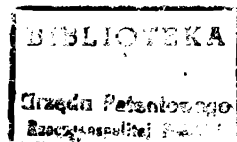


Warszawa, dnia 20 lipca 1954 r.

CO7c 17/10



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 35553

Kl. 12 o, 2/01

Jerzy Kowalski

(Zabrze, Polska)

i Błażej Roga

(Zabrze, Polska)

Sposób chlorowcowania węglowodorów pochodzących z uwodorniania tlenku węgla

Udzielono patentu z mocą od dnia 13 grudnia 1948 r.

Znane sposoby chlorowania związków aromatycznych i alifatycznych, pochodzących z uwodorniania tlenku węgla (synteza Fischer-Tropscha), np. tak zwanej „Kogazyny II”, prowadzą do otrzymywania produktów nietrwałych, które nie znalazły dotychczas zastosowania.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymywanie wartościowych produktów przez chlorowanie węglowodorów otrzymanych metodą Fischer-Tropscha. Do tego celu nadają się wszystkie frakcje syntezy Fischer-Tropscha, najkorzystniej frakcje zbierane w wąskich granicach temperatur. W sposobie według wynalazku wprowadza się chlorowce do ciekłego (stopnionego albo rozpuszczonego) produktu w obecności katalizatorów lub bez nich. Jako katalizatory stosuje się niektóre pierwiastki grup I—V układu okresowego, np. żelazo, nikiel, kobalt, chrom, mangan, tytan i cyrkon, lub ich chlorowcopochodne. (Pierwiastki stosuje się tylko wtedy, o

ile ich chlorowcopochodne posiadają właściwości kondensacyjne.) Katalizatory stosuje się pojedynczo albo po kilka jednocześnie, nierozpuszczone, rozpuszczone w organicznych lub nieorganicznych rozczynnikach albo osadzone na nośnikach. Jako katalizator stosuje się również promienie nadfioletowe. Zastosowanie katalizatorów oraz zwiększenie ciśnienia pozwala na obniżenie temperatury reakcji i zmniejszenie potrzebnej ilości chlorowców, przy czym otrzymuje się produkty końcowe lepszej jakości.

Istnieje zależność między temperaturą wrzenia produktu wsadowego, a ilością chlorowców potrzebnych do reakcji. Reakcję przeprowadza się w temperaturze do 150° C, najkorzystniej w granicach 50°—130° C. Z chlorowców stosuje się przede wszystkim brom i chlor. Chlorując parafinę wrzącą poniżej 450° C otrzymuje się początkowo masę o właściwościach wazelinowych.

(przy zawartości 15 — 25% chloru w produkcie), przy dalszym dodawaniu chlorowców (zawartość chloru około 30 — 40%) produkt staje się klarowny, oleisty i z wolna przechodzi częściowo w substancję o charakterze żywicznym albo łatwo ulegającą zżyczeniu; pozostałość ma nadal postać ciekłego oleju. W celu uzyskania wazeliny działanie chlorowców przerywa się na krótko przed tym, zanim próbka produktu przy dalszym działaniu chlorowców zamieni się w olej. Wazelina otrzymana tym sposobem nie ulega zmianom pod wpływem kwasów, wysokiej temperatury ani ługu alkoholowego i znajduje zastosowanie jako smar lub przy wyrobie smarów zawierających mydło. Przy chlorowaniu parafiny, wrzącej powyżej 450°C, powstaje twarda żywica przy użyciu mniejszej ilości chloru niż przy chlorowaniu niższej wrzących produktów.

Otrzymywane żywice, zależnie od warunków, w jakich przebiega reakcja, są bezbarwne lub ciemno brunatne. Rozpuszczone w odpowiednim rozpuszczalniku, np. benzenie, oleju lnianym dają się zastosować do wyrobu lakierów odpornych na działanie alkali i kwasów. Żywice poniżej temperatury mięknięcia są plastyczne, można je ugniatć, walcować, ciągnąć i natryskiwać. Ponadto z dobrym wynikiem można je zastosować do utrwalania parafin lub wosków i nadania połysku tymże. Otrzymane produkty i półprodukty, poddane stłankowaniu, przechodzą w masy elastyczne, nadające się do ugniatania, lub w masy twarde, odporne na kwas i nadające się do użycia jako kit, lakiery, masy plastyczne itd.

Przykład I. 100 g parafiny wrzącej powyżej 450°C i otrzymanej metodą Fischer-Tropscha

traktuje się, stale mieszając, chlorem w obecności 5 g PCl_5 jako katalizatora, w temperaturze 110°C. Reakcję przerywa się w chwili, kiedy próba produktu przy dalszym chlorowaniu z mlecznej wazelinowej masy przetwarza się w klarowny olej. Zwyżka na wadze produktu wynosi przy tym 25 g. Produkt jest jasno żółty, posiada gęstość wazeliny i daje się dobrze emulgować.

Przykład II. 100 g parafiny otrzymanej metodą Fischer-Tropscha pod zwiększonym ciśnieniem, wrzącej powyżej temperatury 450°C, traktuje się chlorem w obecności 5 g PCl_5 , stale mieszając, do chwili kiedy waga produktu wzrośnie o 100 g. Otrzymuje się klarowną żywicę o temperaturze mięknięcia 140° C. Nie związany chlor odpędza się za pomocą azotu albo korzystniej za pomocą powietrza i przy tym utwardza się żywicę.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób chlorowcowania węglowodorów, pochodzących z uwodornienia tlenku węgla, znamienny tym, że do węglowodoru wprowadza się chlorowiec w temperaturze do 150°C, najkorzystniej w temperaturze 50° — 130°C, pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym, w obecności lub bez katalizatorów, do czasu, gdy masa reakcyjna zacznie się zamieniać na jasny klarowny olej, w przypadku wytwarzania produktu o właściwościach wazeliny, lub do czasu zżyczenia masy reakcyjnej, w przypadku wytwarzania żywicy.

Jerzy Kowalski
Błażej Roga