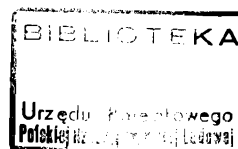
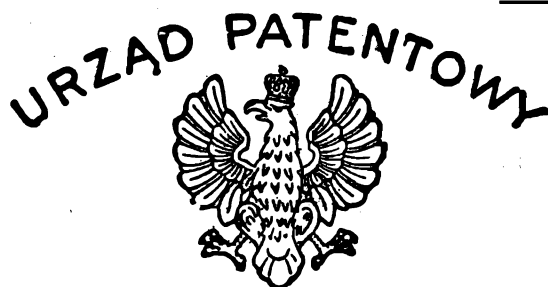


10 października 1925 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY *COAc 3/00*

Nr 2148.

Kl. 12 o 1.

Józef Gruszkiewicz
(Lwów, Polska).

Metoda utleniania węglowodorów naftowych i polimeryzacji produktów utlenienia.

Zgłoszone 21 września 1921 r.
Udzielono 29 maja 1925 r.

Węglowodory parafinowe typu $C_n H_{2n+2}$ obok hydrocyklicznych, tak zwanych nftenów typu $C_n H_{2n}$, z których przeważnie składa się ropa naftowa, mało było dostępne dla reakcyj chemicznych, wiodących do innych, w praktyce przemysłowej użytecznych produktów. Przedmiotem niniejszego zgłoszenia patentowego jest nowy sposób utleniania podobnych węglowodorów i otrzonywania tym sposobem węglowodorów nietylko o mniejszej zawartości wodoru w drobinie, tak zwanych olefinów i diolefinów, ale i produktów, zawierających w sobie związany chemicznie tlen o charakterze aldehydów i ketonów. Surowy produkt reakcji daje wszystkie charakterystyczne reakcje dla grupy aldehydowej, a prócz tego pozwala na wydzielenie semikarbazonów i ulega, stojąc na powietrzu,

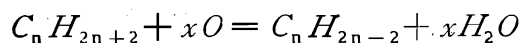
dalszemu utlenieniu i równocześnie polimeryzacji, o czym świadczy stopniowe wydzielanie się i zwiększanie ilości nowych nierozpuszczalnych w pierwotnym roztworze substancji. Naturalny sposób polimeryzacji idzie zbyt wolno, aby go można było wykorzystać do technicznego otrzymywania produktów polimeryzacji. Wynalazek tyczy się nowego przyspieszonego sposobu polimeryzacji, który nadaje się do technicznego otrzymywania tych produktów na wielką skalę, skutkiem czego metoda niniejsza zyskuje wybitny interes przemysłowy.

Wykryta przez wynalazcę reakcja utleniania węglowodorów naftowych polega na przepuszczaniu par węglowodorów naftowych z powietrzem przez ogrzane do odpowiedniej temperatury retorty lub piece

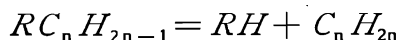
szachtowe, wypełnione masą kontaktową, składającą się z tlenków metali o zmiennej wartościowości, jak np. żelazo, wanad, mangan. Reakcja utlenienia rozpoczyna się już w 450° C i osiąga swego optimum w temperaturze około 500°—520° C.

W podanych granicach temperatury następuje reakcja utlenienia, przyczem tlenki metali odgrywają rolę katalizatorów, t. j. przenoszą tlen z powietrza na drobinę węglowodoru, a same mogą chwilowo ulegać częściowej lub pełnej redukcji i na powrót się utleniać tlenem wprowadzanego powietrza lub też działaniem pary wodnej powstającej z reakcji.

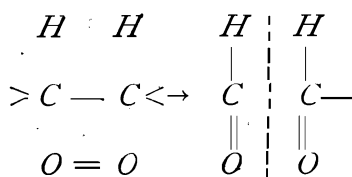
Reakcje utlenienia węglowodorów nadtowych:



towarzyszy i częściowe rozszczepianie węglowodorów na metan i węglowodór $C_n H_{2n}$ według schematu:

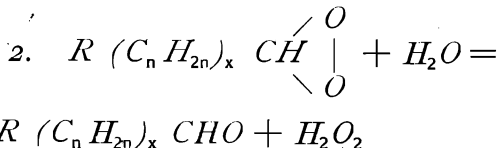
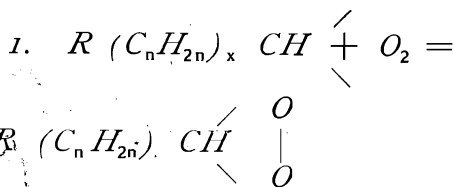


i prawdopodobnie przejściowe tworzenie się nadtlenu przez przyłączenie się tlenu cząsteczkowego do miejsc łańcucha węglowego o podwójnym wiązaniu:



które to nadtlenuki, jako nietrwałe, rozpadają się w miejscu wykropkowanym, tworząc tym sposobem aldehydy.

