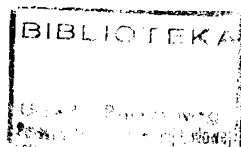
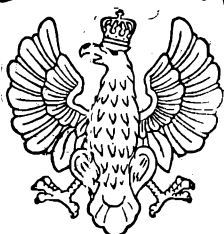


20 kwietnia 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



C10C, 3/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

No 1282.

Kl. 23 d₁.

Galicyjskie Towarzystwo Naftowe „Galicia“ Sp. Akc., oraz Karol Bauer,
Hugo Burstin i Berman Spanier,
Drohobycz (Polska).

Sposób i przyrząd do wytwarzania związków tlenowych z węglowodorów oleju skalnego i t. p.

Zgłoszono: 13 stycznia 1921 r.

Udzielono: 30 grudnia 1924 r.

Pierwszeństwo: 25 października 1920 r. (Austria).

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania związków tlenowych oleju skalnego z mazi gazowej węgla kamiennego lub brunatnego i innych gatunków bituminów, jako też ich produktów, i zmierza do wytwarzania nadających się do reakcji półfabrykatów dla celów przemysłu chemicznego. Wspomniane bituminy składają się głównie z nasyconych węglowodorów, naftenów, dalej z olefinowych i cyklicznych węglowodorów. Przytem inne klasy związków nie odgrywają ze względu na ilość żadnej zasadniczej roli. Podług niniejszego wynalazku przemieniają się te bituminy albo też ich produkty wskutek działania tlenu lub gazu, zawierającego tlen, na przykład powietrza, przy pomocy katalizatorów, lub też bez nich, nowym

sposobem w związki tlenowe, przyczem powstają gazowe, płynne i stałe ciała, których skład zależy od chemicznej budowy surowego produktu i od warunków reakcji.

Ze związków alifatycznych i olefinowych o małej ilości węgla, jak one się w bituminach częściowo już znajdują, częściowo zaś powstają same przez rozkład podczas procesu, bywają wytwarzane niższe alkohole, aldehydy, ketony i kwasy, które nadają się do przemysłu perfumeryjnego i środków leczniczych, jako też przedstawiają wielką wartość jako półfabrykaty w przemyśle organicznym. To samo odnosi się do analogicznych produktów przemiany aromatycznych i naftenowych składników bituminów. Związki bituminu o wysokim cię-

zarze cząsteczkowym dają kwasy, mające wielką wartość dla wyrobu mydła, tłuszczów i materiałów smarowych.

Mysł utleniania węglowodorów zapomocą powietrza lub tlenu zawarta jest poraz pierwszy w niemieckim patencie Schaala Nr. 32705 z roku 1884. Przy pomocy tego patentu ochraniano utlenianie nafty i podobnych węglowodorów celem otrzymania tłustych kwasów przez działanie powietrza lub tlenu przy wyższej temperaturze w obecności alkaliów. Według Schaala mogą być zamiast alkaliów domieszane dla wzmocnienia utleniania także obojętne substancje, dalej kwas azotowy i wapno chlorowane.

Metoda Schaala nie przedstawia technicznie doskonałego sposobu, ponieważ wydajność jest za mała, czas reakcji za długi, a przeróbka niedogodna. Oprócz tego skład ostatecznego produktu jest zależny od różnych przypadkowych okoliczności przebiegu reakcji i nie można nań wywrzeć wpływu w ściśle oznaczonym kierunku. W ostatnich latach zgłoszono do patentu nowe sposoby utleniania węglowodorów polegające na tej samej zasadzie ze strony pardubickiej fabryki Tow. akc. dla przemysłu mineralnego, przedtem Dawid Fanto i S-ka. Metody te przedstawiają częściowo postęp, ponieważ lepiej oznaczają temperaturę, uwzględniają własne ciepło reakcji i używają lepszych katalizatorów, jako to: metali, tlenków metali, soli metalowych, a także utlenionej parafiny.

Niniejszy wynalazek różni się od innych sposobów tem, że pozostawia w pewnej mierze wolną rękę przy przeprowadzaniu reakcji, stosownie do tego, czy się zamierza wytwarzać więcej węglowodorów o wyższym, czy też o niższym ciężarze cząsteczkowym, czy też mniej lub więcej alkoholów, aldehydów

i ketonów, co było niemożliwem przy wszystkich dotychczas znanych sposobach. Prócz tego skraca się przy tym nowym sposobie czas reakcji. Uboczne zaś reakcje ogranicza się do minimum, przez co podwyższa się wydajność.

