywołującym reakcje wtórne. W ten sposób przy stosowaniu tych lamp podczas fotochemicznego wytwarzania oksymów cykloalkanonów, a w szczególności oksymu cyklododekanonu, uzyskuje się znaczny wzrost wydajności rzędu 3—4 moli czystego oksymu dla 1 kWh.

W okresie powstawania niniejszego wynalazku przebadano jaki wpływ na aktywność lamp mają różne domieszki, takie jak halogenki pierwiastków grupy 3a i 3b układu okresowego, wprowadzane pojedynczo lub w mieszaninie i spełniające rolę środków uszlachetniających oraz jaki wpływ mają halogenki lantanowców.

Lampy według wynalazku są wysokoprężnymi lampami wyladowczymi z wyladowaniem w parach rtęci, zawierającymi ewentualnie jeden lub kilka gazów szlachetnych, uszlachetnionymi przez wprowadzenie do wnętrza lampy co najmniej jednego halogenka pierwiastka grup 3a i 3b układu okresowego, który może być połączony z halogenkiem metalu grupy lantanowców, przy czym całkowita zawartość halogenków może wahać się od 0,002 mg/cm³ do 1 mg/cm³, a najkorzystniej ich zawartość wynosi od 0,02 do 0,5 mg/cm³.

Lampy według wynalazku zawierają jeden halogenek pierwiastka grupy 3a, jak np. halogenek itru lub mogą one zawierać mieszaninę halogenków pierwiastków grupy 3a i 3b, jak np. mie-

szanina halogenków itru i indu lub mieszanina halogenków itru i talu. Wreszcie wszystkie poprzednio wymienione związki uszlachetniające można połączyć z halogenkiem metalu grupy lantanowców, jak np. halogenek holmu.

W przypadku kiedy mieszanina uszlachetniająca zawiera halogenki metali grup 3a i 3b, np. itru i indu, oraz halogenek lantanowca, np. holmu, stosunek wagowy tych halogenków może być rzędu:

halogenek itru	=	1
halogenek indu	=	2
halogenek holmu	=	1
halogenek itru	=	2

Zadowalające wyniki uzyskuje się wówczas, gdy zastosowana koncentracja halogenka holmu jest co najmniej równa koncentracji halogenka tego metalu grup 3a i 3b, który został wprowadzony w mniejszej ilości, a w szczególności wówczas, gdy zawiera się ona w granicach od 0,01 do 0,15 mg/cm².

Tytułem przykładu podano poniżej skład mieszaniny uszlachetniającej wprowadzanej do lampy według wynalazku:

0,200 — 0,250 mg/cm² jodku indu

0,100 — 0,125 mg/cm² jodku itru

0,05 — 0,07 mg/cm² jodku holmu

Jest rzeczą oczywistą, że łączna koncentracja mieszaniny uszlachetniającej oraz koncentracje poszczególnych czynników uszlachetniających mogą zmieniać się w szerokich granicach w zależności od wymiarów lampy. Wymiary lampy dobiera się, mając na uwadze uzyskanie maksymalnej mocy promieniowania wewnątrz układu reagującego w celu zapewnienia maksymalnej wydajności.

Wydajność tych lamp, rozumiana jako stosunek energii promieniowania do energii pobieranej, zapewnia lepszą wydajność reakcji fotochemicznych niezależnie od stosowanego procesu chemicznego.

Analizując widmo emitowane przez te lampy i biorąc przykładowo widmo lampy uszlachetnionej jodkami itru i indu, można stwierdzić, że względna moc promieniowania poniżej 4000 Å wynosi 1,2%, podczas gdy w przypadku lampy rtęciowej nieuszlachetnionej wynosi ona 18%.

Rozkład widmowy lampy uszlachetnionej jodkami itru i indu

λ [Å]	Względna moc promieniowania %	Moc dla poszczególnych długości fali (W)
3650	1,21	4,50
4080	2,87	10,60
4101	12,05	44,60
4250	2,25	8,30
4400	4,69	17,35
4511	58,61	217
4700	3,94	14,60
4900	4,02	14,90
5300	3,50	12,90
5580	6,85	25,35

Jedną z odmian lampy według wynalazku przewiduje możliwość wprowadzania do lampy chlorowca lub chlorowców w postaci niezwiązanej z wymienionymi wyżej pierwiastkami, którymi są najczęściej itr, ind, tal i holm. Wprowadzony chlorowiec powinien się tam znajdować w proporcji co najmniej równej ilości gramocząstek pierwiastków grup 3a i 3b oraz lantanowców znajdujących się w lampie.

Rozkład widmowy lampy rtęciowej

λ [Å]	Względna moc promieniowania %	Moc dla poszczególnych długości fali (W)
3132	0,65	0,30
3341	0,95	0,44
3650	15,27	7,08
3900	0,21	0,10
4047	9,02	4,18
4078	1,62	0,75
4358	21,49	9,97
4900	0,26	0,12
5461	28,56	13,25
5770/90	21,95	10,18

Przytoczone niżej przykłady, pozwolą ocenić znaczny wzrost wydajności uzyskany w przypadku stosowania lamp według wynalazku.

