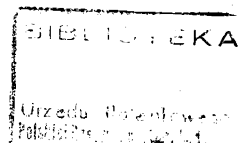


Warszawa, 15 grudnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24005.

Kl. 12 o, 19/01.

C07C, 15/20

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania produktów nadających olejom węglowodorowym zabarwienie, ewentualnie fluorescencję.

Zgłoszono 26 września 1933 r.

Udzielono 21 października 1936 r.

Pierwszeństwo: 2 grudnia 1932 r. dla zastrz. 2, 3 (Niemcy).

Stwierdzono, że przy kondensacji czy-
sto alifatycznych olefin, ciekłych w tempe-
raturze pokojowej, z wielordzeniowymi
ciałami organicznymi w podwyższonej tem-
peraturze i w obecności środków konden-
sacyjnych, stosowanych przy reakcji Frie-
del-Crafts'a, otrzymuje się produkty, któ-
re w razie dodania ich do olejów węglowo-
dorowych, zwłaszcza do olejów smar-
owych, znacznie polepszają barwę tych ole-
jów. W wielordzeniowych ciałach orga-
nicznych żaden z pierścieni nie powinien
być nasycony wodorem i jest rzeczą pożą-
daną, aby związki te nie zawierały żad-
nych podstawników; mogą więc być stoso-

wane przede wszystkim wielordzeniowe a-
romatyczne węglowodory, np. naftalen,
antracen lub fenantren, albo wielordzenio-
we związki heterocykliczne, np. karbazol.
Jako odpowiednie olefiny należy wymienić
zwłaszcza produkty ciekłe, otrzymywane
przez rozszczepienie węglowodorów para-
finowych, np. parafiny twardej lub mięk-
kiej, albo petrolatum, oraz olefiny, otrzy-
mywane przez odszczepienie wody od wyż-
szych alkoholi, zawierających więcej niż 6
atomów węgla w cząsteczce, np. alkoholu
oktodecyłowego. Kondensację przeprowa-
dza się naogół w temperaturach 70° —
250°C, najkorzystniej pomiędzy 125° a

200°C. W celu ułatwienia odprowadzania ciepła, wydzielającego się podczas reakcji, najlepiej jest stosować obojętne środki rozcieńczające, np. frakcje benzynowe, wrzące w temperaturze od 150° do 200°C lub wyższej. Wielordzeniowe związki organiczne stosuje się w ilości co najmniej 20% w stosunku do wagi olefinów ciekłych, jest jednak rzeczą wskazaną nie stosować więcej niż 60 — 70%, gdyż większa ilość wielordzeniowych związków organicznych nie wchodzi w reakcję, lecz działa tylko jako środek rozcieńczający i musi być po reakcji usunięta. Intensywność fluorescencji, wywołanej przez dodanie pewnej ilości produktu kondensacji, wzrasta w miarę zwiększania ilości użytego środka kondensacyjnego, np. chlorku glinu, którego bierze się w ilości 20 — 60% w stosunku do wagi olefinów ciekłych. Przy użyciu większych ilości środków kondensacyjnych otrzymuje się produkty, które nadają olejom węglowodorowym fluorescencję zieloną z odcieniem zbyt niebieskim.

Otrzymywane produkty posiadają z reguły średni ciężar cząsteczkowy = 600 — 800. W temperaturze pokojowej są one gęste i bardzo lepkie oraz łatwo się rozpuszczają w różnych olejach węglowodorowych, np. olejach smarowych, benzynach, olejach średnich, zarówno w olejach naftenowych, jak i parafinowych. Roztwory te nie są skłonne do tworzenia osadów albo do zżyzwiania; są one pod światło zupełnie klarowne.

Zdolność produktów tych do wywołania fluorescencji może być spotęgowana przez uwodornienie ich w podwyższonej temperaturze, najkorzystniej pod ciśnieniem, w obecności katalizatorów. W tym celu produkty kondensacji rozpuszcza się w obojętnym środku rozcieńczającym, np. wysoko wrzącej benzynie, oleju średnim lub oleju smarowym o dowolnej gęstości, i traktuje roztwór wodorem w temperaturze 50°—250°C i pod ciśnieniem 20 — 200 atm.