Przy przeprowadzaniu doświadczenia posługuje się w znany sposób powietrzem lub tlenem przy podwyższonej temperaturze z katalizatorami, lub też bez nich. Nowość wynalazku polega na tem, że dotychczas znane sposoby utlenienia pod zwiększonym i zmniejszonym ciśnieniem we właściwy sposób tak się kombinuje, że przez to powstaje nowy wynik. Zapoczątkowuje się mianowicie reakcję pod ciśnieniem, poczem ewakuuje się aparaturę stosownie do przebiegu reakcji po uprzednim wyrównaniu nadciśnienia. Następnie przeprowadza się do końca reakcję w wielkiej próżni przy równoczesnem oddestylowaniu powstałych lekko wrzących produktów. Wskutek tego, że aż do zapoczątkowania żywszej reakcji wprowadza się gaz, zawierający tlen, pod ciśnieniem, początek reakcji następuje znacznie prędzej. Prowadząc z początku reakcję pod ciśnieniem, otrzymujemy produkty tlenowe o niskim ciężarze cząsteczkowym: przedewszystkiem lotne kwasy, które przedstawiają najlepszy katalizator utleniający i nie oddestylowane, przyspieszają reakcję. Wskutek nieznanego dotychczas zastosowania wielkiej próżni zmniejsza się temperaturę, potrzebną do dalszego prowadzenia reakcji, przez co zapobiega się rozkładowi i ciemnieniu masy reakcyjnej. Stopniowo powstająca próżnia uskutecznia oddestylowanie niżej wrzących produktów. Te zaś mogą być przy pomocy stosownego przyrządu frakcjonowane i w potrzebie, celem katalitycznego działania, wprowadzone zpowrotem do aparatu reakcyjnego.

Zastosowanie t. zw. katalizatorów do utleniania, jak związków ołowiu, manganu i innych metali, nie jest przy tym sposobie koniecznem, jednak można ich użyć celem skrócenia reakcji. W tym wypadku miesza się odpowiednie związki metalowe z węglowodorem i wtłacza do aparatu. Ponieważ tlen przy jednorazowym przejściu przez aparaturę zostaje tylko w małej ilości zużyty, przeprowadza się go w aparaturze w obiegu kołowym.

Opisaną reakcję przeprowadza się najlepiej w aparatach, skonstruowanych z materiałów nie podlegających wpływom powstających kwasów, jak drzewo, szkło, glina i t. p., lub z metalu, który z kwasami daje bezbarwne związki jak cynk, glin i podobne metale.

Fig. 1 przedstawia aparat nadający się do przeprowadzenia opisanego sposobu. *W* przedstawia cylindryczne naczynie, napełnione koksem, obręczkami, metalowymi trocinami lub t. p. odłamkami, które ogrzewa się do odpowiedniej temperatury zapomocą rury ogrzewczej *H*. Rura ogrzewcza może też być użyta jako chłodnica. Produkt, przeznaczony do utlenienia, utrzymuje się w ruchu zapomocą pompy obiegowej *P*, rozdziela się w zwykły sposób w naczyniu *W* ponad materiałem, użytym do napełniania, i miesza się go na wielkiej przestrzeni tego ostatniego z utleniającym podgrzany także gazem. Ten zaś wchodzi przez króciec *1* do naczynia *W* i opuszcza go wraz z lotnymi produktami reakcyjnymi przez króciec *2*. *A* jest oddzielaczem dla produktów reakcji, dających się skraplać. Ponieważ posiadają one katalityczne własności dla procesu przemiany, można je sprowadzić przez *4* zpowrotem do naczynia spłókującego *W*. Oddzielacz *1* można w danym wypadku użyć jako chłodnicę. O ile zachodzi potrze-

ba, lotne produkty reakcji z *3* mogą być wprowadzane zpowrotem po kondensacji do spłókiwacza przez rurę *4*, a z tem do obiegu reakcji.

Fig. 2 przedstawia schemat urządzenia do ciągłego przeprowadzania metody, według której kilka spłókiwaczy kombinuje się w ten sposób, że powstały w pierwszym spłókiwacu produkt reakcji przeprowadza się do drugiego, stąd do trzeciego i t. d. przyczem skroplone w oddzielaczu produkty, celem wykonania ich katalitycznych działań dostają się do następnego aparatu, tak że wkońcu przy ostatnim spłókiwacu można odbierać produkt zupełnie utleniony.

Przykład 1.

Do aparatu doświadczalnego wprowadzono 10 kg parafiny, dodano 2% dobrze sproszkowanego dwutlenku manganu, przetłoczono ogrzany tlen pod ciśnieniem 2 atmosfer, a temperaturę podniesiono do 120°C. Po trzech godzinach zaczęło się utlenianie. Dopływ ciepła wstrzymano i stopniowo sprowadzono próżnię do 50 mm ciśnienia rtęci, przyczem temperatura opadła na 110°C. Po 10 godzinach przemiana parafiny została ukończona, a produkt reakcji posiadał liczbę kwasową 110, liczbę zmydlenia 240, ponadto zawierał 20% części niezmydlających się. Te ostatnie zawierają (w stosunku do materiału początkowego) 8% alkoholów, aldehydów i ketonów — 12% niezmięnionej parafiny i innych ciał. Z utworzonych kwasów blisko 15% mają ciężar cząsteczkowy poniżej, reszta zaś powyżej 200.

Przykład 2.

