

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66638

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.XII.1968 (P 130 893)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.III.1973

Kl. 6b,29

MKP C12f 5/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Andrzej Orszagh, Barbara Danielczyk, Marek Czelej, Bazyli Semeniuk, Andrzej Gumułka, Stanisław Pogorzelski, Bogdan Zaleski, Tadeusz Muszkat, Ireneusz Augustynowicz

Właściciel patentu: Uniwersytet Warszawski, Warszawa (Polska)

Środek skażający do spirytusu

1

Przedmiotem wynalazku jest ogólny środek skażający do spirytusu, stosowany przy produkcji denaturatu, tj. środek rozpuszczalny w spirytusie i nadający mu cechy artykułu niekonsumpcyjnego.

Stosowane dotychczas najbardziej efektywne skażalniki ogólne są w większości mieszaninami wieloskładnikowymi, zawierającymi jako podstawowe składniki następujące grupy związków chemicznych: węglowodory alifatyczne i aromatyczne; związki tlenowe, takie jak alkohole, fenole, ketony, aldehydy, etery, estry; związki siarki, takie jak merkapteny i heterocykliczne związki siarki; związki azotowe, takie jak pirydynę, chinolinę i ich pochodne oraz nitryle, jak również chlorowcopochodne związki organiczne.

Bazę surowcową do wytwarzania skażalników ogólnych stanowią najczęściej produkty suchej destylacji drewna, smoła węglowa, ropa naftowa i produkty syntezy tlenku węgla i wodoru.

Z produktów suchej destylacji drewna, jako skażalniki ogólne stosowano przede wszystkim frakcję metanolową (o różnie w poszczególnych opisach patentowych określonych granicach temperatur wrzenia) oraz surówkę metanolową z dodatkiem innych substancji, np. chlorofenoli bądź związków terpenowych lub kreozotowych. Stosowano także lekką frakcję oleju kwaśnego ze smoły drzewnej, wrzącą poniżej 85°C i frakcję oleju allilowego wrzącą w granicach 56—81°C.

2

Do efektywnych skażalników ogólnych uzyskiwanych z produktów przerobu smoły węglowej należą przede wszystkim mieszaniny zasad pirydynowych. Znane są także skażalniki zawierające wyodrębnione ze smoły fenol, krezole, ksylenole, i ich pochodne. Dobre własności skażające mają mieszaniny alkilowych fenoli i eterów fenolowych otrzymywane przez kondensację surowych frakcji fenolowych z alkoholami alifatycznymi.

Wiele skażalników ogólnych uzyskuje się z produktów przeróbki zachowawczej i rozkładowej ropy naftowej. Jako skażalniki stosowano samą ropę, frakcje uzyskiwane podczas destylacji rurowo-wieżowej oraz oleje po-krakingowe i po-rafinacyjne. Wykorzystywano również produkty surowe, jak i poddawane dalszej przeróbce chemicznej. Na przykład, jako skażalik stosowano frakcję kwaśną z krakingu o granicach wrzenia 80—150°C, poddaną chlorowaniu, a następnie hydrolizie i pozba-wioną nierozpuszczalnych w wodzie pozostałości olejowych. Innym skażalnikiem z tej grupy był produkt o dużej zawartości węglowodorów nienasyconych, dobrze rozpuszczalny w 78%-wym alkoholu etylowym — uzyskiwany przez przepuszczanie nad katalizatorem w temperaturze 600°C mieszaniny par ropy i pary wodnej.

Wadą dotychczas stosowanych skażalników było to, że stanowiły one mieszaniny substancji o pokrewnym charakterze chemicznym. Przy dłuższym użytkowaniu, pokrewieństwo chemiczne skażalni-

ków środka skażającego jest czynnikiem ułatwiającym opracowanie sposobów jego usuwania. Pokrewne chemicznie składniki nadają skażalnikowi cechy charakterystyczne dla określonego rodzaju związków chemicznych, co powoduje pewną jednostronność własności skażalnika. Wadą jest również obecność w artykule powszechnego użycia, jakim jest denaturat, tak toksycznych substancji, jak zasady pirydynowe lub metanol.