Przykład 1. Do reaktora, stanowiącego cylindryczny pojemnik ze szkła pyreksowego o średnicy wewnętrznej 110 mm i wysokości 200 mm, wyposażonego w nieuszlachetnioną lampę rtęciową 25 W zamkniętą w chłodzonej strumieniem wody rurze ze szkła pyreksowego, wprowadza się 150 g cykłododekanu w roztworze w 1650 g czterochloru węgla, następnie 50 g kwasu siarkowego o stężeniu 99%. Roztwór należy zmieszać i umieścić w temperaturze 15—20°C. Następnie wprowadza się 4,3 g chloru nitrozyłu w roztworze o stężeniu 10% w czterochloru węgla i zapala się lampę rtęciową.

Po raz pierwszy po 2 godzinach napromieniowania oraz po raz drugi po 4 godzinach napromieniowania wprowadza się po 4,3 g chloru nitrozyłu w roztworze o stężeniu 10% w czterochloru węgla (czyli w sumie 12,9 g chloru nitrozyłu).

Po całkowitym odbarwieniu roztworu organicznego, co następuje po 7 godzinach napromieniowania, przyrząd zostaje zatrzymany, a warstwa siarczanowa oddzielona; następnie roztwór organiczny zostaje przemyty przy użyciu niewielkiej ilości kwasu siarkowego o stężeniu 70%.

Roztwory siarczanów zostają połączone i wylane na sproszkowane szkło. Oksym zostaje wytrącony. Następnie się go filtruje, płucze w wodzie, a po wysuszeniu — poddaje krystalizacji w cykloheksanie. W ten sposób uzyskuje się 32,9 g oksymu cykłododekanonu topniejącego w temperaturze 132—133°C, co odpowiada wydajności 188 g/kWh.

Przykład 2. Postępuje się jak w przykładzie 1, lecz stosując lampę 25 W uszlachetnioną jodkiem itru. Można stwierdzić, że w celu odbarwie-

nia roztworu należy wprowadzić w trzech dawkach 20,1 g chlorku nitrozyłu. Po 7 godzinach napromieniowania uzyskuje się 53,9 g oksymu, co odpowiada wydajności 310,20 g/kWh.

Przykład 3. Postępuje się tak jak w przykładzie 1, lecz stosując lampę uszlachetnioną mieszaniną jodków itru i indu.

W celu odbarwienia roztworu należy wprowadzić w trzech dawkach 22 g chlorku nitrozyłu, uzyskując po 7 godzinach napromieniowania 59,5 g oksymu cyklododekanonu, co odpowiada wydajności 340 g/kWh.

Przykład 4. Postępuje się tak jak w przykładzie 1, lecz stosując lampę uszlachetnioną mieszaniną jodków itru i talu.

Należy wprowadzić w trzech dawkach 20,1 g chlorku nitrozyłu. Po 7 godzinach napromieniowania uzyskuje się 54,79 g oksymu cyklododekanonu, co odpowiada wydajności 319 g/kWh.

Przykład 5. Postępuje się tak jak w przykładzie 2, lecz stosując lampę zawierającą mieszaninę jodków itru i holmu i wprowadzając 25 g NOCl. Uzyskuje się 66,1 g oksymu cyklododekanonu, co odpowiada wydajności 377 g/kWh.

Przykład 6. Postępuje się tak jak w przykładzie 3, lecz stosując lampę zawierającą oprócz jodków itru i indu również jodek holmu.

Należy wprowadzić 46,3 g chlorku nitrozyłu, uzyskując 126 g oksymu, co odpowiada wydajności 720 g/kWh.

Przykład 7. Postępuje się tak jak w przykładzie 4, lecz stosując lampę zawierającą oprócz jodków itru i talu również jodek holmu.

Należy wprowadzić 45,4 g chlorku nitrozyłu, uzyskując 119 g oksymu, co odpowiada wydajności 680 g/kWh.

Następne przykłady wskazują na to, że przy zastosowaniu innej metody technologicznej i lamp innej mocy wzrost wydajności uzyskiwany na skutek stosowania lamp uszlachetnionych zgodnie z wynalazkiem jest tego samego rzędu.

Przykład 8. Do reaktora, stanowiącego pojemnik cylindryczny ze szkła pyreksowego o średnicy 130 mm i wysokości 350 mm, wyposażonego w mieszalnik, termometr, rury do wprowadzania i odprowadzania gazów, wprowadza się 600 g cyklododekanu w roztworze w 3000 g czterochlorku węgla i 150 g kwasu siarkowego. Stosuje się lampę rtęciową wysokoprężną 75 W, umieszczoną pionowo wzdłuż osi reaktora w chłodzonej strumieniem wody osłonie ze szkła pyreksowego. Uruchamia się mieszalnik i zapala lampę.

