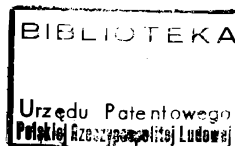


7 listopada 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

CO7c 27/04

Nr 2342.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
(Ludwigshafen n. R., Niemcy).

Kl. 12 o 5.

Sposób wytwarzania zawierających tlen związków organicznych.

Zgłoszono 26 września 1923 r.

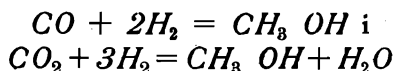
Udzielono 27 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 22 lutego 1923 r. (Niemcy).

Wiadomo, iż przy redukowaniu tlenku lub dwutlenku węgla lub też mieszaniny tych tlenków wodorem lub węglowodorem zasobnym w wodór w obecności katalizatorów w wyższej temperaturze i pod wyższym ciśnieniem powstają zwykle węglowodory płynne obok pewnych ilości produktów, zawierających tlen, jak np. alkoholi, aldehydów i kwasów.

Obecnie wykryto, że zapomocą redukcji tlenku lub dwutlenku węgla można otrzymać cenne produkty tlenowe, a szczególnie alkohol metylowy, wytwarzany dotychczas wyłącznie w drodze suchej destylacji drzewa z dobrą wydajnością, skoro użyć mieszaniny gazów zawierającej wodór lub węglowodory zasobne w wodór w ilości przewyższającej ilość tlenku węgla, t.

j. więcej niż 1 objętość wodoru lub węglowodoru na 1 objętość tlenku lub dwutlenku węgla, najkorzystniej w ilościach obliczonych na zasadzie równań.



a jednocześnie stosować masę kontaktową, zawierającą tlenki metalów lub związki, jakieby w warunkach pracy nie ulegały redukcji na metal.

Tlenki, nie ulegające redukcji, można stosować bądź oddzielnie, jako takie, bądź mieszać lub łączyć ze sobą lub stosować razem z innymi dowolnymi substancjami obojętnymi lub działającymi katalitycznie, np. łatwo redukującymi się tlenkami metalów lub metalami odnośnych tlenków lub

metalami, których tlenki nie ulegają redukcji.

W charakterze masy kontaktowej lub jej części składowej można w myśl wynalazku stosować np. tlenki, wodorotlenki lub węglany metalów alkalicznych, ziem alkalicznych i ziemnych, ponadto np. mieszaniny lub związki magnezu, glinu i t. d. z ołowiem, bizmutem, talem, cynkiem, kadmem, miedzią, cyną, antymonem, krzemem, borem, tytanem. Metalów grupy żelaza: żelaza, niklu i kobaltu nie powinno być wcale lub metale te mogą się znajdować tylko w ilościach nieznacznych w połączeniu z innymi metalami, gdyż prowadzą łatwo do powstawania metanu i innych węglowodorów.

Masę kontaktową można umieścić wprost w piecu kontaktowym: stosuje się ją zazwyczaj w postaci ziarnistej lub w postaci grudek. W razie użycia mieszaniny katalizatorów należy je dokładnie zmieszać, co można osiągnąć w sposób rozmaity, np. przez jednoczesne wytrącenie z roztworu lub stopienie ich razem, lub przez dokładne rozrobienie jednego z nich w roztworze lub stopie drugiego; można też stosować tworzywo w rodzaju azbestu i t. d., w charakterze nośnika katalizatora.

Mieszanina gazów poddawana reakcji powinna zawierać znaczny nadmiar wodoru (ewentualnie w postaci węglowodorów), np. 50% cz. objętościowych ilości, obliczonych na zasadzie równań powyższych. Ponadto gazy te powinny być uprzednio dokładnie oczyszczone i wysuszone. Najodpowiedniejsza temperatura reakcji przy użyciu mas wskazanych jest temperatura około 300 — 600°. Jednak, skoro masa odznacza się szczególną aktywnością, można pracować i poniżej 300°.

Cisnienie najodpowiedniejsze powinno wynosić ponad 50 atm i może być dowolnie

wysokie. Wogóle ciśnienie i temperaturę przystosowuje się do rodzaju masy kontaktowej. Niekiedy korzystnie jest prowadzić proces pod wielkim ciśnieniem i w temperaturze stosunkowo wysokiej. Pracę prowadzi się najkorzystniej, stosując obieg kołowy i jednocześnie odzyskując ciepło, natenczas doprowadzanie nowych ilości ciepła ulega zmniejszeniu lub staje się zupełnie zbędnym. Odpowiedni skład będącego w obiegu czystego gazu zapewnia się przez dodawanie świeżego gazu. Można jednak procesu obiegowego nie stosować, łącząc np. aparaty w szereg lub stosując tylko aparat pojedynczy, składający się z części ogrzewanej, zawierającej katalizator, i części ochładzanej, w której wydzielają się płynne produkty reakcji.

