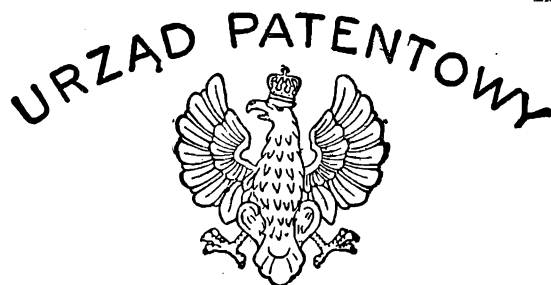


7 listopada 1925 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

CO7c 31/06

Nr 2348.

Kl. 12 o 5.

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

Sposób syntetycznego wytwarzania metanolu.

Zgłoszono 26 września 1923 r.

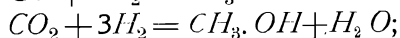
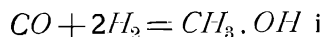
Udzielono 30 czerwca 1925 r.

Pierwszeństwo: 3 marca 1923 r. dla zastrz. 1; 16 marca 1923 r. dla zastrz. 2 i 4;
21 kwietnia 1923 r. dla zastrz. 3 i 5; 3 kwietnia 1923 r. dla zastrz. 6 (Niemcy).

Sposób syntetycznego otrzymywania metanolu drogą katalitycznej redukcji tlenku węgla nie udało się dotychczas urzeczywistnić technicznie, chociaż proponowano w tym kierunku różne środki.

Obecnie wykryto, że metanol można otrzymać zapomocą redukcji katalitycznej tlenku węgla z wydajnością bardzo dobrą i szybkością dostateczną, co pozwala na zastosowanie tego sposobu w praktyce, posługując się masą kontaktową, zawierającą jednocześnie oprócz jednego lub kilku katalizatorów ponadto tytan, wanad, chrom lub mangan albo też pierwiastki sąsiadujące z 4, 5, 6 lub 7, — 9 grupą układu periodycznego lub bor, lub też związki te-

go pierwiastku lub tych pierwiastków. Jako pierwiastki dodatkowe tego rodzaju można w dalszym ciągu przytoczyć cer, tor, uran, molibden lub wolfram, można jednak również stosować i inne pierwiastki, sąsiadujące z niemi. Najkorzystniej jest stosować mieszaninę gazów składającą się z tlenku lub dwutlenku węgla albo obu razem i wodoru użytych w takich ilościach, iżby ilość wodoru przeważała, t. j. aby mieszanina miała skład odpowiadający równaniu:



albo też ilość wodoru może być jeszcze

większą. Nadmiar ten jest konieczny w razie użycia, jako masy kontaktowej, kobaltu, osmu, paladu lub cynku z tlenkami chromu, manganu, molibdenu, tytanu lub ceru. Nadmiar wodoru może być większy, np. ilość jego półtora raza większa niż wskazuje równanie, lub stanowić wielokrotność tej ostatniej.

Mieszanina gazów może ponadto zawierać azot, węglowodory i inne gazy. Gazy przed reakcją należy dokładnie oczyścić; można je również wysuszyć. W warunkach wspomnianych powyżej otrzymuje się materiał o znacznej czystości nawet w temperaturze stosunkowo niskiej.

Masę kontaktową można wytwarzać w sposób najrozmaitszy, zmieniając ilości poszczególnych jej składników w granicach szerokich. Można np. składniki dodatkowe łączyć w postaci najwyższego ich utlenienia o charakterze kwasowym ze składnikami działającymi katalitycznie w jedną sól i sole te np. wanadany, chromiany, manganiany, borany i t.p. połączenia i poddać redukcji. Można również stosować mieszaniny tych kwasów ze składnikami, działającymi katalitycznie, lub też masę kontaktową przyrządzić w jakikolwiek inny sposób. Można również stosować rozmaitego rodzaju tworzywa, służące do podtrzymywania (nośniki) katalizatorów.

Sz szczególnie cenną masę kontaktową tego rodzaju służącą do otrzymywania metanolu możliwie czystego okazała się masa, zawierająca jak najmniejsze ilości związków alkalicznych, wskutek czego przed użyciem masy; jeśli do otrzymywania jej użyto związków alkalicznych, a mianowicie posiadających odczyn alkaliczny, należy związki te całkowicie usunąć lub też do wyrobu masy zupełnie ich nie stosować. Skoro masę kontaktową należy umieścić na półkach, powinny one być wykonane z tworzywa, nie wydzielającego jakiegokolwiek ilości alkali. Wytwarzanie się pro-

duktów oleistych dzięki temu zostaje znacznie obniżone lub też ustaje zupełnie.

Temperatura stosowana do reakcji może być wyższa ponad 500°, lecz zwykle nie przekracza 300°, a może być jeszcze znacznie niższa.

Ciśnienie może wzrastać nieograniczenie. Niektóre mniej czynne masy kontaktowe wymagają temperatury dość znacznej i ciśnienia wysokiego, aby zapewnić dostateczną wydajność.