Do aparatu doświadczalnego wprowadzono 10 kg parafiny, dodano 4% tlenu ołowianego i przetłoczono tlen

pod ciśnieniem 5 atmosfer. Temperatura podniesiona na 120°C osiągnęła podczas procesu 150°C. Proces ten trwał 18 godzin. Po czternastu zaś godzinach, kiedy liczba zmydlenia produktu wynosiła 240 i produkt poczynął się barwić na ciemno, wyrównano ciśnienie i ewakuowano aparat. Końcowy produkt był zabarwiony na brunatno i wydawał silny zapach niskich kwasów tłuszczowych, także estrów. Liczba kwaśna 102, liczba zmydlenia 280. Części niezmydlających się było 18%, z tego (w stosunku do materiału początkowego) było 12% alkoholów, aldehydów i ketonów i 6% niezmięnionej parafiny i innych ciał. Z kwasów tłuszczowych mają 55% ciężar cząsteczkowy poniżej, 45% zaś powyżej 200. Destylat wodny zawiera dużo kwasu mrówczanego octowego i propionowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania związków tlenowych z olej jaskalnego, z mazigazowej węgla brunatnego lub węgla kamiennego i innych bituminów, jako też ich produktów, przez ściśle mieszanie ich z tlenem lub z gazem zawierającym tlen przy wyższej temperaturze i przy ewentualnej domieszce metali lub związków metalowych, jako katalizatorów, tem znamienny, że zapoczątkowuje się reakcję pod ciśnieniem, po powstaniu zaś żywszej reakcji wyrównywa się ciśnienie i następnie pracuje się w próżni.

2. Odmiana sposobu według zastrzeżenia 1, tem znamienna, że z początku ewakuuje się i podnosi próżnię do próżni wysokiej.

3. Sposób według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamienny, że stosownie do żądanego wyniku, pracuje się więcej ciśnieniem lub więcej próżnią.

4. Sposób według zastrzeżenia 1—3, tem znamienny, że oddestylowane lotne produkty reakcji wprowadza się zpowrotem do procesu jako katalizatory.

5. Sposób według zastrzeżenia 1—4, tem znamienny, że tlen lub gaz, zawierający tlen, przepływa aparaturę w zamkniętym obiegu.

6. Sposób według zastrzeżeń 1—5, tem znamienny, że tlen lub gaz, zawierający tlen, podgrzewa się.

7. Sposób według zastrzeżeń 1—6, tem znamienny, że proces przeprowadza się w aparaturze skonstruowanej z materiałów niepodlegających wpływom produktów reakcji, jak drzewo, szkło, glina i t. p. lub z metalu, dającego z temi produktami bezbarwne związki, jak glin, cynk i t. p.

8. Sposób według zastrzeżenia 1—7, tem znamienny, że proces przeprowadza się sposobem ciągłym w dwóch lub więcej spłókiwaczach lub w podobnych naczyniach w ten sposób, że tlen lub gaz, zawierający tlen, przepływa w spłókiwaczu obiegiem zwrotnym w stosunku do produktu, mającego być utlenionym, albo przeprowadza się go w ten sposób, że gaz przepływa każdy spłókiwacz z osobna, przyczem równocześnie część prądu gazowego, który już zawiera ciała utlenione, opuszczając spłókiwacze, przechodzi jako katalizator do następnego spłókiwacza.

**Galicyskie Towarzystwo Naftowe „Galicja”
Sp. Akc., oraz Karol Bauer, Hugo Burstin
i Berman Spanier.**

Zastępca: Cz. R a c z y ń s k i,
rzecznik patentowy.

Fig. 1.

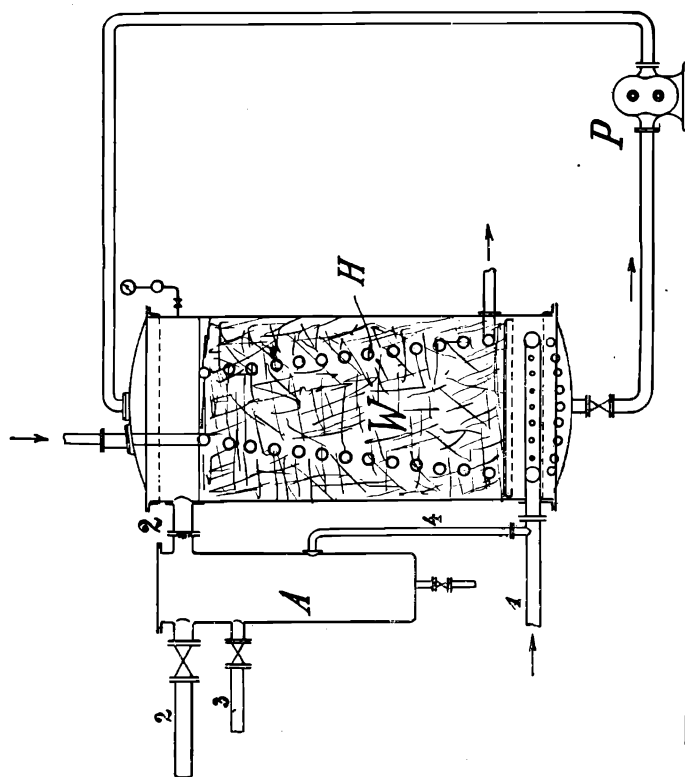


Fig. 2.