Możliwym jest również, że kompleksy, utworzone w chwili rozpadu węglowodorów, posiadające „in statu nascendi” dużo wartościowości węgla, swobodnie przyłączają tlen drobinowy i tworzą nadtlenuki, które następnie z parą wodną rozkładają się na aldehyd i wodę utlenioną, w myśl reakcji:



Produktem procesu utlenienia są węglowodory płynne i gazowe, o charakterze przeważnie olefinowym, a więc posiadające podwójnie związane atomy węgla, o czym świadczy ich tak zwana liczba bromowa lub jodowa. Prócz tego znajdują się w produkcie surowym połączenia o charakterze aldehydów i ketonów, o czym na wstępie już wspomniano.

Wydajność tych produktów, jak również ich stopień nienasycenia normuje się temperaturą reakcji i ilością wprowadzanego powietrza, a więc koncentracją tlenu.

Sposób polimeryzacji dla produkcji technicznej polega na użyciu kwasu siarkowego ($H_2 SO_4$) średniego stężenia (70 — 85%) z dodatkiem lub bez dodatku fluoru borowego (BF_3) w temperaturze zwykłej.

Kwas siarkowy o powyższym stężeniu służy również dobrze do polimeryzacji olefinów gazowych i w tym celu gaz przepuszcza się przez wieże (skrubery), w których spływa kwas siarkowy. Produkty płynne wytrząsa się z kwasem siarkowym i wydziela spolimeryzowane produkty działaniem wody ogrzanej do 80° — 90° C. Polimeryzację można również uskutecznić przy ogrzewaniu produktów płynnych z chlorkiem cynkowym lub glinowym, przyczem we wszystkich wypadkach środek użyty do polimeryzacji można regenerować i zastosować ponownie do reakcji. Wreszcie można przyspieszyć

naturalny proces polimeryzacji przez zastosowanie aktywnych promieni ultrafioletowych. We wszystkich wypadkach otrzymuje się oleje o znacznie wyższym ciężarze gatunkowym, niż produkt wyjściowy, mające wspólną własność szybkiego wysychania na powietrzu i tym sposobem zastępujące w zupełności pokost olejowy, otrzymywany z oleju lnianego. Oleje te stanowią środek wybornie chroniący metale przed szkodliwym wpływem atmosferycznym oraz do konserwacji i bejcowania drzewa.

Papier, impregnowany temi olejami, staje się trwale przezroczystym i daje papier kalkowy do kopjowania.

Produkt surowy reakcji podlega utlenieniu w zetknięciu z powietrzem. Zauważono, że reakcję utleniania można znacznie przyspieszyć przy wytrząsaniu produktu surowego lub destylatu z roztworem wodnym bezwodnika kwasu siarkawego (SO_2) lub kwaśnego siarczynu sodowego $NaHSO_3$. Utleniony tym sposobem produkt płynny wydziela częściowo produkty stałe, bliżej niezbadane, a w roztworze pierwotny gromadzi się nowa ilość związków aldehydowych, odznaczających się przyjemnym zapachem aromatycznym, przypominającym cytronel i mogących znaleźć zastosowanie w perfumerji (np. dla perfumowania mydła).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania z produktów naftowych węglowodorów nienasyco-

nych typu $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-2}$, $C_n H_{2n-4}$ i t. d. tak zwanych olefinów i diolefinów, znamieny tem, że produkty naftowe utlenia się przy pomocy katalizatorów, jakimi mogą być tlenki metali, zmieniających swoją wartościowość, jak np. tlenki żelaza, wanadu, manganu i t. p.

2. Wykonanie utlenienia według zastrzeżenia 1, znamienne tem, że przez ogrzany do temperatury 450° — 520° C tlenek metalu, np. tlenek żelaza, przepuszcza się pary benzynowe lub naftowe, zmieszane z powietrzem.

3. Sposób polimeryzacji, otrzymanych według zastrz. 1, węglowodorów nienasyconych, znamieny krótkotrwałem działaniem kwasu siarkowego o stężeniu 70 — 85% z dodatkiem lub bez fluorku borowego BFl_3 i wytrąceniem z otrzymanego roztworu produktów spolimeryzowanych (olejów schnących) przy pomocy ogrzanej wody lub przy działaniu światła, obfitującego w promienie ultrafioletowe (tak zwana lampa uwielowa).

4. Utlenianie węglowodorów nienasyconych, otrzymanych według zastrz. 1 i 2, przy pomocy powietrza lub tlenu, znamienne tem, że się odbywa w obecności roztworu wodnego kwasu siarkawego (SO_2) lub kwaśnego siarczynu sodowego ($NaHSO_3$), celem otrzymywania połączeń aldehydowych o zapachu aromatycznym.

Józef Gruszkiewicz.
Zastępca: M. Skrzykowski,
rzecznik patentowy.