

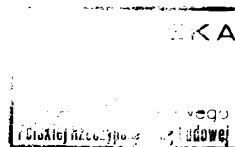
30 sierpnia 1929 r.

2

URZĄD PATENTOWY



CO7c 49/08



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIŚ PATENTOWY

Nr 10311.

Kl. 12 o 10.

Schering-Kahlbaum A. G.  
(Berlin, Niemcy).

### Sposób otrzymywania acetonu.

Zgłoszono 21 kwietnia 1928 r.

Udzielono 19 kwietnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 22 kwietnia 1927 r. dla zastrz. 1, 2; 15 sierpnia 1927 r. dla zastrz. 3;  
25 sierpnia 1927 r. dla zastrz. 4 (Niemcy).

Wykryto, że aldehyd octowy przy przepuszczaniu jego pary z nadmiarem pary wodnej przez odpowiednie i ogrzane do 300 — 500° ciała stykowe, przechodzi gładko w aceton, odszczepiając kwas węglowy i wodór. Jako substancje stykowe nadają się niealkaliczne lub słabo alkaliczne tlenki i wodorotlenki metali 2 — 7 grup układu perjodycznego i grupy żelaza, zwłaszcza tlenki cynku, kadmu, ceru, chromu, cyrkonu, toru, tytanu, cyny, manganu, żelaza i uranu. Zamiast tlenków można stosować również sole metali rzeczonych, które w tych okolicznościach przechodzą w

tlenki, np. węglany, mrówczany, octany i szczawiany.

Korzystnem jest stosowanie mieszaniny katalizatorów. Najbardziej czynnemi okazały się mieszaniny tlenków cyny i toru, cyny i cyrkonu, cyny i ceru lub chromu i ceru. Stosunek ilościowy poszczególnych tlenków w mieszaninach rzeczonych może się zmieniać w szerokich granicach. Zamiast mieszaniny tlenków można stosować jako masę stykową mieszaninę tlenku cynowego lub chromowego z węglanami ziem alkalicznych. Rzeczony masę stykowe są bardzo czynne i odznaczają się trwałością

w użyciu. Zamiast węglanów można również stosować takie sole ziem alkalicznych, które w warunkach reakcji przechodzą w węglany, np. octany i szczawiany. Stosunek ilościowy mieszaniny może się zmieniać w szerokich granicach.

Węglany ziem alkalicznych jako takie nie wywołują przekształcenia mieszaniny aldehydu octowego i pary wodnej na aceton, działają one prawdopodobnie w sposób znany na aldehyd octowy kondensując, powodując tworzenie się aldehydu krotonowego i innych wyżej wrzących, trudnorozpuszczalnych w wodzie produktów. W połączeniu z przytoczonymi powyżej tlenkami metali to kondensujące działanie węglanów ziem alkalicznych nadspodziewanie prawie że nie występuje, przeciwnie osiąga się, bez wytwarzania się godnych uwagi ilości produktów pobocznych, gładkie i praktycznie całkowite przeprowadzenie aldehydu octowego w aceton.

Wiadomo, że alkohol etylowy w temperaturze wyższej pod działaniem katalizatorów odwodorniających można przeprowadzić w aldehyd octowy. Katalizatorami odwodorniającymi są przedewszystkiem metale: miedź i srebro i tlenki cyny i cynku, a więc są to katalizatory przytoczne powyżej, służące do przeprowadzania aldehydu octowego w aceton, o ile katalizatory te zawierają tlenki cynku lub cyny, wskutek czego nadają się one również do przeprowadzenia alkoholu etylowego bezpośrednio w aceton zapomocą pojedynczego postępowania. Mieszaniny niezawierające tych odwodorniających katalizatorów można uczynić, dodając miedzi, srebra lub tlenku cynowego, nadającymi się do przeprowadzania alkoholu etylowego w aceton.

