

Polska
OSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57930

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 11.VII.1966 (P 115 545)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.VIII.1969

Kl. 22 h, 1/01

22 h¹, 7/00

MKP C 09 d

C09f1/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Stanisław Gibiński, mgr Jan Godyń,
mgr inż. Bolesław Cupiał, mgr Tadeusz Kuś-
nierz, inż. Jerzy Wachniew

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

**Sposób dysproporcjonowania kwasów abietynowych
i monocyklicznych terpenów oraz urządzenie do stosowania
tego sposobu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób dysproporcjonowania kwasów abietynowych i monocyklicznych terpenów, zawartych w takich produktach przeróbki drewna, jak: kalafonia, terpentyna, olej talowy oraz ich mieszaniny, jak na przykład żywica sosnowa, prowadzący do uzyskania kalafonii dysproporcjonowanej i terpentyny dysproporcjonowanej, oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

W zależności od stosowanej technologii przeróbki drewna, uzyskuje się żywicę sosnową, kalafonię, terpentynę lub olej talowy. Produkty te posiadają ograniczone zastosowanie, spowodowane obecnością połączeń reagujących z jodem. Stanowią je kwasy abietynowe, występujące na przykład w żywicy sosnowej w ilości około 35% i monocykliczne terpeny, w ilości około 15%. Inne produkty przeróbki drewna, jak: kalafonia balsamiczna, ekstrakcyjna, talowa, olej talowy, terpentyna balsamiczna, ekstrakcyjna, zawierają również kwasy abietynowe i monocykliczne terpeny.

Celem zmniejszenia reaktywności z jodem, produkty przeróbki drewna poddaje się, według znanych sposobów, wstępnemu rozdziałowi przez odpędzenie terpentyny, a następnie, pozostałość, zwaną potocznie kalafonią, dysproporcjonuje się wobec katalizatora palladowego, osadzonego na węglu aktywnym, stanowiącym złożo stałe.

Według innego znanego sposobu, kalafonię lub terpentynę uwodarnia się wobec niklu zawieszonego w mieszaninie reakcyjnej, stosując ciśnienie

2

normalne lub podwyższone. W wyniku tej modyfikacji uzyskuje się kalafonię dysproporcjonowaną o zmniejszonej reaktywności z jodem i tlenem, co jest określone zmniejszoną absorpcją światła o długości fali 241 milimikronów.

Kalafonia modyfikowana na drodze dysproporcjonowania znalazła zastosowanie jako emulgator procesu kopolimeryzacji butadienu ze styrenem w produkcji kauczuku syntetycznego.

Znane procesy uwodorniania kalafonii, pomimo otrzymania w wyniku ich stosowania produktu o właściwościach zbliżonych do produktu dysproporcjonowania, nie znalazły przemysłowego zastosowania, ponieważ uwodornieniu wobec niklu towarzyszy dekarboksylacja zawartych w kalafonii kwasów żywicznych a wymagane dla polimeryzacji dokładne usunięcie niklu jest bardzo utrudnione, głównie na skutek powstawania chemicznych połączeń niklu z surowcami poddawanych uwodornianiu.

W wyniku modyfikacji terpentyny uzyskuje się produkt nie reagujący z jodem i trudniej reagujący z tlenem. Produkt modyfikacji terpentyny znajduje zastosowanie do produkcji nadtlenków terpenowych i alkoholi terpinowych.

W wyniku modyfikacji kalafonii wydzielonej z oleju talowego otrzymuje się kalafonię, która w formie mydła stosowana jest jako emulgator w produkcji kauczuku syntetycznego.

Znane urządzenia stosowane do dysproporcjonowania

wania kalafonii stanowią aparaty rurowe lub zbiorniki z kosztami. W rurach lub kosztach umieszcza się katalizator palladowy osadzony na węglu aktywnym, uformowanym w kształcie walców o średnicy około 4 mm i długości około 10 mm. Przez tak wypełniony katalizatorem reaktor przepuszcza się kalafonię w kierunku od dołu ku górze. Produkt odbierany u góry reaktora unosi cząsteczki rozdrobnionego katalizatora, co stanowi główne źródło strat palladu.

W innych znanych urządzeniach, przeznaczonych do prowadzenia procesów chemicznych, w których stosuje się katalizator zawieszony w mieszaninie reakcyjnej, produkt reakcji odbiera się w fazie parowej a katalizator pozostaje w środowisku reakcji. W przypadku przeróbki kalafonii, terpentyny i oleju talowego, odparowanie produktu z mieszaniny reakcyjnej jest niekorzystne, gdyż prowadzi do dekarboksylacji kwasów żywicznych oraz do zanieczyszczania katalizatora substancjami smolistymi.

Proponowano również wydzielanie rozproszonego katalizatora niklowego ze stopionej kalafonii na drodze sedymentacji. W wyniku przeprowadzonych takich samych prób z katalizatorem palladowym okazało się, że wydzielanie katalizatora przez sedymentację jest trudne i w kalafonii pozostaje pallad w ilości 0,005%, co dwukrotnie przewyższa straty palladu w stosunku do procesu prowadzonego w obecności palladu w postaci katalizatora stacjonarnego.