Na dno płynu wprowadza się wówczas z prędkością 30 l/godz. mieszaninę gazową chlorku nitrozyłu i kwasu solnego w stosunku molowym NOCl/HCl równym 1/8. Temperaturę mieszaniny reagującej utrzymuje się w granicach 15–20°C. Po 6 godzinach reakcji przerywa się napromieniowanie, warstwę siarczanów zlewa się na sproszkowane szkło; następnie — po neutralizacji z użyciem rozcieńczonej sody kaustycznej — uzyskuje się 90 g oksymu cyklododekanonu, co odpowiada wydajności 200 g/kWh.

Przykład 9. Korzysta się z tego samego reaktora co w przykładzie 8, stosując lampę 75 W

uszlachetnioną jodkami indu i itru. Dodaje się 400 g kwasu siarkowego o stężeniu 99% i wprowadza się z prędkością 75 l/godz. mieszaninę gazową chlorku nitrozyłu z kwasem solnym. Po 6 godzinach napromieniowania uzyskuje się 265,5 g oksymu cyklododekanonu, co odpowiada wydajności 592,9 g/kWh.

Przykład 10. Postępuje się tak jak w przykładzie 8, lecz stosując lampę 75 W uszlachetnioną jodkami itru, indu i holmu. Wprowadza się 450 g kwasu siarkowego o stężeniu 99%, a prędkość przepływu mieszaniny chlorku nitrozyłu z kwasem solnym wynosi 90 l/godz. Po 6 godzinach napromieniowania uzyskuje się 324 g oksymu cyklododekanonu, co odpowiada wydajności 720 g/kWh.

Przykład 11. Do takiego samego reaktora jak opisano w przykładzie 9, wyposażonego w taką samą lampę, wprowadza się 3 litry cykloheksanu. Dodaje się 450 g kwasu siarkowego i przepuszcza się z prędkością 90 l/godz. mieszaninę gazową chlorku nitrozyłu z kwasem solnym. Po 6 godzinach napromieniowania uzyskuje się 216 g oksymu cykloheksanonu, co odpowiada wydajności 480 g/kWh.

Dane w tablicy 1 pozwolą przeprowadzić porównanie wydajności uzyskiwanej przy zastosowaniu lamp według wynalazku oraz lamp nieuszlachetnionych. Jako poziom odniesienia przyjęto wydajność uzyskaną w przykładzie 8 (200 g/kWh).

Tablica 1

Lampa	Oksym cyklododekanonu wydajność g/kWh	Zużycie energii kWh/kg oksymu	Stosunek wydajności lamp uszlachetnionych do wydajności lamp nieuszlachetnionych
Przykład 1 Hg	188	5,3	
„ 8 Hg	200	5	1
jodki			
Przykład 2 Y	310	3,2	1,55
„ 5 Y+Ho	377	2,6	1,88
jodki			
Przykład 3 Y+In	340	2,9	1,70
„ 9 Y+In	592	1,6	2,96
„ 6 Y+In+Ho	720	1,3	3,60
„ 10 Y+In+Ho	720	1,3	3,60
jodki			
Przykład 4 Y+Tl	319	3,1	1,59
„ 7 Y+Tl+Ho	680	1,4	3,40

Zastrzeżenia patentowe

1. Wyladowcza lampa rtęciowa wysokoprężna przeznaczona do reakcji fotochemicznych, **znamienna tym**, że zawiera środki uszlachetniające stanowiące co najmniej jeden halogenek pierwia-

stka grupy 3a układu okresowego, który może być połączony z halogenkiem grupy 3b i/lub z halogenkiem metalu grupy lantanowców, przy czym stężenie mieszaniny uszlachetniającej wynosi od 0,002 mg/cm³ do 1 mg/cm³, a najkorzystniej od 0,02 mg/cm³ do 0,5 mg/cm³.

2. Wyładowcza lampa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że środek uszlachetniający stanowi mieszanina halogenków itru i indu.

3. Wyładowcza lampa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że środek uszlachetniający stanowi mieszanina halogenków itru i talu.

4. Wyładowcza lampa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że środek uszlachetniający stanowi mieszanina halogenków itru i holmu.

5. Wyładowcza lampa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że środek uszlachetniający stanowi mieszanina halogenków itru, indu i holmu.

6. Wyładowcza lampa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że środek uszlachetniający stanowi mieszanina halogenków itru, talu i holmu.

7. Wyładowcza lampa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że stosunek wagowy koncentracji halogenka pierwiastka grupy 3a (itru) do koncentracji halogenka pierwiastka grupy 3b (indu-talu) wynosi 1/2.

8. Wyładowcza lampa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że stosunek wagowy koncentracji halogenka metalu grupy lantanowców do koncentracji halogenka pierwiastka grupy 3a wynosi 1/2.