



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45454

Kl. 12 o, 2/01

Imperial Chemical Industries Limited

Londyn, Wielka Brytania

Sposób stabilizowania trójchloroetyleny lub metylochloroformu

Patent trwa od dnia 28 kwietnia 1960 r.

Pierwszeństwo: 1 maja 1959 r. dla zastrz. 5; 10 lutego 1960 r. dla zastrz. 6;

13 kwietnia 1960 r. dla zastrz. 1—4, 7, 8 (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy sposobu stabilizowania chlorowanych węglowodorów. Ściślej odnosi się do sposobu stabilizowania trójchloroetyleny i metylochloroformu przeciwko rozkładowi powodowanemu katalitycznym działaniem metalu.

Wiadomo, że chlorowane węglowodory mają skłonność do rozkładu w różnym stopniu podczas transportu, przechowywania i użytkowania. Z chlorowanych węglowodorów trójchloroetylen i metylochloroform wskutek swych właściwości są szczególnie pożyteczne jako rozpuszczalniki zwłaszcza w odtłuszczaniu wyrobów metalowych. Rozpuszczalniki te jednakże mają skłonność do ulegania rozkładowi przez samokondensację, prowadzącą do wytworzenia kwasowości i jak wiadomo na reakcję tę wpływają katalitycznie niektóre metale, szczególnie glin i stopy glinowe, przy czym rozkład ten zachodzi jeszcze łatwiej pod wpływem ciepła.

Rozkład ten jest bardzo niepożądany ze

względem na wywoływaną przez kwas korozję i ponieważ w obecności aktywnych metali reakcja zachodzi energicznie z tworzeniem znacznych ilości substancji smołowych w rozpuszczalnikach.

W procesach odtłuszczania metalu chlorowane rozpuszczalniki można stosować na zimno lub gorąco, często w temperaturze wrzenia, do usuwania oleju, tłuszczu i związków tłuszczowych razem z nierozpuszczalnymi cząstkami metalu, z powierzchni wyrobów metalowych. Powstająca kwasowość w rozpuszczalniku może powodować szkodliwą korozję odtłuszczanego urządzenia i ponadto, jeśli jest ono wykonane z metali zdolnych do reakcji, takich jak glin, to przy odtłuszczaniu w rozpuszczalnikach kwas, głównie kwas solny, może atakować metal tworząc chlorki metali. Drobne cząstki metalu bardzo często obecne na powierzchni wyrobów metalowych, mających podlegać trak-

towaniu w urządzeniu do odtłuszczania, zmywają się z powierzchni metalu razem z tłuszczem i brudem za pomocą rozpuszczalnika odtłuszczającego i zbierają w urządzeniu. Ten bardzo rozdrobniony materiał, jeżeli zawiera glin lub podobnie zdolne do reakcji metale, będzie reagować bardzo łatwo z obecnym kwasem solnym tworząc chlorki metalu. Wiadomo, że glin i chlorek glinowy wpływają silnie katalitycznie na rozkład trójchloroetyleny i metylochloformu i gdy rozkład się zacznie, w obecności glinu szybko dochodzi do znacznych rozmiarów.

Wynalazek dostarcza sposobu stabilizowania trójchloroetyleny i metylochloformu polegającego na włączaniu do chlorowanych węglowodorów małej ilości alifatycznego monoketonu, którego temperatura wrzenia nie przekracza 130°C. Przez stabilizowanie rozumie się zahamowanie w chlorowanych węglowodorach rozkładu katalizowanego przez metale.

Alifatyczne monoketony są naogół rozpuszczalne w rozpuszczalnikach aromatycznych i nie reagują z olejem, tłuszczem i związkami tłuszczowymi znajdującymi się na powierzchni wyrobów, które powszechnie odtłuszcza się w tych rozpuszczalnikach. Dlatego alifatyczne monoketony są odpowiednie jako stabilizatory dla trójchloroetyleny i metylochloformu. W zwykłych procesach odtłuszczania metali wyroby poddawane tej obróbce traktuje się wrzącym rozpuszczalnikiem lub jego parami i para rozpuszczalnika uwalniana w sposób ciągły z większej części wrzącej cieczy musi być kondensowana z powrotem do stanu ciekłego. Nawet jeżeli stosuje się rozpuszczalniki zimne, jak to często ma miejsce w przypadku metylochloformu, jeśli pewna ilość tłuszczu i brudu nagromadzi się w rozpuszczalniku w trakcie procesu odtłuszczania, brudny rozpuszczalnik należy przedestylować, żeby odzyskać cenny czysty rozpuszczalnik. Odpowiedni stabilizator poza zdolnością do wykonania swojej funkcji chemicznej stabilizowania powinien posiadać odpowiednią temperaturę wrzenia tak, żeby nie oddzielał się w większym stopniu od rozpuszczalnika w czasie destylacji. Z tych powodów ogranicza się w sposobie według wynalazku ketonowe stabilizatory do tych alifatycznych monoketonów, których temperatura wrzenia nie przekracza 130°C. Korzystnie jest stosować etylometyloketon, ponieważ wywołuje on bardzo dobry efekt stabilizowania i posiada temperaturę wrzenia 80°C bliską temperaturze wrzenia obu chlorowanych rozpuszczalników.

