



Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 08.I.1969 (P 131 110)

Pierwszeństwo: 05.XII.1968 Francja

Opublikowano: 20.V.1971

Kl. 21 f, 82/02

MKP H 01 j, 61/20

CZYTELNIA

UKD  
Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej

Współtwórcy wynalazku: Georges Lucas, Claude Viallet

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

## Wyładowcza lampa rtęciowa

1

Przedmiotem wynalazku jest wyładowcza lampa rtęciowa stosowana do reakcji fotochemicznych.

W 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.

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

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

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 cyklo-dodekanonu, uzyskuje się znaczny wzrost wydajności rzędu 3—4 moli czystego oksymu na 1 kWh.

W okresie powstawania niniejszego wynalazku przebadano jaki wpływ na aktywność lamp mają różne domieszki, takie jak halogenki pierwiastków 3 i 6 grupy układu okresowego, występujące pojedynczo lub w mieszaninie, a następnie łączone z halogenkami metali grupy lantanowców.

Lampy według wynalazku są wysokoprężnymi lampami wyładowczymi z wyładowaniem w parach rtęci, zawierającymi ewentualnie jeden lub kilka gazów szlachetnych, uszlachetnionych przez wprowadzenie do lampy co najmniej jednego halogenka pierwiastka grupy 6 układu okresowego, który może być połączony z halogenkiem pierwiastka grupy 3 i/lub z halogenkiem metalu grupy lantanowców, przy czym całkowita zawartość halogenków może wahać się od 0,002 mg/cm<sup>3</sup>, do 1 mg/cm<sup>3</sup>, a najkorzystniej ich zawartość wynosi od 0,02 do 0,5 mg/cm<sup>3</sup>.

Lampy według wynalazku zawierają jeden halogenek pierwiastka grupy 6, jak np. halogenek chromu lub mogą one zawierać mieszaninę halogenków chromu i itru. Wreszcie wszystkie poprzed-

nio wymienione związki uszlachetniające można połączyć z halogenkiem pierwiastka grupy lantanowców np. z halogenkiem holmu.

W przypadkach, kiedy mieszanina uszlachetniająca zawiera halogenek metalu grupy 6, np. chromu, halogenek metalu grupy 3, np. itru, indu, talu oraz halogenek lantanowca np. holmu, stosunek wagowy tych halogenków może być rzędu:

$$\begin{aligned} \frac{\text{halogenek itru}}{\text{halogenek chromu}} &= \frac{1}{2} \\ \frac{\text{halogenek holmu}}{\text{halogenek itru}} &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

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

0,200 — 0,250 mg/cm<sup>3</sup> jodku chromu  
0,100 — 0,125 mg/cm<sup>3</sup> jodku itru  
0,05 — 0,07 mg/cm<sup>3</sup> jodku holmu

Jest sprawą oczywistą, że łączna koncentracja mieszaniny uszlachetniającej oraz koncentracja poszczególnych czynników uszlachetniających mogą zmieniać się w szerokich granicach w zależności od wymiarów lampy. Z kolei 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 chromu i itru, można stwierdzić, że względna moc promieniowania poniżej 4000 Å jest mniejsza niż w przypadku lampy rtęciowej nieuszlachetnionej.

Rozkład widmowy lampy uszlachetnionej jodkami chromu i itru

| $\lambda[\text{\AA}]$ | Względna moc promieniowania [%] |
|-----------------------|---------------------------------|
| 3500 — 3750           | 12,47                           |
| 3750 — 4000           | 2,12                            |
| 4000 — 4250           | 11,30                           |
| 4250 — 4500           | 16,70                           |
| 4500 — 4750           | 3,97                            |
| 4750 — 5000           | 1,87                            |
| 5000 — 5250           | —                               |
| 5250 — 5500           | 27,67                           |
| 5500 — 5750           | 0,77                            |
| 5750 — 6000           | 20,26                           |

Jedną z odmian lampy według wynalazku przewiduje możliwość wprowadzania do lampy chlorowca lub chlorowców w postaci niezwiązanej z wymienionymi wyżej pierwiastkami, którymi są najczęściej chrom, itr, tal i holm. Wprowadzony chlorowiec powinien się tam znajdować w pro-

porcji co najmniej równej ilości gramocząsteczek pierwiastków grupy 6 i 3 oraz lantanowców znajdujących się w lampie.

Rozkład widmowy lampy rtęciowej

| $\lambda[\text{\AA}]$ | Względna moc promieniowania [%] |
|-----------------------|---------------------------------|
| 3132                  | 0,65                            |
| 3341                  | 0,95                            |
| 3650                  | 15,27                           |
| 3900                  | 0,21                            |
| 4047                  | 9,02                            |
| 4078                  | 1,62                            |
| 4358                  | 21,49                           |
| 4900                  | 0,26                            |
| 5461                  | 28,56                           |
| 5770/90               | 21,95                           |

Przytoczone niżej przykłady pozwolą ocenić znaczny wzrost wydajności uzyskany podczas różnych reakcji fotoooksymowania 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 90%. Roztwór należy zmieszać i umieścić w temperaturze 15—20°C. Następnie wprowadza się 4,3 g chlorku nitrozylu 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 chlorku nitrozylu w roztworze o stężeniu 10% w czterochloru węgla (czyli w sumie 12,9 g chlorku nitrozylu).