Żelazo i nikiel nie powinny się znajdować zupełnie lub w ilościach stosunkowo nieznacznych i tylko razem z innymi metalami, działającymi katalitycznie, gdyż powodują one wytwarzanie się metanu i innych węglowodorów.

Przykład 1. Do roztworu, składającego się z 86 części azotanu miedziowego i 8—10 cz octanu chromowego układa się 50 cz waty azbestowej i ogrzewa do wrzenia, poczem wytrąca się soda, sączy, przemywa, suszy i po rozdrobnieniu watę azbestową redukuje się przy temperaturze 190—200° wodorem. Przepuszczając przez ten kontakt mieszaninę, zawierającą 1 objętość tlenu węgla i 20 objętości wodoru w temperaturze 220 — 250° i pod ciśnieniem około 100 atm, otrzymuje się znakomitą wydajność metanolu; obok metanolu niekiedy wytwarzają się niewielkie ilości nierozpuszczalnych w wodzie olei i nieco metanu.

Można również stosować mieszaniny, zawierające obok kwasu węglanego i wodoru również tlenek węgla, azot, węglowodory i inne gazy.

Przykład II. Do rozcieńczonego roztworu 56 cz chromianu potasowego wkłada się 50 cz azbestu i zapomocą roztworu 70 cz azotanu miedziowego wytrąca chromian miedziowy, który osadza się na włóknach azbestu poczem azbest przemywa się, suszy, drobi i redukuje wodorem w temperaturze około 200°. Kontakt ten już przy 200° daje dobrą wydajność metanolu. Dobre wydajności można również o-

sięgnąć zapomocą chromianu srebrowego, chromianu — srebrowomiedziowego dalej molibdenianu lub wolframianu srebrowego lub miedziowego i innych działających katalitycznie metali, lub soli lub mieszanin, włączając i te, które zawierają kilka składników, działających katalitycznie lub kilka składników służących jako dodatki.

Przykład III. 25 części obojętnego octanu miedziowego i 21,3 cz azotanu srebrowego rozpuszcza się w wodzie, poczem wkłada 50 cz waty azbestowej, ogrzewa do wrzenia, dodaje 25 cz kwasu chromowego i mieszając często odparowuje się, suszy, azbest drobi i redukuje w strumieniu wodoru w temperaturze około 400° i pod ciśnieniem 25 atm.

Przepuszczając ponad tym kontaktem w temperaturze około 230° i pod ciśnieniem około 120 atm mieszaninę tlenku węgla i wodoru, wziętych w przybliżonym stosunku 1 : 6, otrzymuje się metanol z bardzo dobrą wydajnością.

Podobnie działa kontakt otrzymany z przekształcenia chromianu potasowego z octanem miedziowym i azotanem ołowianym w obecności waty azbestowej.

Przykład IV. 84 cz. azotanu miedziowego i 10 cz azotanu uranylu rozpuszcza się w wodzie, dodając 50 cz waty azbestowej, poczem ogrzewa do wrzenia, wytrąca ługiem potasowym, sączy, przemywa, suszy, azbest drobi i w temperaturze 200° redukuje wodorem. Kontakt w temperaturze 220° i pod ciśnieniem 70 atm daje bardzo dobrą wydajność metanolu, przyczem szybkość reakcji jest też wielka.

Przykład V. Ponad kontaktem, otrzymanym przez osadzenie na nośniku w postaci węglianów lub tlenków 63,6 cz miedzi, 11,4 cz uranu i 39 cz manganu, przepuszcza się przy temperaturze 250 — 260° i 100 atm ciśnienia mieszaninę tlenku węgla i wodoru (około 2 : 10). Po ochłodzeniu gazu przereagowanego i pod ciśnieniem wydziela się metanol, dając wydajność

znakomitą. Zawartość uranu i manganu lub jednego z tych składników może być znacznie zwiększona.

Przykład VI. Mieszaninę zawierającą 10 cz tlenku węgla i 90 cz wodoru przepuszcza się przy temperaturze około 220° i 100 atm ciśnienia ponad kontaktem azbestowym, na którym osadzona jest mieszanina 50 cz tlenku manganu, 30 tlenku miedzi, 15 cz tlenku kobaltu i 3 cz. tlenku srebra. Przed użyciem masę tę zmieszana dokładnie redukuje się wodorem przy temperaturze około 200°. Mieszanina tlenku węgla i wodoru po przepuszczeniu i ochłodzeniu wydziela ciecz, która składa się głównie z metanolu.

Pomyślny wynik otrzymuje się również, stosując sole tlenowe pierwiastków grup 5 i 7 wraz ze składnikami działającymi katalitycznie. Pomyślny wynik osiąga się np. stosując produkty redukcji wanadanu miedziowego lub srebrowego, manganianu miedziowego lub srebrowego i t. p. połączeń.

Przykład VII. Azotan miedziowy odpowiadający 21,8 cz miedzi i 10 cz azotanu torowego rozpuszcza się w wodzie, dodaje 50 cz azbestu, ogrzewa do wrzenia, wytrąca nadmiarem ługu potasowego, odsącza, przemywa cieczą obojętną, suszy i po rozdrobieniu redukuje azbest przy temperaturze około 200° w strumieniu wodoru.

