

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 32107

B01 J, 11/22
Kl. 12 g, 4/01

Bombrini Parodi-Delfino, Rzym

Sposób wytwarzania z tlenku miedzi katalizatora, stosowanego do odwodorniania alkoholi

Zgłoszono 24 lutego 1939

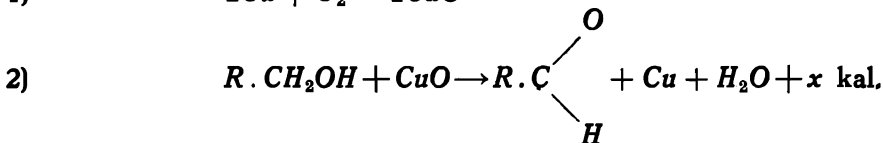
Udzielono 17 sierpnia 1943

Pierwszeństwo: 9 marca 1938 (Włochy)

Katalizatory z miedzi lub tlenku miedzi posiadają, jak wiadomo, właściwość utleniania alkoholi pierwszorzędowych na aldehydy. W takich postępowaniach stosuje się nie tylko działanie odwodorniające

katalizatora, lecz ponadto działanie utleniające tlenu zawartego w powietrzu mieszanym z parami alkoholu.

W takim przypadku zachodzą następujące przemiany:

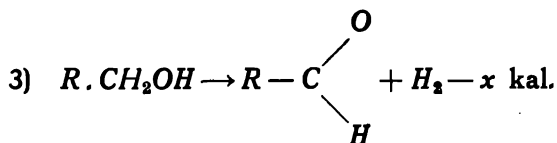


gdzie R oznacza dowolną resztę alkylową lub aryłową.

W zupełnie podobny sposób przechodzą alkohole drugorzędowe w ketony.

Znana jest również właściwość pewnych katalizatorów utworzonych z miedzi odwodorniania alkoholi bezpośrednio bez

wpływu tleny z powietrza, przy czym powstają aldehyd i wodór:



Przy zastosowaniu przemiany trzeciej do postępowania przemysłowego koszty wynikające z konieczności wyrównywania słabej endotermiczności reakcji są korzystnie równoważone wartością odzyskiwanego wodoru. Jednakże przeprowadzanie reakcji z łatwym odwodornianiem wykazuje, że trwałość użyteczna stosowanego katalizatora zwykle jest bardzo krótka, ponieważ przemiana katalityczną nie zostaje ułatwiona utleniającym działaniem tlenu powietrza. Wobec tego ustalono postępowanie następujące. Do par alkoholu doprowadza się określoną ilość powietrza, która przez utlenianie wodoru wywiązywała ilość ciepła potrzebną do przemiany odwodorniającej i pobudzała powierzchnie katalizatora z miedzi, który w przeciwnym razie szybko traciłby swoją aktywność. W tych warunkach jednak traci się możliwość odzyskiwania wodoru.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania z tlenku miedzi katalizatora o dużej trwałości i o szczególnie dużej aktywności, który umożliwia uwodornianie połączone z odzyskiwaniem całości wodoru.

W tym celu proponowano już stosowanie katalizatorów składających się z mieszaniny tlenku miedzi z innymi tlenkami i fosforanami otrzymywanymi i redukowanymi w niskiej temperaturze, np. poniżej temperatury półczerwonego żaru. Takie katalizatory nie posiadają jednak żadnej szczególnej trwałości użytkowej i rozspływają się łatwo podczas używania z powodu ich małej wytrzymałości mechanicznej. Według wynalazku otrzymuje się masy katalityczne o wielkiej wytrzymałości mechanicznej i dużej trwałości, dzięki którym produkty techniczne mogą być odwodorniane i to z większą wydajnością, przy czym wydajność procesu podczas wielomiesięcznej ciągłej pracy pozostaje ta sama.

