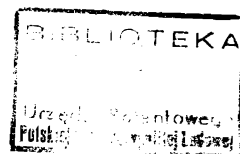


23 października 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY CO/c 45/16

Nr 2241.

Kl. 12 o 10.

Seth Bliss Hunt

(Mount Kisco, New York, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób i przyrząd do przemiany alkoholi drugorzędowych na ketony.

Zgłoszono 13 listopada 1920 r.

Udzielono 15 czerwca 1925 r.

Wynalazek ten dotyczy wytwarzania ketonów przez utlenianie alkoholi drugorzędowych: alkoholi propylowych, butylowych i wyższych oraz mieszanin alkoholi drugorzędowych, szczególnie zaś alkoholi drugorzędowych i ich mieszanin, szeregu olefinowego, zawartych w różnych produktach, jako to: gazy destylacji (cracking) „krakowej”, gazolina (cracked) „krakowana” i t. p. materiałów.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem, alkohole drugorzędowe lub mieszaninę takich alkoholi o wymienionym charakterze, wyparowuje się i miesza z tlenem lub z gazem, zawierającym tlen, w którym tlen jest rozcieńczony gazem nieczynnym lub rozcieńczającym, jako to dwutlenkiem węgla, azotem lub tym podobnym, przyczem stosunek tlenu obecnego w mieszaninie jest

prawie równy lub nieco mniejszy niż wymagany do zupełnej przemiany alkoholu lub alkoholi na pożądane ketony. Mieszanina gazów winna reagować w obecności katalizatora w warunkach dokładnie określonych i w odpowiedniej temperaturze, aby wytworzyć pożądane produkty ketonowe. Tlen i materiał rozcieńczający tak są ustosunkowane względem alkoholu, aby regulowały reakcję i zapobiegały dalszemu utlenianiu się ketonów. Tlen i jego rozcieńczalnik można używać w postaci powietrza lub przymieszki tlenu z niereagującymi gazami, pozostającymi po wytworzeniu i usunięciu ketonów według wynalazku niniejszego, lub z innymi gazami nieczynnymi. Ciepło, powstające przy reakcji, może być zużyte do ogrzewania wchodzącej mieszaniny i do ulatniania (wypa-

rowania) alkoholi wprowadzonych w postaci płynnej.

Katalizator, używany według niniejszego wynalazku, ma charakter materiału metalicznego, jak np. miedź lub stop cynkowy z miedzią, jak np. mosiądz.

Okazało się korzystnym użycie stopu cynku i miedzi, którego punkt topienia się jest wyższy niż czystego cynku. Zwykły mosiądz, składający się z około 80 części miedzi na 20 części cynku, jest odpowiednim katalizatorem.

Stosowany katalizator winien mieć dużą powierzchnię czynną, pokrytą tlenkiem, np. tlenkiem miedzi. Przyrząd robi się z żelaza, lub innego materiału zawierającego pewną ilość żelaza i zaleca się wyłożyć go miedzią lub mosiądzem we wszystkich miejscach, z którymi gazy reagujące stykają się przy temperaturze reakcji.

Reakcja winna odbywać się przy temperaturze, utrzymującej czynną część katalizatora w kolorze ciemno - czerwonym do wiśniowego, t. j. pomiędzy 475 a 800° C.

W celu odpowiedniego regulowania temperatury reakcji katalitycznej, aby uniknąć zbyt wysokiego gorąca i rozkładu aby zapobiec zniszczeniu lub osłabieniu użytego katalizatora, stosuje się, według tego wynalazku, odpowiednie środki do regulowania lub rozpraszania ciepła reakcji. Tak, np., przy użyciu jako katalizatora miedzi lub mosiądzu w stanie ziarnistym lub sproszkowanym, reguluje się jego temperaturę zapomocą węzownicy chłodzącej.

Zaleca się jednak, aby katalizator zajmował dużą powierzchnię, lub też, aby był rozmieszczony na żelazie lub innej substancji metalicznej o stosunkowo wielkiej masie, a to aby umożliwić szybko odprowadzanie gorąca od czynnej części katalizatora i zapobiec w ten sposób zniszczeniu lub osłabieniu go. Dalsze ochładzanie można osiągnąć przez dostarczenie pary wraz z gazami reagującymi, przyczem dostarczo-

na ilość zależy od zamierzonego stopnia ochłodzenia. Wogóle użycie pary jest w tym procesie niepotrzebne, gdyż gdy się używa aparatu o kształcie niżej opisanym, rozpraszanie ciepła jest dosyć szybkie aby zapobiec wytworzeniu się nadmiernie wysokiej temperatury w komorze reakcyjnej.

Wchłanianie ciepła gazów, wychodzących przez mieszaninę wstępującą, przyczynia się także do regulowania temperatury.