Stwierdzono również, że niżej wrzący aceton jest skutecznym inhibitorem rozkładu trójchloroetyleny i metylochloformu przy katalitycznym działaniu metalu, zwłaszcza aceton jest szczególnie pożytecznym stabilizatorem rozkładu metylochloformu, gdy ten ostatni jest stosowany na zimno do odtłuszczania metalu, to znaczy w warunkach, gdy ciągła destylacja rozpuszczalnika, sprzyjająca oddzieleniu niskowrzącego stabilizatora, nie zachodzi w procesie. Wyżej wrzące ketony z grupy wymienionej poprzednio, np. izopropylometyloketon i dwuetyloketon, są także skutecznymi inhibitorami reakcji rozkładu katalizowanej przez metal, szczególnie trójchloroetyleny.

W celu skutecznego stabilizowania chlorowanych węglowodorów ilość wymaganego stabilizatora ketonowego zależy w pewnej mierze od związku, który ma być stabilizowany i warunków w których ma być stosowany. W przypadku trójchloroetyleny stwierdzono, że ilości w przybliżeniu 0,1—0,4% wagowych są najodpowiedniejsze, lecz znacznie większe ilości aż do 5% wagowych można w razie potrzeby korzystnie stosować. Ilości tak małe jak 0,01% wagowych dają zjawisko stabilizowania, lecz w praktyce jeżeli rozpuszczalnik jest utrzymywany w temperaturze wrzenia w ciągu długiego okresu czasu jest wskazane stosowanie co najmniej 0,1% wagowych stabilizatora ketonowego.

W celu skutecznego stabilizowania metylochloformu wymagana ilość stabilizatora ketonowego wynosi zazwyczaj 1—4% wagowych, lecz większe ilości aż do w przybliżeniu 10% wagowych można stosować, jeśli to jest pożądane. Ilości tak małe jak 0,1% wagowych wywołują już zjawisko stabilizacji, lecz w praktyce zaleca się stosowanie w tym przypadku co najmniej 1% wagowy stabilizatora ketonowego. Stabilizatory ketonowe w sposobie według wynalazku mogą być stosowane w połączeniu z normalnie przyjętymi układami stabilizującymi. Np. wiadomo, że rozkład chlorowcowanych węglowodorów może zachodzić przez utlenienie pod wpływem światła i ciepła, w miarę wzrastania kwasowości i proponowano hamować tego rodzaju rozkład przez stosowanie różnych czynników, np. przeciwutleniaczy i akceptorów kwasu. Zgodnie z tym, w sposobie według wynalazku do chlorowanych węglowodorów w celu zahamowania rozkładu pod katalitycznym działaniem metalu, można dodawać prócz stabilizatorów ketonowych zwykle środki zapobiegające rozkładowi.

Wynalazek wyjaśniają bez ograniczania go następujące przykłady, w których procenty i części są wagowe.

Przykład I. 0,25% etylometyloketonu dodano do 50 ml niestabilizowanego trójkloroetyleny i mieszaninę ogrzewano do wrzenia w sposób ciągły pod chłodnicą zwrotną w kolbie, która zawiera także 5 g sproszkowanego glinu i 0,5 g sproszkowanego chlorku glinowego. Po 140 godzinach zaszło lekkie odbarwienie cieczy, lecz nie było widocznego szybkiego rozkładu chemicznego.

W badaniu kontrolnym 50 ml niestabilizowanego trójkloroetyleny ogrzewano do wrzenia w ten sam sposób z 5 g sproszkowanego glinu i 0,5 g sproszkowanego chlorku glinowego, lecz bez dodawania etylometyloketonu. Po 6 godzinach zaszła energiczna reakcja, w której wydzielali się pary kwasu solnego i smolista substancja przerzucana była do chłodnicy.