Do przeprowadzania tak alkoholu etylowego jak i aldehydu octowego w aceton okazała się najodpowiedniejszą mieszanina tlenków cynowego względnie cynawego i cerowego. Wydajność acetonu wynosi

przy stosowaniu alkoholu jak i aldehydu 93 — 95% wydajności teoretycznej; skoro wydzielające się gazy odlotowe wypłokiwać rozpuszczalnikami wysokowrzącymi lub pochłaniać zapomocą węgla, natenczas wydajność można podnieść jeszcze o kilka procentów. Produkt reakcji po jednorazowym przepuszczeniu przez katalizator w temperaturze około 420° nie zawiera ani alkoholu ani aldehydu octowego, zawiera tylko minimalne ilości kwasu octowego (około 0,6%).

Przy wszystkich katalitycznych procesach decydującą rolę dla ich przeprowadzenia odgrywa trwałość użytego katalizatora. Przy próbie na trwałość, przeprowadzanej z katalizatorem składającym się z tlenków cyny i ceru, wydajność acetonu wynosząca początkowo 94% spadła po trzytygodniowym stosowaniu bez przerwy na 92%. Skład gazu pod koniec próby był następujący:

19,3%  $\text{CO}_2$ , 0%  $\text{CO}$ , 2,3%  $\text{CH}_4$ , 78,2%  $\text{H}_2$ .

Ilość wydzielonego gazu odpowiadała teoretycznie obliczonej.

Mieszaniny katalizatorów nadające się do reakcyj otrzymuje się bądź zapomocą bezpośredniego mieszania poszczególnych katalizatorów lub zapomocą wspólnego osadzenia soli metali, zwłaszcza azotanów chlorków i octanów amonjakiem, węglanem amonowym lub węglanem sodowym i następne przemycie i wysuszenie. Stosunek ilościowy tlenków w mieszaninie tej może się zmieniać w szerokich granicach. W celu zwiększania powierzchni można katalizatory osadzić lub mieszać z obojętnymi ciałami stykowymi, jako to pumeksem, odłamekami glinianami i t. d.

Stosunek ilościowy alkoholu względem pary wodnej może się wahać w szerokich granicach, stosowanie jednak mniej niż 2 części wagowe wody na 1 część wagową alkoholu jest niekorzystne.

Temperaturę reakcji należy dobierać możliwie niską, a to w celu uniknięcia w temperaturze wyższej rozszczepiania i tworzenia się produktów kondensacji. Przy dobrych katalizatorach temperatura wynosi około 370 — 420°.

Ulatniającą się mieszaninę acetonu i pary wodnej najkorzystniej ochładza się tak dalece, aby skropliła się większa część pary wodnej, podczas gdy aceton skrapla się w drugiej chłodnicy, połączonej z pierwszą.

Wodę skroploną, po zmieszaniu jej z odpowiednią ilością alkoholu lub aldehydu octowego, wprowadza się ponownie do komory reakcyjnej, wskutek czego unika się strat acetonu i ewentualnie niecałkowicie przekształconego materiału wyjściowego lub produktów pośrednich.

Przykład I. 200 g węglanu cynkowego zalewa się amonjakiem, miesza z 250 g pumeksu i odparowuje do sucha. Otrzymany w ten sposób katalizator umieszcza się w piecu kontaktowym, traktuje się przez pewien czas w temperaturze 350 — 400° parą wodną, poczem w temperaturze 400 — 420° przepuszcza przezeń w ciągu 24 godzin mieszaninę 350 g aldehydu octowego i 28 l wody. Przy odpowiedniej przeróbce skropliny otrzymuje się czysty azotan, wydajność którego wynosi powyżej 90%. Obok acetonu tworzy się nieznaczna ilość kwasu octowego (1,6%); zpowrotem odzyskuje się 2% aldehydu octowego. Odszczepiona ilość gazu (272 l) odpowiada teoretycznej; stosunek pary wodnej do dwutlenku węgla jest bliski 2 : 1. Ilość produktów kondensacji wynosi tylko 3 g.

Przykład II. 250 g azotanu ceroamonoowego rozpuszcza się w wodzie, dodaje się 250 g pumeksu i osadza amonjakiem lub węglanem amonowym. Osad odsącza się, przemywa i suszy. Przez otrzymany w ten sposób katalizator przepuszcza się mieszaninę 421 g aldehydu octowego i 35 l wody w temperaturze 405 — 415° w ciągu 23 go-

dzin. Powstaje przytem aceton, którego wydajność wynosi około 80%; zpowrotem odzyskuje się 2 — 4% aldehydu octowego. Ilość wysokowrzących produktów kondensacji wynosi 20 g.