Jeżeli alkohole zawierają siarkę lub związki siarki, trzeba je usunąć przed utlenianiem, gdyż działają one szkodliwie na stosowany katalizator.

Znaleziono, że obecność pewnej ilości wody w alkoholu nie działa ujemnie; zadawalające rezultaty otrzymano z alkoholami zawierającymi około 25% wody. Nie jest więc potrzebne według niniejszego sposobu doprowadzanie alkoholi do wysokiego stopnia odwodnienia przed utlenieniem. Naprzykład stały punkt wrzenia mieszaniny alkoholu propilowego z wodą, zawierający 9,04% alkoholu na objętość, może być wprost używany.

Poniżej opisany przykład przedstawia jeden ze sposobów, w jaki się ten wynalazek może wykonywać.

Alkohole, wytworzone z gazów dystalacji nafty, i składające się głównie z alkoholu izopropilowego, były rektyfikowane zapomocą dystalacji, przyczem 94% materiału wrzało między 79° a 85° C. Alkohol ogrzewano mniej więcej do 65° C, a powietrze przepuszczano przezeń w takiej ilości, aby dostarczyć tlenu w cokolwiek mniejszej ilości niż potrzeba teoretycznie do utlenienia alkoholi na ketony. Mieszaninę przepuszczano przez komorę katalityczną, napełnioną małymi rurkami miedzianymi, tak ułożonemi, że mieszanina szła wpoprzek rury i wzdłuż miejsc pomiędzy niemi. Katalizator utrzymywano przy temperaturze bliskiej 500° C. Wychodzące pary przepuszczano przez konden-

sator do odbieralnika a część niezgęszczoną ścierano do szeregu ścieraczy, zawierających wodę. Znalezione, że zawartość odbieralników ścieraczy stanowiły ketony, głównie acetony, w ilości 75% wydajności teoretycznej.

Nieregularne kawałki żelaza, pokryte miedzią, dawały także bardzo dobre rezultaty.

Mieszanina alkoholi, wytworzona z olefin naftowych gazów dystylacyjnych, używana w poprzednim przykładzie, składa się głównie z alkoholu propylowego, a jeśli jest wytworzona w obecności nadmiaru wody, podczas hydrolizy i rektyfikacji przez dystylację, wówczas towarzyszy jej woda, której nie potrzeba usuwać przy przeprowadzaniu procesu utleniania tu opisanego, o ile nie przewyższa 25%.

Dla przykładu, zresztą nie ograniczającego procesu opisanego, na załączonym rysunku jest przedstawiony odpowiedni aparat.

Fig. 1 jest widokiem, bardzo schematycznym, przedstawiającym stosunkowe położenie części aparatu.

Fig. 2 jest powiększonym widokiem w przecięciu poprzecznym szczegółów budowy katalitycznej komory reakcyjnej.

Rura 3 rozciąga się nadół w postaci węzownicy spiralnej 4. Rury 3a i 3b służą do wprowadzania powietrza i t. p. gazów utleniających oraz alkoholu w ilościach regulowanych, wprowadzonych do rury 3. Węzownica 4 jest całkiem zamknięta wewnątrz prostopadłego cylindrycznego ogrzewacza 5, który znajduje się pod ogrzewającą komorą dla rury spiralnej 4.

Dolna część płaszczu ogrzewającego 5 jest zaopatrzona w kołnierz 6. Pod płaszczem ogrzewającym 5 umieszczony jest oddział (cylindryczny), stanowiący komorę reakcyjną. Ten ostatni oddział jest umocowany pod płaszczem ogrzewającym i zaopatrzony w zamknięty niższy koniec i górny kołnierz 8, nadający się do przyśrubowania do kołnierza 6 za pomocą śrub 6a lub

mogący w inny sposób być umocowany. Azbestowe uszczelnienie 9 umieszczone jest pomiędzy kołnierzem 6 i 8, stanowi ono ważny czynnik w aparacie, jak to opiszemy. Niższy koniec rury spiralnej 4 przedłuża się jako rura prosta 4a wewnątrz komory reakcyjnej 7, umieszczonej od niej centralnie i rozciągającej się aż blisko do dolnego końca oddziału 7. Rura 10 umieszczona centralnie i zaopatrzona krótkim idącym do wnętrza kołnierzem 11 jest oddzielona od dolnego końca oddziału 7 przegrodą (belką) 12.

Tak więc mamy otwór 13 w rurze 10 pomiędzy krawędziami kołnierza 11, a przestrzenią 14 pomiędzy belką 12 i dolnym końcem oddziału 7. W pierścieniowatej przestrzeni 15, pomiędzy ścianami rury 10 i oddziału 7, znajduje się masa materiału katalitycznego 16, przedstawiczo tu jako tkana gaza drucziana owinięta około rury 10. Jako materiał do tej gazy służy najlepiej miedź lub stop cynku i miedzi.