Przepuszczając ponad tym kontaktem wysuszoną mieszaninę tlenku węgla i wodoru w stosunku 1 : 7 w temperaturze 220° i pod ciśnieniem około 100 atm otrzymuje się metanol z dobrą wydajnością.

Przykład VIII. Azotan miedziowy, odpowiadający 21,8 cz miedzi 10 cz azotanu uranylu i 5 cz azotanu torowego rozpuszcza się w wodzie, dodaje się 50 cz waty azbestowej, ogrzewa do wrzenia, wytrąca nadmiarem ługu potasowego, odsącza, przemywa do odczynu obojętnego, suszy, rozdrabnia i przy temperaturze około 200° redukuje się w strumieniu wodoru. Przepuszczając ponad tym kontaktem wysu-

szoną mieszaninę tlenku węgla i wodoru w stosunku 1 : 5 w temperaturze 220°, otrzymuje się nawet pod ciśnieniem 35 atm daleko idące przekształcenie na ciecz, która składa się głównie z metanolu. Innych związków organicznych, a przede wszystkim ciał oleistych nie otrzymuje się bądź wcale, bądź w ilościach nieznacznych.

Skoro zamiast mieszaniny tlenku węgla i wodoru przepuszczać ponad kontaktem wysuszoną mieszaninę dwutlenku węgla i wodoru, w stosunku np. 1 : 5 w temperaturze 220° i pod ciśnieniem około 100 atm, natenczas po wyjściu z komory kontaktowej z mieszaniny gazów po ochłodzeniu ich wydziela się ciecz, która obok wody zawiera głównie metanol.

Przykład IX. Ponad kontaktem, otrzymanym w sposób podobny, jak to podano w przykładzie 8, z 21,8 cz azotanu, 10 cz azotanu uranylu, 5 cz azotanu cerowego i 50 cz. waty azbestowej, przepuszcza się pod ciśnieniem 150 atm i przy temperaturze 220° mieszaninę tlenku węgla i wodoru, będących w przybliżeniu w stosunku 1 : 10. Gaz po przereagowaniu wydziela po ochłodzeniu ciecz, która składa się głównie z metanolu.

Reakcja przebiega również w sposób pomyślny i pod ciśnieniem znacznie niższym.

Ciśnienie i stosunek tlenku lub dwutlenku węgla względem wodoru może wahać się w granicach dość znacznych, jednak najkorzystniej jest stale brać wodór w nadmiarze. Ze wzrostem ciśnienia wzrasta szybkość reakcji i wydajność.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania metanolu lub produktów składających się w zasadzie z metanolu w drodze redukcji katalitycznej dwutlenku węgla pod ciśnieniem i w temperaturze podniesionej, znamienne tem, że stosują się katalizatory zawierające obok

jednego lub kilku oddziaływujących katalitycznie pierwiastków jeszcze chrom lub pokrewne mu pierwiastki grupy 6-ej układu perjodycznego, bor albo kilka takich pierwiastków lub ich związków, i że stosuje się z korzyścią mieszaniny gazowe, zawierające nadmiar wodoru ponad dwutlenek węgla, przyczem warunek ostatni powinien być zawsze spełniony w wypadku mas kontaktowych, składających się z mieszanin kobaltu, osmu, palladu lub cynku, tudzież tlenków chromu lub molibdeny.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że stosują się katalizatory, zawierające obok jednego lub kilku oddziaływujących katalitycznie pierwiastków jeszcze wanad lub mangan lub pokrewne im pierwiastki grup 5-ej i 7-ej układu perjodycznego albo kilka podobnych pierwiastków lub ich związków, i że stosują się z korzyścią mieszaniny gazowe, zawierające wodór w nadmiarze w stosunku do dwutlenku węgla, przyczem warunek ostatni powinien być spełniony zawsze w wypadku zastosowania mas kontaktowych składających się z mieszanin kobaltu, osmu, palladu lub cynku z tlenkami manganu.

3. Odmiana według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że się stosuje katalizatory, zawierające obok jednego lub kilku oddziaływujących katalitycznie pierwiastków jeszcze tytan lub pokrewne mu pierwiastki grupy 4-ej układu perjodycznego albo kilku podobnych pierwiastków lub ich związków, i że stosują się z korzyścią mieszaniny gazowe, zawierające wodór w nadmiarze w stosunku do dwutlenku węgla, przyczem warunek ostatni powinien być spełniony zawsze w wypadku zastosowania mas kontaktowych składających się z mieszanin kobaltu, osmu, palladu lub cynku z tlenkami tytanu lub ceru.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że zamiast tlenku węgla stosuje się dwutlenek węgla.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 3,

znamienna tem, że zamiast tlenku węgla stosuje się dwutlenek węgla.

6. Sposób według zastrz. 1—5, znamien-ny tem, że stosuje się takie masy kontaktowe, wskazane w punktach 1 — 3, które,

praktycznie rzeczy biorąc, nie zawierają związków alkalicznych.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.