W celu otrzymania katalizatora podgrzewa się tlenek miedzi do temperatu-

ry zbliżonej do punktu jego topnienia (1148°C), lecz nie osiąga się jej zupełnie, to znaczy, że osiąga się tylko taką temperaturę, w jakiej daje się zauważyć nadtopianie się masy, lecz nie samo topnienie.

Największą uwagę skupić trzeba na końcową chwilę podgrzewania, jeżeli bowiem podgrzewanie przeciągnie się kilka minut tylko poza rozpoczęcie się nadtopiania lub doprowadzi się do tej temperatury, w której tlenek miedzi się topi, to katalizator w każdym przypadku staje się zbyt gąbczasty i gorszej jakości, czyli posiada tylko słabą aktywność i małą trwałość.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się zatem katalizator o wiele lepszy, aniżeli katalizator otrzymany sposobem polegającym na stapianiu tlenku miedzi. Ponieważ skuteczność katalizy, jak wiadomo, zależy od aktywnej powierzchni katalizatora lub dokładniej się wyrażając od wolnych miejsc, które zostały uwolnione od tlenu przez redukcję katalizatora w niższej temperaturze za pomocą wodoru lub samego alkoholu, więc jest rzeczą konieczną, by redukcję to odbywało się możliwie w najniższych temperaturach; z tego względu trzeba bardzo uważać, by tlenek miedzi podczas ogrzewania aż do nadtopiania nie tracił najmniejszej nawet ilości swego tlenu, ponieważ zachodzi to podczas redukcji w wyższych temperaturach, przy czym wytwarza się mało aktywna miedź krystaliczna.

Jest to rzeczą bardzo ważną z uwagi na to, że w temperaturze 1000°C ciśnienie cząstkowe tlenu w tlenku wynosi 121 mm słupa rtęci, a w temperaturze 1100°C wzrasta ono do 557,1 mm, w temperaturze zaś 1026°C , a więc daleko poniżej temperatury topnienia tego tlenku w atmosferze, wynosi ono 153 mm.

Z tego powodu szczególnie konieczne jest przeprowadzanie ogrzewania w obojętnej atmosferze w obecności par redukujących, a lepiej jeszcze pod ciśnieniem cząst-

kowym tlenu, które jest wyższe aniżeli prężność dysocjacji tlenków.

Tak ogrzany tlenek miedzi chłodzi się możliwie jak najszybciej, a następnie kruszy się w kawałki (najkorzystniej) np. o wielkości od 3—6 mm.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku jest rzeczą obojętną, czy zamiast tlenku miedzi jako produkt wyjściowy stosuje się inne związki miedzi, ponieważ doprowadzone do wysokiej temperatury same przez się przechodzą one w tlenek miedzi.

Poza tym można mieszać tlenek miedzi z tlenkiem innego metalu lub z mieszaniną innych tlenków metali, które mogą tworzyć z tlenkiem miedzi roztwory stałe, lub też z substancjami, których obecność obniża temperaturę topnienia tlenku miedzi.

Roztwory stałe tworzą się przy dodawaniu tlenków metali, których średnica jonów waha się od 0,6 do 0,8 Å. Te dodatki tlenków metali lub substancji, które obniżają temperaturę nadtopnienia, nie są jednakże konieczne, ponieważ również z czystego względnie technicznego tlenku miedzi otrzymywać można bardzo dobre katalizatory.

Tak otrzymane katalizatory wykazują przed redukcją gładką i drobnokrystaliczną powierzchnię przełomu bez pęcherzy lub baniek.

Katalizator wytworzony według sposobu niniejszego może być stosowany bezpośrednio do odwodorniania alkoholi, jeżeli chodzi o alkohole o mniejszym ciężarze cząsteczkowym (alkohol acetylopropylowy), mianowicie szczególnie wtedy, gdy zostaje on przed zastosowaniem częściowo lub zupełnie zredukowany wodorem lub gdy się chce odwodornić alkohole o większym ciężarze cząsteczkowym (alkohole butylowy, amylowy itd.).