Przy stosowaniu innych tlenków metali postępuje się podobnie.

Przykład III. 100 g azotanu chromowego i 200 g azotanu cero-amonowego rozpuszcza się w wodzie i po dodaniu 250 g pumeksu osadza amonjakiem. Katalizator odsącza się, przemywa i suszy i stosuje się podobnie jak w przykładzie I i II. Wydajność acetonu wynosi 88%.

32,9%  $\text{CO}_2$ , 0% —  $\text{CO}$ , 2,3%  $\text{CH}_4$  i 64,8  $\text{H}_2$ .

Przykład IV. Mieszaninę 125 g wodzianu czterochlorku cynowego i 100 g krystalicznego azotanu wapniowego rozpuszcza się w wodzie, miesza z 230 g pumeksu, osadza węglanem amonowym i otrzymany osad odsącza, przemywa i suszy. Otrzymany w ten sposób katalizator umieszcza się w piecu kontaktowym i przepuszcza przezeń w temperaturze 440° w ciągu 17 godzin 1900  $\text{cm}^3$  mieszaniny aldehydu octowego i wody, zawierającej 227 g aldehydu. Przerabiając skroplinę, otrzymuje się 130 g czystego acetonu, co odpowiada 87% ilości teoretycznej. Obok tego było 4,5 g (1,5%) kwasu octowego; 2 g aldehydu octowego (4%) odzyskuje się zpowrotem. Odszczepiona ilość gazu odpowiada obrachowanej ilości teoretycznej.

Gaz miał skład następujący:

32%  $\text{CO}_2$ , 64,5%  $\text{H}_2$  i 3,6%  $\text{CH}_4$ .

Podobne wyniki otrzymuje się, stosując masę stykową, składającą się ze 115 g wodzianu czterochlorku cynowego, 80 g azotanu barowego i 230 g pumeksu.

Przykład V. Przez katalizator, otrzymany ze 140 g krystalicznego azotanu chromowego, 85 g azotanu barowego i 250

g pumeksu zapomocą osadzenia węglaniem amonowym, przemycia i wystudzenia, przepuszcza się w temperaturze  $430^{\circ}$  w ciągu  $19\frac{3}{4}$  godzin  $1500\text{ cm}^3$  mieszaniny aldehydu octowego i wody, zawierającej 171,6 g aldehydu octowego. Otrzymuje się 78 g acetonu (69%), 2 g kwasu octowego (0,6%) i 7 g (4,1%) aldehydu octowego. Odszczepiona ilość gazu wynosi 129,5 l (obliczona ilość wynosi 132 l). Skład gazu:

$32,1\% \text{ CO}_2$ ,  $60,3\% \text{ H}_2$ ,  $1,6\% \text{ CO}$  i  
 $5,9\% \text{ CH}_4$ .

Przykład VI. 150 g węglanu cynkowego zalewa się  $250\text{ cm}^3$  amonjaku, miesza z 230 g pumeksu odparowuje i suszy. Przez otrzymany w ten sposób katalizator przepuszcza się w temperaturze  $430^{\circ}$  w ciągu 24 godzin  $1500\text{ cm}^3$  wodnego alkoholu, zawierające 225 g alkoholu.

Po przerobieniu skropliny otrzymuje się 102 g czystego acetonu = 71,8% teorji, 15 g aldehydu octowego (7%) i 15 g kwasu octowego (5,2%). Odszczepiona ilość gazu wynosi 256, 5 l (obliczona: 274 l). Gaz miał skład następujący:

$15,2\% \text{ CO}_2$ ,  $73,4\% \text{ H}_2$ ,  $2,3\% \text{ CO}$  i  $7\% \text{ H}_2$ .

Przykład VII. 100 chlorku cerowego i 125 g wodzianu czterochlorku cynowego rozpuszcza się w wodzie, dodaje 225 g pumeksu i osadza amonjakiem. Przez przemity i wysuszony katalizator przepuszcza się w ciągu  $23\frac{1}{2}$  godzin w temperaturze  $425^{\circ}$   $1600\text{ cm}^3$  wodnego alkoholu, zawierającego 240 g alkoholu. Otrzymuje się: 140 g czystego acetonu = 92,6% teorji i 2,1 g kwasu octowego (0,6%). Odszczepiona ilość gazu odpowiada prawie że teoretycznej; skład gazu:

$19,7\% \text{ CO}_2$ ,  $76,2\% \text{ H}_2$ ;  $0,4\% \text{ CO}$  i  
 $3,7\% \text{ CH}_4$ .

Podobne, chociaż niezawsze tak korzystne wyniki otrzymuje się zapomocą następujących katalizatorów: tlenek cynawy — tlenek cyrkonowy, tlenek cynawy — tlenek torowy, tlenek cynawy — tlenek manganowy, tlenek cynawy — tlenek cynkowy. Zapomocą odpowiedniego przemycania gazów odlotowych udaje się otrzymać znacznie wyższą wydajność.

Przykład VIII. 115 g wodzianu czterochlorku cynowego i 80 g azotanu barowego rozpuszcza się w wodzie, dodaje 230 g pumeksu i osadza węglaniem amonowym. Przez przemity i wysuszony katalizator przepuszcza się w temperaturze  $423^{\circ}$  w ciągu  $16\frac{1}{2}$  godzin  $1650\text{ cm}^3$  wodnego alkoholu, zawierające 224,4 g alkoholu. Wydzielono 112 g czystego acetonu = 80% teorji i 3,4 g kwasu octowego (1,2%). Odszczepiony gaz posiadał skład następujący:  $20\% \text{ CO}_2$ ,  $77\% \text{ H}_2$  i  $3\% \text{ CH}_4$ . Podobnie przebiega próba z katalizatorem, zawierającym tlenek cynawy i węglan wapniowy.

Przykład IX. 50 g miedzi przeprowadza się w azotan i rozpuszcza w wodzie wraz z 90 g azotanu cerowego, następnie dodaje się 250 g pumeksu i osadza węglaniem sodowym. Po przemyciu i wysuszeniu tlenek miedzi redukuje się w temperaturze  $250 - 300^{\circ}$  wodorem i przez otrzymany w ten sposób katalizator przepuszcza w temperaturze  $380 - 390^{\circ}$  w ciągu 23 godzin  $1820\text{ cm}^3$  wodnego alkoholu zawierającego 273 g alkoholu. Wydajność: 150 g acetonu = 87,2% teorji. Skład gazu:

$19,6\% \text{ CO}_2$ ,  $75,5\% \text{ H}_2$  i  $4,8\% \text{ CH}_4$ .

Podobne wyniki daje próba, w której katalizator przygotowuje się z 75 g azotanu srebrowego i 90 g azotanu cerowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania acetonu zapo-

mocą katalitycznego przeprowadzenia mieszaniny aldehydu octowego i pary wodnej, znamienny tem, że mieszaninę rzeczona w postaci pary przepuszcza się w temperaturze 300 — 500° przez substancje kontaktowe, zawierające słaboalkaliczne lub alkaliczne tlenki, względnie wodorotlenki metali grupy od 2 do 7 układu periodycznego i grupy żelaza lub też zawierające mieszaninę tych ciał lub wreszcie zawierające sole rzeczonych metali, które w warunkach reakcji przechodzą w tlenki.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako masę kontaktową stosuje się mieszaniny składające się z tlenków cyny i tlenków ceru, toru lub cynku albo sole rzeczonych metali, które w warunkach reakcji przechodzą w tlenki.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako masę kontaktową stosuje się

mieszaninę tlenków cyny lub chromu i węglanów ziem alkalicznych lub soli ziem alkalicznych, które w warunkach reakcji przechodzą w węglany.

4. Odmiana sposobu otrzymywania acetonu zapomocą katalitycznego przekształcenia według zastrz. 1 — 3, znamienna tem, że wychodzi się z mieszaniny pary alkoholu etylowego i pary wodnej i jako masę kontaktową stosuje się wyszczególnione w zastrz. 1 — 3 katalizatory lub mieszaniny katalizatorów z domieszką katalizatora odwodorniającego, zwłaszcza miedzi, srebra lub tlenków cyny lub cynku, o ile mieszaniny te nie zawierały już ciała działającego odwodorniająco.

Schering - Kahlbaum A. G.

Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.