Używać trzeba gazę zupełnie mocną około 12 do 14 oczek na cal i nawijać ją tak obcisłe jak tylko można. Ściany oddziału 7 powinny być zrobione z żelaza lub ze stali, aby były mocne i trwałe, ale najlepiej jest gdy są pokryte mosiądzem lub miedzią. Prosty dolny koniec 4a rury rozciąga się dalej nadół do rury 10, wypełniając ją zupełnie, a oparty jest na kołnierzu 11. Płaszcz ogrzewający zaopatrzony jest w swym górnym końcu w narysowaną z boku rurę powietrzną 17, ciągnącą w postaci węzownicy przez skrzynkę zgęszczającą 18, a kończy się on w odbieralniku 19, który chwyta skroplony materiał 1. Szereg ścieraczy 20 jest połączony z odbieralnikiem 19 i dostosowany do zmycia pozostałych gazów. Pompa próżniowa, nie pokazana na rysunku, jest przyczepiona do ostatniego ścieracza i służy do ułatwienia wolnego przepływu materiału przez aparat, który działa w ten sposób pod nieco zmniejszonym ciśnieniem. Termometr wskazany przy 5a służy

do wskazywania temperatury par w chwili, gdy one opuszczają katalizator.

Powietrze lub t. p. gazy i alkohol można mieszać w każdy odpowiedni sposób, jak np. przepuszczając pierwsze przez ogrzany alembik 1, zawierający alkohol. Ogrzewacze 2 służą do ogrzewania alkoholu.

Przy wykonywaniu tego procesu, alkohol drugorzędowy wprowadza się do rury 3 jako ciecz przez rurę dopływającą 3a, albo, jeśli to jest pożądane, jako para ze zbiornika. Powietrze doprowadza się przez rurę 3b i miesza się dokładnie z parami alkoholu przy przechodzeniu nadół przez węzownicę 4, która z kolei jest ogrzewana gorącymi parami, wznoszącymi się z komory reakcyjnej 7. Pożądaniem jest łączenie materiału alkoholowego i gazowego z gazomierzami lub t. p. przyrządami aby umożliwić utrzymanie pożądanej mieszaniny. Wprowadzenie alkoholu w postaci płynnej ułatwia jego mierzenie. Przy rozpoczynaniu operacji uskutecznia się ogrzewanie w przeciągu kilku minut zapomocą płomienia wdmuchiwanego np. nazewnątrz komory 7, aż jej ściany rozgrzeją się do średniej czerwoności. Alkohol i powietrze wprowadzają się we właściwych stosunkach i reakcja raz rozpoczęta utrzymuje temperaturę komory reakcyjnej bez dalszego zewnętrznego ogrzewania. Reakcję kontroluje się, obserwując temperaturę termometru 5a, ogrzewanego przez pary wychodzące z komory reakcyjnej, a który jest tak umieszczony, że wskazuje temperaturę około 250° C, podczas właściwego przebiegu procesu. Jeśli to jest pożądaniem, można komorę katalityczną zaopatrzyć w oko z miki lub z innego materiału, odpornego lub też użyć pyrometru lub innego ciepłomierza dla obserwacji temperatury katalizatora.

Najwyższa temperatura panuje przy nim i w sąsiedztwie, skąd gazy najpierw wchodzą w styczność z katalizatorem, a

gdy ma się katalizator, np., w postaci szpulki o znacznej długości, gorąco się dobrze rozprasza, co zapobiega prędkiemu, niszczeniu katalizatora.

Gorące pary ketonowe wznoszą się od materiału 16 przez komorę ogrzewającą 5 i służą tam do ogrzania rury 4 i podgrzewają tu powietrze i alkohol, odparowując ten ostatni przed jego zetknięciem się z katalizatorem. Gorące pary uchodzą potem przez rurę 17 i przez kondensator 18, a płynne ketony zatrzymują się w odbieralniku 19.

Gdy reakcja postępuje normalnie, wnętrze komory katalitycznej nie dochodzi zwykle do żaru i temperatura utrzymuje się wogóle pod punktem topliwości katalizatora.

Zaznaczamy, że proces ten robi zbyt technicznym wszelkie stosowanie ciepła z zewnątrz z wyjątkiem przy początku reakcji. Wynalazek ten nadaje się też do zużytkowania gorących par, wychodzących do podgrzewania świeżego wstępującego materiału przyczem stopniowe podwyższenie się temperatury spotykamy w miarę tego jak zimny nieprzerobiony materiał zbliża się do katalizatora.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przemiany alkoholów drugorzędowych na ketony, przy którym para alkoholowa, umieszczona z tlenem i nieczynnym materiałem rozcieńczającym, wprowadzoną jest w zetknięcie z gorącym katalizatorem, znamienny tem, że temperatura reakcji utrzymywaną bywa w takiej wysokości, iż czynna część katalizatora ma kolor pomiędzy ciemną czerwienią i czerwienią wiśniową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że temperatura w czynnej ilości katalizatora utrzymywaną jest pomiędzy 475° i 800° C.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, zna-

mienny tem, że temperaturę reguluje się przez kontrolę zawartości nieogrzanego materiału w gazowej mieszaninie, która ma być przerabiana.