W ostatnio podanym przypadku wskazane jest przeprowadzanie wstępnej redukcji katalizatora w temperaturze, niższej od

temperatury odwodorniania przerabianych alkoholi, przy czym miesza się wodór z gazem obojętnym, na przykład N_2 , CO_2 itd., w celu uniknięcia przegrzania katalizatora podczas redukcji.

Wydajność osiągana za pomocą tak przyrządzonego katalizatora wynosi zawsze ponad 90%, a teoretycznie — często ponad 95%.

Katalizator według wynalazku stosuje się do odwodorniania alkoholi na aldehydy w nieobecności powietrza, tak że istnieje możliwość odzyskania wodoru otrzymanego podczas odwodorniania, przy czym alkohol, który nie reagował, wprowadza się ponownie do obiegu.

Szczególnie korzystną właściwość tak otrzymanego katalizatora stanowi, że również alkohole o zasadniczo znacznej procentowej zawartości wody są przemieniane z wielką wydajnością w aldehyd, a dzięki tej właściwości można bezpośrednio ponownie stosować wszystkich alkohol, który po przejściu nie został odwodorniony, bez potrzeby przeprowadzania jakichkolwiek rektyfikacji w celu oczyszczenia go.

Poza tym tak otrzymany katalizator jest również nieczuły na trucizny takie jak na przykład siarka w stanie wolnym lub w związkach, żelazo i podobne, które często niweczą aktywność katalityczną innych w tym celu stosowanych katalizatorów.

Temperatury odwodorniania wahają się zależnie od stosowanego alkoholu od 200°C do 300°C, co jest szczególnie korzystne przy otrzymywaniu aldehydów, ponieważ w tak niskich temperaturach nie są one narażone na rozkład. W istocie wodór, który jest uzyskiwany w tej przemianie z dużą wydajnością wraz z aldehydem, jest praktycznie biorąc wolny od zanieczyszczeń takich jak węglowodory nasycone lub nienasycone, tlenek i dwutlenek węgla i podobne i może z tego względu bezpośrednio bez specjalnego oczyszczenia być stosowany do wielu przemian uwodorniających;

otrzymywanie wodoru jest w tym przypadku szczególnie korzystne, ponieważ oczyszczanie wodoru za pomocą zwykłych sposobów (wykluczając elektrolizę) jest niełatwe do przeprowadzania i jest zawsze kosztowne.

Przy technicznym zastosowaniu tych katalizatorów ważne być może utrzymywanie temperatury katalizatora na określonej stałej wysokości, co może być osiągnięte w niskiej temperaturze, w której działają katalizatory, za pomocą środka, którego pary mogą być zagęszczane w określonej temperaturze zmiennej, zależnej od ciśnienia, pod którym się je utrzymuje.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania z tlenku miedzi katalizatora o dużej aktywności i o długim okresie użyteczności, jak i o znacznej odporności na przegrzewanie i starzenie się, znamieny tym, że otrzymuje się go przez ogrzewanie tlenku miedzi lub jakiegokolwiek innego związku miedzi, który wskutek ogrzania go przemienia się w tlenek, do temperatury która jest nieco niższa od tem-

peratury topnienia tlenku miedzi i w której zaczyna się tlenek nadtopiać.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że ogrzewanie doprowadza się do temperatury zaczynającego się nadtopiania się w atmosferze, zawierającej tlen pod ciśnieniem cząstkowym, które w tej temperaturze leży poniżej ciśnienia dysocjacji tlenku miedzi.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że katalizator wytwarza się z tlenku miedzi oraz tlenków innych metali, które dają stałe roztwory z tlenkiem miedzi, lub substancji, które obniżają temperaturę zmiękczenia się katalizatora.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że katalizator redukuje się tylko częściowo lub go nie redukuje wcale.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że redukcję częściową katalizatora przed użyciem przeprowadza się w temperaturze nieprzekraczającej temperatury stosowania go.

Bombrini Parodi - Delfino
Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy