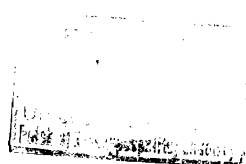


24 listopada 1924 r.

URZĄD PATENTOWY



Boj 11/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

No 418.

Kl. 1207.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron,
Frankfurt n/M (Niemcy),

Sposób przedłużania katalitycznego działania związków rtęciowych.

Zgłoszono: 14 czerwca 1920 r.

Udzielono: 9 sierpnia 1924 r.

Pierwszeństwo: 10 sierpnia 1916 r. (Niemcy).

Jak wiadomo związki rtęciowe, używane w przebiegach osadzania się acetyleny, np. przy wyrobie aldehydu octowego z acetyleny, tracą, po krótszym lub dłuższym czasie, swe działanie katalityczne tak, że muszą być usunięte z naczynia reakcyjnego i zamienione przez regenerację znowu na sól, działającą katalitycznie.

Tymczasem można osiągnąć przedłużenie działania katalitycznego tych związków rtęciowych w ten sposób, że kwaśny płyn reakcyjny, zawierający solę rtęciową, poddaje się działaniu prądu elektrycznego, przyczem prąd przeprowadza się równocześnie z doprowadzaniem acetyleny lub naprzemian z nim w naczyniu reakcyjnym lub też poza niem. Najlepiej oddzielić katodę od

miejsca, w którem odbywa się reakcja diafragmą, starając się równocześnie o odprowadzenie tworzącego się wodoru z pomieszczenia katodowego.

Tym sposobem można zapobiec niepożądaney redukcji związków rtęciowych

Przy przeprowadzeniu tego sposobu stwierdzono, że można otrzymać szczególne korzyści, stosując rtęć jako anodę, lub starając się, by anoda stykała się z rtęcią dodaną lub z płynu reakcyjnego wydzieloną, przyczem oczywiście rtęć sama staje się anodą. W tych warunkach rtęć pod wpływem prądu elektrycznego, zostaje utleniona anodowo, pod wpływem zaś rozczyynu kwaśnego przeprowadzoną na katalitycznie działającą sól rtęciową. Przez odpowiednie powiększenie siły prądu i właściwe regulowa-

nie napięcia można utlenić anodowo tyle rtęci, że w roztworze znajdzie się stała ilość soli rtęciowej potrzebna dla przeprowadzenia osadzania się acetyleny, tak, że intensywne pochłanianie acetyleny ma miejsce stale, bez doprowadzania świeżego katalizatora.

Pracując według niniejszego sposobu można sól rtęciową od razu, całkowicie lub częściowo, zamienić rtęcią metaliczną, która pod wpływem prądu zamienia się na sól rtęciową o działaniu katalitycznym.

Sposób niniejszy można przeprowadzić także i nie stosując od samego początku rtęci, lecz umieszczając anodę na dnie naczynia tak, że rtęć wydzielająca się pod wpływem redukcji musi stykać się z anodą.

W procesach osadzania acetyleny zapomocą soli rtęciowych, jako katalizatorów, np. przy wytwarzaniu aldehydu octowego wzmacnia się, jak wiadomo, szybkość pochłaniania acetyleny wraz z powiększeniem zawartości soli rtęciowej w płynie reakcyjnym. Powstaje jednak przytem ta niedogodność, że równocześnie następuje szczególnie silna redukcja soli rtęciowej na rtęć metaliczną. Sposób niniejszy daje tę korzyść, że można pracować większymi ilościami soli rtęciowej niż dotychczas, a tem samem powiększyć znacznie szybkość pochłaniania acetyleny, ponieważ połączona z tem uprzednia silna redukcja soli rtęciowej zostaje w sposobie niniejszym tem znowu wyrównana, że powstaje zwrotne utlenienie rtęci, zbierającej się przy anodzie w postaci metalu lub mułu, na katalitycznie działające sole rtęciowe.

Przy przeprowadzaniu tej metody okazało się korzystnym zastosowanie na dnie aparatu pomieszczenia o równym przekroju, przeznaczonego dla przyjęcia metalicznej rtęci i zaopatrzonego w urzą-

dzenia dla doprowadzania prądu, tak, że powierzchnia anody zachowuje, niezależnie od ilości obecnej rtęci, stałą wielkość. Oczywiście należy wobec tego nadać przekrojowi pomieszczenia anodowego takie wymiary, żeby utrzymać możliwie dobrą gęstość prądu.

