

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48 330

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05. IV. 1962 (P 98 643)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 3. VIII. 1964

Kl. 12 o 11

MKP C 07 c 54/20

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: dr inż. Urszula Szałajko

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Technologii Nafty
i Paliw Płynnych, Gliwice (Polska))

Sposób wytwarzania kwasów tłuszczowych i innych związków drogą utleniania alkanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasów tłuszczowych drogą utleniania alkanów tlenem powietrza w obecności związków manganu jako katalizatora, przewyższający sposoby znane czystością otrzymywanych kwasów oraz otrzymywaniem produktu ubocznego o charakterze estrowym, stanowiącego plastifikator do tworzyw sztucznych, którego wysoka wartość zwiększa rentowność procesu.

Znane jest utlenianie w sposób ciągły alkanów, wyodrębnionych ze średnich frakcji naftowych rop parafinowych. Utlenianie prowadzi się w fazie cieklej tlenem powietrza w obecności związków manganu zwłaszcza naftenianu manganu. Ciecz reakcyjną utrzymuje się w stałej cyrkulacji między reaktorem, w którym zachodzi utlenianie, a mieszalnikiem, w którym powstałe kwasy poddawane są zmydleniu alkaliem i rozdzielaczem, z którego usuwa się fazę stanowiącą roztwór wodny mydła, a fazę węglowodorową zawraca do dalszego utleniania. Ilość cieczy reakcyjnej uzupełnia się w miarę ubytku. Kwasy tłuszczowe otrzymane z mydła poddaje się rozdzielaniu i oczyszczaniu drogą rektyfikacji próżniowej. Jakość otrzymanych kwasów tłuszczowych obniżają zawarte w nich oksykwasy. Zastosowana tu potoczna nazwa „oksykwasy” określa mieszaninę wysoko cząsteczkowych wtórnych produktów reakcji utleniania węglowodorów. Ilość tej mieszaniny określa się na zasadzie jej nierozpuszczalności w eterze naftowym.

2

Ilość powstałych oksykwasy wynosi około 6% w surowej mieszaninie. Ilość ta przy zastosowaniu ciągłego sposobu utleniania, a przez to dzięki krótkiemu przebywaniu surowców w strefie reakcji jest znacznie mniejsza, niż przy prowadzeniu utleniania w sposób okresowy. Tym niemniej obniża ona w znacznym stopniu jakość otrzymanych kwasów tłuszczowych.

Stwierdzono, że niepożądane oksykwasy można usunąć z obiegu, jeżeli między reaktorem, w którym następuje utlenianie i mieszalnikiem, w którym następuje zmydlenie umieści się adsorber z żelazem krzemionkowym. Adsorbowanie oksykwasy w miarę ich powstawania pozwala na uzyskanie znacznej poprawy czystości kwasów tłuszczowych, których mieszanina w stanie surowym zawiera zaledwie ułamki procentu oksykwasy.

Oprócz oksykwasy na żelu krzemionkowym adsorbują się również i inne niezidentyfikowane silnie polarne związki o charakterze kwasów, a ponadto adsorbują się estry oraz część nieprzereagowanych węglowodorów. Zaadsorbowane związki wymywa się selektywnie. Najpierw wymywa się węglowodory stosując pentan. Następnie wymywa się estry stosując eter etylowy, a w końcu wymywa się oksykwasy wraz z innymi silnie polarnymi związkami, za pomocą metanolu. Węglowodory wymyte pentanem można dalej wykorzystać. Z eluatu eterowego po zubożeniu i oczyszczeniu przez destylację pod obniżonym ciśnieniem, zwłaszcza de-

stylację frakcjonowaną, otrzymuje się doskonały plastyfikator do tworzyw sztucznych, a szczególnie do polichlorku winylu. Eluat metanolowy po odpędzeniu metanolu stanowi odpady.

Przykład. Frakcję ligroiny z parafinowej ropy naftowej o granicach wrzenia 120—256° utleniano przez przepuszczanie powietrza w sposób ciągły w temperaturze 140° w obecności naftianu manganu, utrzymując ciecz reakcyjną w cyrkulacji między reaktorem, w którym prowadzono utlenianie, adsorberem z żelazem krzemionkowym o uziarnieniu 0,2—0,9 mm, mieszalnikiem, w którym zobojętniano w cieczy reakcyjnej kwasy za pomocą 5%-owego wodorotlenku sodowego i rozdzielaczem, z którego pozostała po oddzieleniu roztworu mydeł ciecz reakcyjna powracała do reaktora. W urządzeniu umieszczono równolegle szereg adsorberów, aby mieć możliwość włączania świeżego żelaza krzemionkowego na przeciąg 10-ciu godzin oraz przeprowadzania desorpcji z żelaza, który przepracował 10-ciogodzinny okres. Droga desorpcji z żelaza usuwano kolejno składniki węglowodorowe pentanem, substancje o charakterze estrowym eterem etylowym i oksykwasami metanolem. Produkt desorpcji eterem etylowym po odpędzeniu eteru wynosił 24% wagowych w przeliczeniu na przereagowany surowiec. Wykazywał on liczbę zmydlenia 305 mgr KOH/g i liczbę kwasową 96 mg KOH/g. Po zobojętnieniu kwasów zawartych w tym produkcie roztworem wodnym wodorotlenku sodowego, w ilości obliczonej na podstawie liczby kwasowej, uzyskano produkt obojętny, który poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem odbierając dwie frakcje w granicach wrzenia 100—140° i 140—190° przy 6 mm Hg. Obie frakcje zostały zastosowane jako plastyfikatory do polichlorku winylu. Próbkę tworzywa plastyfikowanego otrzymane przez dodanie tych plastyfikatorów w ilości 45% do polichlorku

winyłu walcowały się w temperaturze 130° w przeciągu 15 sekund z bardzo dobrym wynikiem i wykazywały dobrą konsystencję. Właściwości mechaniczne otrzymanego tworzywa były również bardzo dobre, np. przy zastosowaniu frakcji wyżej wrzącej wydłużenie względne przy zerwaniu wynosiło 220%. Szczególnie korzystnie kształtowała się odporność na działanie niskich temperatur, gdyż próbka nie pękała przy -60°. Takie właściwości tworzywa na bazie polichlorku winylu uzyskuje się jedynie przy zastosowaniu kosztownych plastyfikatorów np. ftalanu dwubutyłu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasów tłuszczowych i innych związków drogą utleniania alkanów tlenem powietrza w obecności związków manganu jako katalizatora, prowadzony z zastosowaniem cyrkulacji ciekłych alkanów między reaktorem, w którym zachodzi utlenianie, a mieszalnikiem, w którym zachodzi wymywanie alkaliami utworzonych kwasów, znamienny tym, że ciecz reakcyjną przed wprowadzeniem jej do mieszalnika przepuszcza się przez adsorber z żelazem krzemionkowym, na którym zostają zaadsorbowane część nie przereagowanych węglowodorów, estrów, oksykwasów i inne silnie polarne niezidentyfikowane związki, które następnie wymywa się z żelaza selektywnie i kolejno pentanem, eterem etylowym i metanolem.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że związki o charakterze estrów uzyskane przez wymycie adsorbera eterem etylowym, po odpędzeniu eteru zobojętnia się i oczyszcza przez destylację lub destylację frakcjonowaną, przy czym otrzymuje się produkt o właściwościach plastyfikatora do tworzyw sztucznych, zwłaszcza na bazie polichlorku winylu.