Celem wynalazku jest opracowanie ogólnego środka skażającego, który zawierałby składniki o różnorodnym charakterze chemicznym, był nowy pod względem składu chemicznego i nie zawierał substancji silnie toksycznych.

Według wynalazku środek skażający stanowi mieszaninę następujących niewykorzystanych produktów ubocznych przemysłu chemicznego:

F r a k c j a a r o m a t y c z n a o gęstości 0,842 g/cm³ w 15°C, przepuszczalności światła 81%, liczbie zmętnienia 0 i temperaturze wrzenia 45°—200°C. Frakcję aromatyczną uzyskuje się przy rozdzielaniu produktów pirolizy benzyn. Zawiera ona około 70% węglowodorów aromatycznych, z tego frakcji benzenowej o temperaturze wrzenia 78—82°C — 14%, frakcji toluenowej o temperaturze wrzenia 108—112°C — 23%, frakcji ksylenowej o temperaturze wrzenia 134—137°C — 20%. We frakcji aromatycznej znajduje się ponadto około 23% węglowodorów nienasyconych oraz niewielki procent około 5 węglowodorów parafinowych.

O l e j e k e t o n o w e o gęstości 0,906 g/cm³ w 15°C, przepuszczalności światła 94%, liczbie zmętnienia 0 i temperaturze wrzenia 50—170°C. Jest to frakcja wyodrębniona ze smoły drzewnej, jako całość nierozpuszczalna w wodzie, zawierająca głównie związki tlenowe: alkohole, aldehydy i ketony.

F r a k c j a k u m e n o w a o gęstości 0,866 g/cm³ w 15°C, przepuszczalności światła 100%, liczbie zmętnienia 0 i temperaturze wrzenia 140—176°C. Frakcja kumenowa uzyskiwana jest w procesie alkilowania benzenu. Wyżej wrzące składniki otrzymywane po wydzieleniu za pomocą destylacji głównego składnika — etylobenzenu stanowią frakcję kumenową złożoną głównie z węglowodorów aromatycznych, w tym w około 30% z kumenu.

F r a k c j a w y ż s z y c h a l k o h o l i a l i f a t y c z n y c h z s y n t e z y „O X O” (a l i f a l) o gęstości 0,845 g/cm³ w temp. 15°C, przepuszczalności światła 12%, liczbie zmętnienia 0,5 i temperaturze wrzenia 80—160°C. Jest to mieszanina węglowodorów alifatycznych i związków tlenowych, głównie wyższych alkoholi otrzymywana w procesie „OXO”.

F r a k c j a b e n z y n o w a o gęstości 0,738 g/cm³ w 15°C, przepuszczalności światła 100%, liczbie zmętnienia 0 i temperaturze wrzenia 90°—150°C. Frakcja benzynowa jest mieszaniną otrzymywaną z wieży atmosferycznej w procesie destylacji ropy i zawierającą średnio węglowodorów: parafinowych (izomeryczne heptany i oktany) — 70%, naftenowych — 20%. Pozostałość zawiera niewielkie ilości węglowodorów aromatycznych.

Ogólny środek skażający według wynalazku stanowi mieszaninę co najmniej dwóch składników w

stosunku: 5—95 : 95—5 części objętościowych frakcji aromatycznej o temperaturze wrzenia 45—200°C, korzystnie 70—160°C i/lub frakcji benzynowej o temperaturze wrzenia 90—150°C, korzystnie 100—140°C i/lub frakcji kumenowej o temperaturze wrzenia 140—176°C, korzystnie 150—160°C i/lub frakcji olejów ketonowych o temperaturze wrzenia 50—170°C, korzystnie 60—160°C i/lub alifalu o temperaturze wrzenia 80—160°C, korzystnie 90—120°C.