Jako katalizatory nadają się najlepiej: miedź, kobalt lub nikiel, zosobna lub w mieszaninach albo na nośnikach, np. na węglu, ziemi okrzemkowej, pumeksie lub innych ciałach obojętnych. Jako katalizatory mogą być użyte również inne metale lub związki metali, znane jako katalizatory uwodorniające, np. tlenki metali grupy drugiej do siódmej układu okresowego, lub haloidki srebra, miedzi, kadmu, tytanu, cyny, wanadu, molibdenu, wolframu, manganu, niklu, kobaltu, lub też siarczki metali grupy 2-ej do 8-ej układu okresowego.

Warunki uwodornienia, a więc temperaturę, ciśnienie, rodzaj katalizatora, czas trwania przeróbki i t. d., trzeba w poszczególnych przypadkach dobierać tak, ażeby produkty uzyskiwały pożądaną żółtawo-zielony odcień, właściwy niektórym naturalnym olejom smarowym, przyczem intensywność barwy nie powinna ulegać zmianie. Warunki te można łatwo ustalić w poszczególnych przypadkach próbami wstępniemi.

Odcień barwy produktów kondensacji może być także polepszony przez dodawanie oprócz katalizatora, działającego kondensująco, np. chlorku glinu, haloidków metali grupy 1-szej i 2-ej układu okresowego, które osłabiają działanie katalizatora, np. NaCl , NaBr , KCl , CuCl_2 . Kondensację prowadzi się w ten sposób, jak przy użyciu katalizatora bez dodatków. Wskazane jest stosowanie co najmniej 25% chlorku glinu i co najmniej 20% wielordzeniowych węglowodorów aromatycznych w stosunku do użytej ilości olefinów ciekłych.

Przykład I. 1 kg frakcji olefinowej, wrzącej w temperaturze 90° — 150°C pod ciśnieniem 2 mm Hg i otrzymywanej przez rozpuszczenie parafiny miękkiej, kondensuje się, ogrzewając, w obecności 0,4 kg chlorku glinu z 1 kg naftalenu. Po ogrzaniu masy reakcyjnej do temperatury 180°C ostudza się ją, miesza z wodą i oddziela składniki stałe, głównie wodorotlenek gli-

nu. Z ciekłego produktu odpędza się pod ciśnieniem 2 mm Hg w temperaturze 150°C niewielką ilość oleju, jako przedgon. Otrzymuje się jako pozostałość około 1,9 kg produktu lepkiego.

Przykład II. 4 kg produktu rozszczepienia petrolatum, wrzącego pod ciśnieniem 2 mm Hg w temperaturze powyżej 100°C, kondensuje się, mieszając, w temperaturze 200°C w obecności 1 kg chlorku glinu z 1 kg naftalenu, 0,5 kg oleju antracenowego i 0,5 kg karbazolu. Produkt ten przerabia się dalej, jak opisano w przykładzie I.

Przykład III. 10 kg produktu rozszczepienia parafiny twardej, wrzącego pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze od 20° do 300°C, rozcieńcza się 5 kg przedgonu, otrzymanego według przykładu I, i po dodaniu 6 kg naftalenu i 10 kg chlorku glinu kondensuje się przez 2 godziny w temperaturze około 125°C. Produkt przerabia się dalej, jak podano w przykładzie I.

Przykład IV. 20 kg produktu rozszczepienia parafiny rozcieńcza się 8 kg wysoko wrzącej benzyny i miesza z 5 kg naftalenu. Następnie dodaje się 7,5 kg chlorku glinu w trzech równych częściach, przyczem każdą następną część dodaje się dopiero wtedy, gdy reakcja, wywołana poprzednio dodaną częścią, już ustaje, co można rozpoznać po spadku temperatury. Po dodaniu całej ilości chlorku glinu utrzymuje się masę jeszcze przez godzinę w temperaturze około 150°C, poczem przerabia się produkt reakcji dalej według przykładu I.

Przykład V. 10 kg produktu, otrzymanego przez rozszczepienie parafiny, rozcieńcza się zapomocą 10 kg przedgonu, uzyskanego według przykładu I, i po dodaniu 5 kg chlorku glinu polimeryzuje, przyczem doprowadza się do masy reakcyjnej gazy, otrzymywane przy rozszczepianiu parafiny. Gdy temperatura wzrośnie do o-

koło 100°C, dodaje się 8 kg naftalenu, 1 kg antracenu oraz 0,5 kg fenantrenu, poczem ogrzewa się przez godzinę w temperaturze 150°C. Produkt reakcji poddaje się destylacji pod ciśnieniem 1 mm Hg i w temperaturze 150°C, przyczem otrzymuje się, jako pozostałość, 18 kg produktu.