Wydzielanie powstałego alkoholu metylowego i innych przetworów płynnych najkorzystniej przeprowadzać zapomocą ochładzania bez zmniejszania ciśnienia, stosując kondensatory np. wieże, wypełnione pierścieniami Raschiga i t. p. urządzenia lub też przez wymywanie wodą lub inną cieczą.

Przykład I. Mieszaninę, składającą się z 75 cz. wodoru i 24 cz. tlenku węgla przepuszcza się pod ciśnieniem — 500 — 1000 atm i w temperaturze 550° ponad masą kontaktową, utworzoną z wapna potasowego lub z mieszaniny jednakowych ilości wodorotlenku potasowego i gliny. Z mieszaniny gazów po przepuszczeniu jej ponad masą kontaktową po ochłodzeniu i pod ciśnieniem wydziela się ciecz, która się składa z alkoholu metylowego, niekiedy obok nieznacznych ilości innych alkoholi, często nieco wody, lecz nie zawiera znaczniejszych domieszek oleistych. Pozostałe gazy można po dodaniu do nich świeżych ilości przerabiać dalej np. przepuszczając je przez następny piec kontaktowy. Stosunek ilości poszczególnych składników gazu może być inny, jednak ilość tlenku węgla powinno być mniejsza od ilości wo-

doru. Zamiast lub obok tlenku węgla można używać dwutlenku węgla lub obok wodoru węglowodór zasobny w wodór, np. metan; również mogą być obecne gazy obojętne np. azot.

Przykład 2. Mieszaninę, składającą się z 22% tlenku węgla, 3% dwutlenku węgla, 71% wodoru i 4% azotu przepuszcza się pod ciśnieniem 180 atm i w temperaturze 520° ponad chromianem magnezowym lub ponad ziarnistym tlenkiem ołowiu, zmieszanym z tlenkiem glinu, do którego można dodać nieco alkaliu. Po ochłodzeniu gazu sprężonego wydziela się znaczna ilość alkoholu, przeważnie alkoholu metylowego.

Przykład 3. Czystą wysuszoną mieszaninę, składającą się z 20% tlenku węgla, 3% dwutlenku węgla, 4% metanu i octanu, 70% wodoru i 3% azotu przepuszcza się pod ciśnieniem 800 atm i w temperaturze 350 — 400° ponad masę kontaktową, składającą się z magnezji lub tlenku cynku i wodorotlenku lub węglanu potasowego lub rubidowego. Powstaje w ilości przeważającej alkohol metylowy.

Przykład 4. Tlenek miedzi miesza się jak najdokładniej z proszkiem glinowym, poczem mieszaninę tę zapala się w powietrzu lub w atmosferze obojętnej. Tworzy się z miedzi zmieszanej jak najdokładniej z tlenkiem glinowym, a skoro ponad tą mieszaniną przepuszcza się mieszaninę gazów, składającą się z 90 cz wodoru i 10 cz tlenku węgla, otrzymuje się znakomitą wydajność alkoholu metylowego.

Można również stosować mieszaninę składającą się ze związków potasowych, cerowych, rubidowych z tlenkami uranu, glinu, chromu, manganu, ziem rzadkich, jako to ceru, lantanu, toru, cyrkonu lub ytru lub też mieszaniny lub związków tlenku cynku z tlenkami miedzi, glinu, baru,

ziem rzadkich, chromu, magnezu, molibdenu, manganu, tantalu, tytanu, wanadu, wolframu lub też metalicznego molibdenu albo talu z pewną ilością gliny (tlenku glinowego i t. d.). Można też otrzymać katalizator bardzo czynny, stapiając 300 cz dwuchromianu potasowego i dodając 100 cz tlenku cynkowego, a następnie mieszając; stosunek ilościowy może się jednak wahać w dość znacznych granicach. Masa po dłuższym ogrzewaniu gęstnieje i zostaje wylana na blachę metalową i rozdrobiona. Można ją w takim stanie wprost umieścić w piecu kontaktowym lub też uprzednio wyługować wodą zawartą w niej alkaliu lub też zredukować ją uprzednio. Zamiast tlenku cynkowego można do stopionego dwuchromianu potasowego dodawać tlenki manganowy, talowy, cerowy, uranowy, torowy, cyrkonowy i t. d. tlenki lub też mieszaninę ich.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania alkoholu metylowego lub innych tlenowych związków organicznych, znamienny tem, że mieszaninę, składającą się z tlenku lub dwutlenku węgla lub obu razem lub węglowodoru, zasobnego w wodór, w ilości przeważającej poddaje się w temperaturze wysokiej i pod ciśnieniem wysokiem działaniu masy kontaktowej, nie zawierającej związków tlenowych metalów, jakieby w tych warunkach pracy ulegały redukcji na metal.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się jako masę kontaktową mieszaninę, składającą się z tlenków nie ulegających redukcji i z metalu z wyjątkiem metali grupy żelaza.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik.

Zastępca: M. Skrzypkowski,

rzecznik patentowy.