4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tem, że powierzchnia katalityczna oparta jest na materiale odpowiedniej ilości i o dobrym przewodnictwie.

5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tem, że miedź lub stop miedzi używane są jako katalizator.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamieny tem, że sztuki (kawały) żelaza lub t. p. materiału o odpowiedniej objętości, pokryte zwierzchu warstwą miedzi lub stopu miedzistego, używane są jako katalizator.

7. Sposób według zastrz. 4, 5 lub 6, znamieny tem, że używa się mosiądzu, jako katalizatora.

8. Sposób według zastrzeżeń poprzednich, znamieny tem, że alkohole mogą zawierać wodę do 25%.

9. Sposób według zastrzeżeń poprzednich, znamieny tem, że alkohole odpowiednio są otrzymywane z olefin nafty „krakowanej” (cracked) lub t. p. materiałów, przyczem mogą one zawierać małe ilości nasyconych i nienasyconych węglowodorów.

10. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tem, że materiały wstępujące są podgrzewane przez uchodzące produkty gorące, przyczem te ostatnie się ochładzają.

11. Sposób według zastrz. 10, znamieny tem, że alkohol jest wprowadzany w stanie płynnym, odparowywanym zapomocą ciepła wychodzących produktów.

12. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tem, że temperatura regulowana jest przez proste oziębianie, gdy wstępujący lub inny materiał przechodzi blisko katalizatora lub wprost przezeń.

13. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tem, że tlenu dostarcza się w

ilości potrzebnej do utlenienia do ketonu lub też w nieco mniejszych ilościach.

14. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tem, że użyty gaz, po utracie części tlenu, znów się natlenia całkiem lub częściowo przez dodanie tlenu, powietrza i innego gazu zawierającego wolny tlen i znów jest używany do procesu utleniania.

15. Aparat do wytwarzania ketonów, według sposobu z któregośkolwiek z poprzednich zastrzeżeń, znamieny tem, że materiał, mający być przerobiony, ma sposobność podgrzewania się przez uchodzące gorące produkty reakcyjne.

16. Aparat według zastrz. 15, znamieny środkami do wprowadzenia alkoholu w stanie płynnym.

17. Aparat według zastrz. 15, znamieny tem, że posiada komorę ogrzewającą, komorę reakcyjną z nią połączoną, oddział rurowy, rozciągający się poprzez komorę ogrzewającą i kończący się otwartym końcem w komorze reakcyjnej, i materiał katalityczny rozłożony wewnątrz izby reakcyjnej.

18. Aparat według zastrz. 17, znamieny tem, że komora reakcyjna tworzy dalszy ciąg komory ogrzewającej.

19. Aparat według zastrz. 17, znamieny tem, że część oddziału rurowego wewnątrz komory ma kształt węzownicy.

20. Aparat według zastrz. 17, znamieny tem, że katalizator jest umieszczony wewnątrz komory reakcyjnej pomiędzy otwartym końcem oddziału rurowego i komorą ogrzewającą.

21. Aparat według zastrz. 17, znamieny zastosowaniem środków do dostarczenia mieszaniny alkoholów drugorzędnych z gazem, zawierającym wolny tlen i połączeniem z oddziałem rurowym, umożliwiającym wprowadzanie mieszaniny poprzez oddział rurowy do komory reakcyjnej.

22. Aparat według zastrz. 21, znamieny tem, że alembik do ulotnienia alkoholu jest połączony z oddziałem rurowym.

wym do dostarczania doń par alkoholowych.

23. Aparat według zastrz. 17, znamienny tem, że komory reakcyjne i ogrzewające są oddzielone szczeliwem lub t. p. urządzeniem z materiału o niskiem przewodnictwie ciepła, jak np. z azbestu.

24. Aparat według zastrz. 17—23, znamienny tem, że katalizator jest rozmieszczony naokoło wymienionego oddziału rurowego, przez co temperatura kataliza-

tora obniża się wskutek wstępującego materiału gazowego.

25. Aparat według zastrzeżeń 17—21, znamienny tem, że katalizator ma kształt wężownicy z gazy.

26. Aparat według zastrzeżeń 17—24, znamienny tem, że katalizator jest z miedzi metalicznej lub utlenionej albo też ze stopu zawierającego miedź i cynk.

Seth Bliss Hunt.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