Znane są również laboratoryjne lub ćwierć-techniczne urządzenia do prowadzenia procesu uwodornienia wobec katalizatorów rozproszonych, z których po zakończeniu reakcji, mieszaninę reakcyjną wraz z katalizatorem odprowadza się z naczynia reakcyjnego i filtruje na zewnątrz reaktora a następnie katalizator zawraca się do reaktora. Takie urządzenia pracują w sposób okresowy i mogą mieć zastosowanie do procesów, w których produktami reakcji są ciecze. W przypadku kalafonii, której temperatura krzepnięcia wynosi ponad 100°C, takie prowadzenie procesu byłoby uciążliwe i nie stanowiłoby postępowego rozwiązania w stosunku do procesu z katalizatorem stacjonarnym.

Znane procesy modyfikacji produktów przeróbki drewna posiadają wady, do których należą: przy dysproporcjonowaniu kalafonii — wysokie koszty powstałe w wyniku strat palladu zarówno w procesie, jak i przy trudnej regeneracji palladu, skomplikowana aparatura trudna do automatyzacji oraz drogi transport, natomiast przy uwodarnianiu terpentyny — konieczność stosowania wysokich ciśnień lub rozbudowanej aparatury przy ciśnieniu normalnym.

Sposób według wynalazku polega na dysproporcjonowaniu kwasów abietynowych do kwasów czterohydroabietynowych i dehydroabietynowych oraz monocyklicznych terpenów do węglowodorów typu para-mentanu i para-cymenu wobec katalizatora palladowego rozproszonego w środowisku reakcji. Sposób ten umożliwia dysproporcjonowanie kwasów abietynowych zawartych w kalafonii, monocyklicznych terpenów, zawartych w terpentynie lub obu tych związków, zawartych w mieszaninach, takich jak żywica sosnowa i olej talowy. W za-

leżności od procentowej zawartości terpentyny w surowcu wyjściowym, stosuje się odpowiednie ciśnienie, w celu zabezpieczenia przed parowaniem terpentyny.

Stwierdzono, że bardzo korzystne wyniki uzyskuje się przy dysproporcjonowaniu 70—80% roztworu kalafonii w terpentynie lub bezpośrednio wstępnie oczyszczonej żywicy. Roztwory te, w temperaturze 210—260°C i pod ciśnieniem około 5 atm dają już, przy stężeniu palladu w środowisku reakcji nie przekraczającym 0,1%, zadowalający wynik po czasie reakcji wynoszącym około 3 godziny. Produkty reakcji odbiera się przez odfiltrowanie z mieszaniny reakcyjnej a następnie rozdestylowuje się je, wydzielając produkt główny o zadowalającej czystości.

Katalizator palladowy w formie proszku otrzymuje się przez osadzenie palladu znanym sposobem na nośniku lub korzystniej, przez rozkład soli palladu naniesionej na odporny na ścieranie nośnik, w strumieniu wodoru w temperaturze 300°C. Rozproszenie katalizatora w mieszaninie reakcyjnej uzyskuje się przez intensywne mieszanie zawartości reaktora. Zastosowany katalizator, stanowiący pallad osadzony na trudnościeralnym nośniku, korzystnie na szeroko porowatym żelu krzemowym, wykazuje długą żywotność, którą można przywrócić przez przemycie katalizatora terpentyną lub wypalenie z niego smoły w strumieniu powietrza. Odzyskiwanie palladu z katalizatora prowadzi się znanym sposobem, przez przemycie, wysuszenie i wypalenie w temperaturze powyżej 400°C, a następnie rozpuszczenie palladu w wodzie królewskiej.

Sposób według wynalazku korzystnie prowadzi się w urządzeniu przedstawionym schematycznie na rysunku. Urządzenie to stanowi reaktor z przekładnią 1 napędzającą mieszadło 3. Urządzenie posiada filtr z materiału porowatego 2, korzystnie w postaci świecy, usytuowanej pionowo wewnątrz naczynia reakcyjnego. Ponadto reaktor może być zaopatrzony w wirówkę 4 służącą do oddzielania resztek katalizatora od produktów dysproporcjonowania. Surowiec poddawany procesowi dysproporcjonowania wprowadza się do reaktora króćcem 5, a gotowy produkt odbiera się króćcem 6, przechodzącym przez płaszczyznę reaktora, stanowiącą zakończenie filtra 2. W celu utrzymania właściwej temperatury reakcji, reaktor wyposażony jest w węzownicę grzejną z wlotem pary 7 i wylotem kondensatu 8. Pomiar temperatury reakcji przeprowadza się za pomocą termometru umieszczonego w króćcu 9, ciśnienie w aparacie mierzy się manometrem umieszczonym w króćcu 10, na którym może być zainstalowany zawór bezpieczeństwa 11. Do odprowadzania zużytego katalizatora służy umieszczony w dnie reaktora króciec 12.