Ze względu na zawartość alifalu i frakcji kumenowej przy braku odrażającego zapachu, skażony spirytus uzyskuje przykry, odrażający smak. Zawartość oleju ketonowego nadaje denaturatowi właściwości zachowania ostrzegawczych wrażeń zapachowych, nawet przy bardzo dużych rozcieńczeniach wodą. Spirytus skażony wymienionymi środkami przy rozcieńczaniu wodą do mocy konsumpcyjnej ulega trwałemu zmętnieniu, wywierającemu wyraźne wizualne działanie ostrzegawcze. Istotną zaletą skażalnika według wynalazku jest również to, że nie można go usunąć z denaturatu najbardziej dostępnymi ze znanych sposobów odkażania to znaczy: przez destylację, sączenia przez węgiel aktywny, chleb, wodę i tym podobne. Jest oczywiste, że według wynalazku środek skażający może być mieszaniną dwóch, trzech, czterech i pięciu wyżej wymienionych składników w dowolnym stosunku.

Wynalazek wyjaśniają bliżej następujące przykłady:

Przykład I. Do 80 części objętościowych frakcji aromatycznej dodaje się w temperaturze 18°C, 20 części objętościowych alifalu. Po zmieszaniu składników pozostawia się je na okres 36 godzin do uzyskania całkowicie klarownej mieszaniny o gęstości 0,857 g/cm³, przepuszczalności światła 27% i liczbie zmętnienia 0.

Do 99 części objętościowych spirytusu o mocy 92%, barwionego alkoholowym roztworem fioletu krystalicznego o stężeniu 18 mg/l, dodaje się 1 część objętościową skażalnika sporządzonego według przykładu i uzyskuje się denaturat odpowiadający normie PN-61-A-79532.

Przykład II. Do 70 części objętościowych frakcji aromatycznej dodaje się w temperaturze 18°C — 20 części objętościowych alifalu i 10 części objętościowych olejów ketonowych. Po zmieszaniu składników pozostawia się na okres 48 godzin do uzyskania całkowicie klarownej mieszaniny o gęstości 0,859 g/cm³ w 15°C, przepuszczalności światła 37% i liczbie zmętnienia 0.

W celu sporządzenia denaturatu z tym skażalnikiem postępuje się tak jak w przykładzie I.

Przykład III. Do 50 części objętościowych frakcji aromatycznej dodaje się w temperaturze 18°C — 30 części objętościowych olejów ketonowych, 10 części objętościowych frakcji kumenowej i 10 części objętościowych frakcji benzynowej. Po zmieszaniu składników pozostawia się je na okres 48 godzin do uzyskania całkowicie klarownej mieszaniny o gęstości 0,868 g/cm³ w 15°C, przepuszczalności światła 48% i liczbie zmętnienia 0.

W celu sporządzenia denaturatu z tym skażalnikiem postępuje się jak w przykładzie I.

Przykład IV. Do 40 części objętościowych frakcji aromatycznej dodaje się w temperaturze

18°C — 20 części objętościowych olejów ketonowych, 20 części objętościowych frakcji kumenowej, 10 części objętościowych alifalu i 10 części objętościowych frakcji benzynowej.

Po zmieszaniu składników pozostawia się je na okres 48 godzin do uzyskania całkowicie klarownej mieszaniny o gęstości 0,871 g/cm³ w 15°C, przepuszczalności światła 63% i liczbie zmętnienia 0.

W celu sporządzenia denaturatu z tym skażalnikiem postępuje się tak jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek skażający do spirytusu, **znamienny tym**, że stanowi mieszaninę co najmniej dwóch składni-

ków w stosunku 5—95 : 95—5 części objętościowych frakcji aromatycznej o temperaturze wrzenia 45—200°C, korzystnie 70—160°C i/lub frakcji benzynowej o temperaturze wrzenia 90—150°C, korzystnie 100—140°C i/lub frakcji kumenowej o temperaturze wrzenia 140—176°C, korzystnie 150—160°C i/lub frakcji olejów ketonowych o temperaturze wrzenia 50—170°C, korzystnie 60—160°C i/lub alifalu o temperaturze wrzenia 80—160°C, korzystnie 90—120°C.

2. Środek skażający według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowi mieszaninę trzech lub więcej składników w dowolnym stosunku.