Po całkowitym odbarwieniu roztworu organicznego, co następuje po 7 godzinach napromieniowania, przyrząd zostaje zatrzymany, a warstwa siarczanowa oddzielona; następnie roztwór organiczny zostaje przemity 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 35 g oksymu w ciągu 7 godzin, co odpowiada wydajności 200 g/kWh.

Przykład 2. Postępuje się tak jak w przykładzie 1, lecz stosując lampę 25 W uszlachetnioną jodkiem chromu. Można stwierdzić, że w celu odbarwienia należy wprowadzić w trzech dawkach 21 g chlorku nitrozylu. Po 7 godzinach napromieniowania uzyskuje się 56,84 g oksymu cykłododekanonu, co odpowiada wydajności 325 g/kWh.

Przykład 3. Postępuje się jak w poprzednich

przykładach, lecz z zastosowaniem lampy uszlachetnionej mieszaniną jodków chromu i itru. Należy wprowadzić 22,5 g chlorku nitrozyłu, ażeby odbarwić roztwór. Po 7 godzinach napromieniowania uzyskuje się 59,5 g oksymu cyklododekanonu, co odpowiada wydajności 340 g/kWh.

Przykład 4. Powtarza się przykład poprzedni przy zastosowaniu lampy zawierającej mieszaninę 3 jodków: jodku chromu, jodku itru i jodku holmu. Wprowadza się 35 g chlorku nitrozyłu i po 7 godzinach napromieniowania uzyskuje się 101,5 g oksymu, co odpowiada wydajności 580 g/kWh.

Przykład 5. Do reaktora, stanowiącego pojemnik cylindryczny ze szkła pyreksowego o średnicy 130 mm i wysokości 350 mm, wyposażonego w mieszalnik, termometr, rury do wprowadzania i ewakuowania gazów, wprowadza się 600 g cyklododekanu w roztworze w 3000 g czterochlorku węgla i 400 g kwasu siarkowego o stężeniu 99%. Stosuje się lampę rtęciową wysokoprężną 75 W uszlachetnioną mieszaniną trzech jodków: itru, chromu, holmu. Umieszcza się ją pionowo wzdłuż osi reaktora w chłodzonej strumieniem wody osłonie ze szkła pyreksowego. Uruchamia się mieszalnik i zapala lampę.

Tablica 1

| Lampa                              | Oksym cyklododekanonu wydajność [g/kWh] | Zużycie energii kWh/kg oksymu | Stosunek wydajności lamp uszlachetnionych do wydajności lamp nieuszlachetnionych |
|------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Przykład 1 Hg                      | 200                                     | 5                             | 1                                                                                |
| Przykład 2 Hg +<br>+ jodki Cr      | 325                                     | 3,1                           | 1,61                                                                             |
| Przykład 3 Hg +<br>+ jodki Cr-Y    | 340                                     | 2,9                           | 1,70                                                                             |
| Przykład 4 Hg +<br>+ jodki Cr-Y-Ho | 580                                     | 1,7                           | 2,90                                                                             |
| Przykład 5 Hg +<br>+ jodki Cr-Y-Ho | 611                                     | 1,6                           | 3,05                                                                             |

Wprowadza się wówczas z prędkością 75 l/godz. mieszaninę gazową chlorku nitrozyłu i kwasu solnego w stosunku molowym NOCl/HCl równym 1/8.

Utrzymuje się temperaturę 15°C. Po 6 godzinach napromieniowania warstwę siarczanową zlewa się na sproszkowane szkło i po oczyszczeniu odzyskuje się 278,4 g oksymu cyklododekanonu topniejącego w temperaturze 132°C. Wydajność wynosi 611,8 g/kWh.

Tablica 1 umożliwia porównanie wydajności uzyskiwanych przy zastosowaniu lamp według wyłazku oraz lamp nieuszlachetnionych.

Zastosowanie tych lamp nie ogranicza się do fotooksymowania cykloalkanów, lecz obejmuje również fotooksymowanie węglowodorów nienasyconych w ogólności.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Wyładowcza lampa rtęciowa wysokoprężna przeznaczona do reakcji fotochemicznych, **znamienna tym**, że zawiera środki uszlachetniające stanowiące co najmniej jeden halogenek pierwiastka grupy 6 układu okresowego, który może być połączony z halogenkiem pierwiastka grupy 3 i/lub halogenkiem metalu grupy lantanowców, przy czym stężenie mieszaniny uszlachetniającej wynosi od 0,002 mg/cm<sup>3</sup> do 1 mg/cm<sup>3</sup>, a najkorzystniej od 0,02 mg/cm<sup>3</sup> do 0,5 mg/cm<sup>3</sup>.

2. Wyładowcza lampa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że mieszaninę uszlachetniającą stanowi mieszanina halogenków chromu i itru.

3. Wyładowcza lampa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że mieszaninę uszlachetniającą stanowi mieszanina halogenków chromu i holmu.

4. Wyładowcza lampa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że mieszaninę uszlachetniającą stanowi mieszanina halogenków chromu, itru i holmu.

5. Wyładowcza lampa według zastrz. 1, 2 i 4, **znamienna tym**, że stosunek wagowy koncentracji halogenka pierwiastka grupy 3 (itru) do koncentracji halogenka pierwiastka grupy 6 (chromu) jest rzędu 1/2.

6. Wyładowcza lampa według zastrz. 1 i 4, **znamienna tym**, że stosunek wagowy halogenka metalu grupy lantanowców do halogenka pierwiastka grupy 3 jest rzędu 1/2.