Umieszczony wewnątrz reaktora filtr z materiału porowatego, służący do oddzielania produktów dysproporcjonowania od mieszaniny reakcyjnej z zawieszonym w niej katalizatorem, umożliwia prowadzenie procesu w sposób ciągły i zabezpiecza przed ubytkiem katalizatora, przez co jego stężenie w mieszaninie reakcyjnej jest stałe. Przepływ mieszaniny reakcyjnej przez reaktor, intensywność

mieszania oraz powierzchnia filtra muszą być tak dobrane, aby zapobiec osadzaniu się katalizatora na ściankach filtra.

Sposób według wynalazku, w którym proces dysproporcjonowania kwasów abietynowych prowadzi się w obecności katalizatora zawieszonego w mieszaninie reakcyjnej, a produkt reakcji odbiera się poprzez filtr z materiału porowatego umieszczony wewnątrz urządzenia reakcyjnego, eliminuje skutecznie wszystkie wady znanych sposobów modyfikacji kalafonii i innych produktów przeróbki drewna. Eliminuje konieczność kruszenia i topienia kalafonii, co wiąże się ze stosowaniem tańszych środków transportowych i prostszych opakowań. Wpływa na znaczne obniżenie ilości katalizatora stosowanego jako wypełnienie instalacji i sprowadza do minimum straty katalizatora w procesie dysproporcjonowania. Ponadto sposób według wynalazku nie wymaga szeroko rozbudowanej i przystosowanej do wysokich ciśnień aparatury, natomiast umożliwia daleko rozwiniętą automatyzację procesu. Wiąże się to z obniżką kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych o około 40% w stosunku do stosowanych sposobów w przemyśle światowym.

Przykład. Do reaktora o pojemności 50 l wykonanego ze stali nierdzewnej, zaopatrzonego w mieszadło typu propeller o 240 obrotach na minutę, weźrownicę do ogrzewania lub chłodzenia zawartości reaktora i filtr z materiału porowatego, wprowadzono w atmosferze azotu 1 kg katalizatora palladowego i 33 kg żywicy sosnowej, stanowiącej roztwór 25 kg kalafonii balsamicznej w 8 kg terpentyny. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w ciągu 15 minut do temperatury 220°C i następnie utrzymywano w tej temperaturze w ciągu dalszych 3 godzin przy pracującym mieszadle. Po tym czasie pobrana próbka wykazała liczbę jodową 8. Reakcję dysproporcjonowania uznano za zakończoną i mieszaninę reakcyjną przefiltrowano wprost do pracującej pod próżnią kolumny destylacyjnej, w której w temperaturze 220°C odpędzono terpentynę z liczbą jodową 8. W kubie kolumny pozostała kalafonia o współczynniku ekstynkcji przy 241 milimikronach = 1,2 lub zawartości kwasu abietynowego w ilości 0,4%. Tak otrzymaną kalafonię zmydlono ługiem potasowym i zastosowano w procesie

kopolimeryzacji butadienu ze styrenem w temperaturze +5°C, gdzie stwierdzono jej wysoką aktywność.

W celu zbadania strat palladu, przeprowadzono próby oznaczenia zawartości palladu w kalafonii, lecz znanymi metodami analitycznymi nie wykryto palladu w kalafonii.

Katalizator palladowy przygotowano przez osadzenie 50 g palladu na 950 g rozdrobnionego do ziaren o średnicy 0,2 mm szeroko porowatego silikagelu. Osadzenie palladu przeprowadzono na drodze nasycenia silikagelu azotanem palladu o stężeniu 0,046 g Pd/litr. Suszenie i rozkład azotanu palladu do palladu metalicznego przeprowadzono w strumieniu wodoru przy temperaturze 300°C. Tak przygotowany katalizator zastosowano w procesie dysproporcjonowania.

Wielokrotnie użyty katalizator przemity terpentyną, wysuszono i wypalono w strumieniu powietrza w temperaturze powyżej 400°C, po czym za pomocą wody królewskiej rozpuszczono pallad znanym sposobem. Odzyskano pallad z wydajnością przekraczającą 99%, który naniesiony ponownie na silikagel wykazał równie wysoką aktywność.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób dysproporcjonowania kwasów abietynowych i monocyklicznych terpenów wobec katalizatora palladowego, **znamienny tym**, że kalafonię, terpentynę, olej talowy lub ich mieszaniny, zawierające kwasy abietynowe lub monocykliczne terpeny, poddaje się dysproporcjonowaniu wobec rozproszanego w mieszaninie reakcyjnej katalizatora palladowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces dysproporcjonowania prowadzi się wobec katalizatora palladowego, osadzonego na trudnościernym nośniku, korzystnie na szeroko porowatym żelu krzemowym.
3. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1 i 2, stanowiące reaktor zaopatrzony w mieszadło, **znamiennie tym**, że zawiera dodatkowo filtr z materiału porowatego, korzystnie w postaci świecy, usytuowanej pionowo wewnątrz naczynia reakcyjnego.