Przykład VI. Produkt, otrzymany przez kondensację 30 części naftalenu ze 100 częściami produktu rozszczepienia miękkiej parafiny, traktuje się wodorem przez 1/2 godziny w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem 100 atm w obecności katalizatora niklowego, osadzonego na ziemi okrzemkowej. Katalizator oddziela się przez filtrowanie od produktu reakcji, który wykazuje fluorescencję z odcieniem żółtym, niezmieniającą się pod działaniem światła.

Przykład VII. Produkt, otrzymany przez kondensację mieszaniny naftalenu, antracenu i karbazolu z olefinami, otrzymywanymi przez odszczepienie wody od wyższych alkoholi, poddaje się traktowaniu wodorem w temperaturze 120°C i pod ciśnieniem 200 atm w obecności 10% katalizatora, składającego się z miedzi, niklu i kobaltu i osadzonego na pumeksie. Po 15 minutach działania wodorem oddziela się katalizator przez filtrowanie.

Przykład VIII. 1 kg naftalenu kondensuje się, ogrzewając i mieszając, z 4 kg frakcji olefinowej, otrzymanej z produktu rozszczepienia miękkiej parafiny i wrzącej w temperaturze od 50 do 250°C pod ciśnieniem 760 mm, w obecności 1,6 kg chlorku glinu i 0,2 kg chlorku sodu. Po osiągnięciu temperatury 150°C utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w tej temperaturze przez godzinę. Następnie mieszaninę ochładza się, miesza z wodą i oddziela osad. Produkt reakcji destyluje się pod ciśnieniem 2 mm Hg do temperatury 150°C, przyczem przedestylowuje około 0,2 kg oleju niskowrzącego. Pozostałość w ilości 4,6 kg stanowi pastę, rozpuszczalną w oleju i benzynie.

Przykład IX. Produkt o takich samych właściwościach, jakie wykazuje produkt według przykładu VIII, otrzymuje się przy kondensowaniu w ciągu pół godziny w temperaturze 165°C 4 kg produktu rozszczepienia gazu parafinowego, wrzącego w temperaturze 100 — 250°C pod ciśnieniem 700 mm, 1 kg naftalenu, 0,5 kg oleju antracenowego i 0,5 kg karbazolu, w obecności 1,2 kg chlorku glinu, 0,05 kg chlorku sodu, 0,03 kg bromku potasowego i 0,04 kg chlorku miedziawego, a następnie produkt reakcji przerabia się dalej sposobem powyżej opisanym.

Przykład X. 1,2 kg naftalenu kondensuje się w obecności 2,5 kg chlorku glinu w temperaturze 100°C, mieszając, z 4 kg mieszaniny olefinowej, otrzymanej przez odszczepienie wody od wyższych alkoholi. Produkt reakcji miesza się z wodą, oddziela od osadu przez filtrowanie, suszy i poddaje w temperaturze 100°C traktowaniu dodatkowemu mieszaniną 0,1 kg chlorku glinu i 0,05 kg chlorku rtęci i ponownie zadaje się wodą. Po wysuszeniu destyluje się produkt reakcji pod ciśnieniem 1 mm do temperatury 200°C. Pozostałość stanowi pastę.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania produktów, nadających olejom węglowodorowym za-

barwienie, ewentualnie fluorescencję, przez kondensację czysto alifatycznych olefinów ciekłych w podwyższonej temperaturze i w obecności katalizatorów, stosowanych w syntezie Friedel-Crafts'a, z wielordzeniowymi aromatycznymi ciałami organicznymi, w których żaden z pierścieni nie jest nasycony wodorem, zwłaszcza z wielordzeniowymi węglowodorami aromatycznymi, znamienny tem, że do kondensacji stosuje się wielordzeniowe związki organiczne w ilości 20 — 70% w stosunku do wagi olefinów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że produkty kondensacji traktuje się dodatkowo wodorem w podwyższonej temperaturze, najkorzystniej pod ciśnieniem, w obecności katalizatorów.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że do katalizatora, działającego kondensacyjnie, zwłaszcza chlorku glinu, dodaje się związków chlorowcowych metali 1 i 2 grupy układu okresowego.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że dodaje się co najmniej 25% chlorku glinu w stosunku do użytej ilości olefinów ciekłych.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