Te przyspieszone badania prowadzone w obecności subtelnie rozdrobnionego glinu i chlorku glinowego wykazują skutek uderzeniowy działania stabilizatora ketonowego w zahamowaniu rozkładu trójkloroetyleny pod katalitycznym działaniem metalu.

Przykład II. 0,25% etylometyloketonu dodano do trójkloroetyleny, który już zawierał mieszaninę powszechnie stosowanych stabilizatorów, tak, że końcowa zawartość stabilizatora wynosiła:

N-metylopirolu	0,02%
tlenku butylenu	0,22%
epichlorohydryny	0,11%
trójetyleaminy	< 0,001%
etylometyloketonu	0,25%

Tę mieszaninę umieszczono w zwykłym urządzeniu do odtłuszczania metalu z pewną ilością wiórków glinowych. Ogrzewanie i oziębianie urządzenia przeprowadzono w zwykły sposób, tak, że ciekły rozpuszczalnik wrzał w sposób ciągły i uchodząca para kondensowała się z powrotem w ciecz. Po 45 godzinach prowadzenia procesu w ten sposób nie stwierdzono rozkładu rozpuszczalnika i alkaliczność rozpuszczalnika pozostawała niezmienną.

Przykład III. 40 części metylochloformu, zawierającego 2% etylometyloketonu, ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 4 częściami sproszkowanego glinu w szklanej aparaturze. Po 30 godzinach ogrzewania nie zaobserwowano reakcji.

Gdy proces ten powtórzono, stosując 40 części metylochloformu nie zawierającego stabilizatora, nastąpiła natychmiast energiczna re-

akcja i ciemna smolista substancja w postaci piany przechodziła przez chłodnicę.

Przykład IV. Gdy powtarzano proces z przykładu III, stosując metylochloform zawierający 5% etylometyloketonu, nie obserwowano żadnej zmiany w trakcie ogrzewania pod chłodnicą zwrotną w ciągu 336 godzin.

Przykład V. Gdy powtórzono proces z przykładu III, stosując metylochloform zawierający 4% acetonu reakcja nastąpiła dopiero po 114 godzinach ogrzewania do wrzenia.

Przykład VI. Skuteczność stabilizowania etylometyloketonem metylochloformu wyjaśniają następujące próby: Czysty kawałek folii aluminiowej, o wymiarach około 6,45 cm², umieszczono w erlenmajejrze i zalano około 25 ml niestabilizowanego metylochloformu. Gdy folia znajdowała się w tym położeniu drapano ją kilkakrotnie głęboko stalową igłą. Natychmiast wystąpiły smugi wzdłuż zadrapań i wkrótce cała ciecz zbrunatniała. Po 20 minutach ciecz była czarna, chlorowódor w postaci gazu wydzielali się obficie i metal uległ w znacznym stopniu korozji. W równoległej próbie z 3% wagowymi etylometyloketonu obecnego w metylochloformie nie nastąpiła żadna zmiana w wyglądzie cieczy, ani w aluminium w ciągu kilku dni.

Przykład VII. Metylochloform do którego dodano izopropylometyloketon poddano próbie, w której kawałek folii aluminiowej zanurzono w cieczy zimnej i drapano stalową igłą, tak jak opisano w przykładzie VI. Nie było żadnej zmiany w wyglądzie cieczy ani w aluminium w ciągu 2 dni.

Przykład VIII. 0,3% izopropylometyloketonu dodano do 50 ml niestabilizowanego trójkloroetyleny i przeprowadzono próbę z ogrzewaniem do wrzenia w obecności sproszkowanego glinu i chlorku glinowego, tak jak w przykładzie I. Reakcja nie nastąpiła w ciągu 330 godzin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizowania trójkloroetyleny lub metylochloformu przeciw rozkładowi pod katalizującym działaniem metali, znamieny tym, że dodaje się do trójkloroetyleny lub metylochloformu małą ilość alifatycznego monoketonu, którego normalna temperatura wrzenia nie przekracza 130°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako monoketon alifatyczny stosuje się aceton.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako alifatyczny monoketon stosuje się etylometyloketon.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako alifatyczny monoketon stosuje się izopropylometyloketon.
5. Sposób stabilizowania trójchloroetyleny według zastrz. 1—4, znamienny tym, że alifatyczny monoketon stosuje się w ilości 0,01—5%, korzystnie 0,1—0,4% wagowych w stosunku do trójchloroetyleny.
6. Sposób stabilizowania metylochloformu według zastrz. 1—4, znamienny tym, że alifatyczny monoketon stosuje się w ilości 0,1—10% korzystnie 1—4% wagowych w stosunku do metylochloformu.

Imperial Chemical
Industries Limited

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