Pożądane jest katodę z metalicznej rtęci, platyny, ołowiu lub t. p. metalu umieszczać w stosunkowo małym pomieszczeniu katodowym, np. w zamkniętem u spodu, porowatym, rurowym, odpowiednio umieszczonem w płynie reakcyjnym naczyniu, z którego górnej części odprowadza się wodór. Przez zastosowanie tak małych pomieszczeń katodowych osiąga się bardzo korzystne uproszczenie aparatury. Jeżeli jest z jakiego powodu niepożądane zastosowanie diafragmy, można katodę także umieścić w rurze u spodu otwartej, z której górnej części wodór może być odprowadzony, względnie odssany.

Jeżeli katodę z odpowiedniego materiału, np. ołowiu, rtęci i t. d., umieścić swobodnie w elektrolicie, czyli nie oddzielając jej diafragmą lub rurą otwartą od pomieszczenia anodowego, należy od czasu do czasu usuwać wodór, mieszający się z prądem gazu. Ilość i szybkość krążącego prądu gazowego obiera się tak, żeby wodór wytwarzał się w dostatecznej ilości zanim wpłynie to poważniej na szybkość pochłaniania nowego acetyleny.

Przykład 1.

W mieszarce umieszcza się 1 l mniej więcej 10%-go H_2SO_4 i 500 g rtęci jako anodę. Jako katoda służy pręt z ołowiu lub innego odpowiedniego metalu lub spławu metalowego, zanurzony w kwasie. Zapomocą elektrolizy wytwarza się dostateczną ilość soli rtęciowej i doprowadza się do płynu reakcyjnego o temperaturze 70 — 80°, mieszając nadmiar acetyleny, prowadząc go jak zwykle

w zamkniętym obiegu, przyczem wyciąga się wytworzony aldehyd octowy z prądu gazu zapomocą odpowiednich urządzeń pochłaniających. Równocześnie puszcza się prąd elektryczny o sile około 1 amp. Od czasu do czasu usuwa się wodór, i napełnia aparaty czystym acetylenem.

W pewnych wypadkach, np. przy użyciu gorzej przewodzących kwasów, okazało się korzystnem rozszerzyć w formie dzwonu dolny koniec porowatej rury, służącej do przyjęcia katody, i wbudować tę rurę w aparacie tak, żeby dolna większa płaszczyzna znajdowała się ponad anodą i prawie w położeniu równoległym do niej. Oczywiście przy zastosowaniu takiej u dołu rozszerzonej rury, należy nadać także katodzie kształt, umożliwiający znajdowanie się dolnej powierzchni katody w położeniu równoległym lub prawie równoległym do powierzchni anody. Najlepiej stosować w takich wypadkach rtęć jako katodę, przybierającą kształt naczynia.

Wynalazek daje tę korzyść, że można pracować określoną ilością soli rtęciowej nadzwyczaj długo, nie uciekając się do zmudnej regeneracji. Przez użycie większych ilości soli rtęciowych można bez jakichkolwiek strat poważnie spotęgować pochłanianie acetyleny. Zużycie prądu jest bardzo małe. Osiąga się więc tutaj przy małym zużyciu energii poważne techniczne korzyści.

Przykład 2.

W pomieszczeniu anodowym aparatu, zaopatrzonego w diafragmę i mieszadło, umieszcza się 1 l 10% kwasu siarczanego, 100 g tlenku rtęciowego i około 400 g metalicznej rtęci, jako anodę. Do roztworu o temperaturze 70—80° C doprowadza się, mieszając, w nadmiarze acetylen, prowadząc go jak zwykle w obiegu zamkniętym, przyczem wyciąga się wytworzony aldehyd octowy z prądu

gazowego zapomocą odpowiednich urządzeń pochłaniających.

Równocześnie puszcza się przez rozczyn prąd o sile około 1 amp., przyczem stosuje się jako katodę rtęć, znajdującą się w porowatym porcelanowym cylindrze.

Pochłanianie acetyleny jest w tych warunkach bardzo intensywne, i może przebiegać bardzo długo bez przerwy. Wodór odprowadza się z pomieszczenia katodowego.

Jeżeli od samego początku stosuje się nie sól rtęciową, lecz rtęć metaliczną, należy naprzód utworzyć sól rtęciową anodowo, poczem zaczyna się po pewnym czasie pochłanianie acetyleny w sposób pożądaný.

Przykład 3.

Do 1 l wody dodaje się 150 g tlenku rtęciowego i 150 — 200 g siarczanu rtęciowego. Do płynu reakcyjnego o temperaturze 70 — 80° C, stosując powyższe aparaty, doprowadza się w nadmiarze acetylen, zaś do anody platynowej, sięgającej aż do najniższego punktu aparatu, prąd o sile 0,5 — 1 amp. Rtęć metaliczna, zbierająca się podczas przebiegu, utlenia się równocześnie anodowo, a w płynie reakcyjnym znajduje się stale dostateczna ilość katalizatora. Zastosowanie silnie rozcieńczonych kwasów (w wypadku niniejszym powstaje 3—5%-wy kwas siarczany) daje jeszcze tę korzyść, że nawet przy długim trwaniu procesu nie tworzą się produkty kondensacji. Przy wyrobie aldehydu można zmieniać koncentracje kwasu oraz stosować zamiast kwasu siarczanego inne kwasy nieorganiczne i organiczne. Przy użyciu płynów reakcyjnych o złym przewodnictwie starać się należy, żeby odległość między elektrodami była odpowiednio mniejszą.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przedłużania działania katalitycznego związków rtęciowych, stosow-

wanych np. przy przyłączaniu acetyleny, tem znamienny, że prąd elektryczny, równocześnie lub na zmianę z procesem katalitycznym, w naczyniu reakcyjnym lub poza niem, zapomocą anody z metalicznej rtęci, lub takiej która się z nią styka, przepuszcza się przez kwaśny płyn reakcyjny, przyczem dodaje się odrazu rtęci lub powoduje jej wydzielanie dopiero podczas procesu.

2. Sposób według zastrz. 1, tem znamienny, że prąd elektryczny przepuszcza się przez płyn reakcyjny z tym warunkiem, iż jako anody używa się metalicznej rtęci lub też dba się o to, by metaliczna rtęć zetknęła się z anodą.

3. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 2, tem znamiennie, że anoda z rtęci, lub innych materiałów o dobrym przewodnictwie, jest tak umieszczona, iż rtęć, wydzielająca się przez redukcję, musi stykać się z anodą.

4. Sposób według zastrz. 1—3, tem znamienny, że mającą być dodaną z początku sól rtęciową zastępuje się całkowicie lub częściowo rtęcią metaliczną, którą przerabia się działaniem anody na sól rtęciową o działaniu katalitycznym.

5. Sposób według zastrz. 1—3, tem znamienny, że do płynu reakcyjnego dodaje się większe, niż zwykle, ilości soli rtęciowych.

6. Sposób według zastrz. 1—5, tem znamienny, że siłę prądu utrzymuje się na tak wysokim poziomie, iż do płynu reakcyjnego zostaje stale doprowadzana pożądana ilość soli rtęciowej.

7. Sposób według zastrz. 1—6, tem znamienny, że w najniższym miejscu naczynia reakcyjnego przewidziano dla rtęci osobne pomieszczenie o równym przekroju.

8. Sposób według zastrz. 1—7, tem znamienny, że przy zastosowaniu diafragmy dla oddzielenia pomieszczenia anodowego od katodowego, pomieszczenie katodowe posiada małe rozmiary.

9. Sposób według zastrz. 1—8, tem znamienny, że katoda jest celowo tak umieszczona nad anodą, iż powierzchnie katody i anody leżą względem siebie równolegle lub prawie równolegle.

10. Sposób według zastrz. 1—9, tem znamienny, że katoda umieszczona jest celowo w porowatym, zamkniętym dla płynu reakcyjnego naczyniu, z którego odprowadza się lub ssie tworzący się wodór.

11. Sposób według zastrz. 1—10, tem znamienny, że naczynie dla katody, np. w postaci rury, rozszerzone jest u dołu odpowiedniej w kształcie dzwonu.

12. Sposób według zastrz. 1—11, tem znamienny, że jako materiał katodowy stosuje się rtęć.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron.

Zastępca: Cz. Raczynski,
rzecznik patentowy.