

25 czerwca 1930 r.

CO7c 29/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 11916.

Kl. 12 o 5.

La Société Chimique de la Grande-Paroisse Azote & Produits Chimiques
(Paryż, Francja).

Sposób otrzymywania organicznych związków tlenowych.

Zgłoszono 7 sierpnia 1928 r.

Udzielono 14 kwietnia 1930 r.

Pierwszeństwo: 24 sierpnia 1927 r. (Francja).

Wiadomo, że można otrzymywać aldehyd mrówkowy albo kwas mrówkowy przez działanie tlenku węgla na wodę w stanie ciekłym lub w stanie pary w obecności pewnych katalizatorów.

Zgodnie z wynalazkiem wykryto, że produkty te, a także alkohole, eter, ketony etc. i inne związki tlenowe organiczne można otrzymać, stosując katalizatory mieszane, zawierające co najmniej po jednym pierwiastku z dwóch poniżej wymienionych grup:

I. grupa: potas, sód, magnez, mangan, wanad, chrom, molibden, żelazo, kobalt, nikiel, miedź, srebro, cynk, kadmi, rtęć, ołów, arsen, antymon, bizmut.

II. beryl, magnez, glin, cer, krzem, ty-

tan, cyrkon, tor, uran, lit, wapń, stront, bar, wolfram.

Termin „katalizatory mieszane” oznacza katalizatory, które wywierają działanie skombinowane jednoczesne kilku danych substancji o właściwościach katalitycznych.

Wyżej wymienione pierwiastki wprowadza się do katalizatorów w postaci zdolnej do wytworzenia ostatecznie związku trwałego w warunkach ich zastosowania. Tak więc np. potas stosuje się w postaci wodorotlenku, węglanu, mrówczanu etc.

Wogóle pierwiastki te stosuje się w postaci metali, tlenków wolnych lub związanych z zasadami wodorotlenków, węglanów,

mrówczanów, szczawianów lub innych soli organicznych, boranów, azotanów, fosforanów i innych soli mineralnych.

W celu otrzymania katalizatorów mieszanych stosuje się znane sposoby odpowiednie do wytwarzania katalizatorów tego typu, jak jednoczesne strącanie w tym samym rozpuszczalniku, również jednoczesne rozpuszczanie etc. z zastosowaniem wszelkich ostrożności, żeby zapewnić doskonałą jednorodność.

Katalizatory te zresztą można wytwarzać albo umieszczać na podłożu obojętnym lub na substancjach bardzo porowatych, albo też na substancjach nietopliwych lub małowtopliwych, tym trwalszych, im wyższa jest temperatura, albo działających wprost jako rozpuszczalniki.

Katalizator, otrzymany bądźto przez strącanie jednoczesne w rozpuszczalniku, bądź też przez stopienie zwykłe lub utleniające w tyglu albo w piecu elektrycznym, bądźto drogą aluminotermji, należy uprzednio obrobić przed użyciem. Celem tej obróbki jest doprowadzenie katalizatora do takiego stanu utlenienia, uwodortlenienia albo spalenia, żeby katalizator ten był trwały w warunkach użycia. Wogóle obróbkę tę przeprowadza się w tym samym aparacie, co i zamierzoną syntezę, a to w celu uniknięcia uszkodzeń ostatecznych katalizatora, mogących wyniknąć przez poruszanie go.

Katalizator wyjściowy ogrzewa się stopniowo pod zwykłym albo zwiększonym ciśnieniem, bądź też w strumieniu ciał reagujących albo w samym wodorze, bądź też w samym tlenku węgla, bądź też w parze wodnej, bądź w strumieniu kwasu węglowego lub azotu, bądź też wreszcie w strumieniu jednego z produktów żądanej reakcji, np. par kwasu mrówkowego, aż do temperatury reakcji albo prawie do temperatury reakcji.

Przy pomocy opisanych powyżej katalizatorów przez reakcję między tlenkiem

węgla a wodą otrzymuje się rozmaite utlenione związki organiczne o różnych właściwościach, jak: alkohole, kwasy, estry, etery, aldehydy, ketony etc. Rozumie się, że niepodobna ustalić żadnej ogólnej zależności między produktami reakcji a składem katalizatorów. Można tylko zaznaczyć, że przez wprowadzenie pierwiastka silnie elektryjemnego do katalizatora wzmagą się wogóle tworzenie produktów o charakterze kwaśnym.

W różnych temperaturach zachodzą różne syntezy w zależności od stosowanego ciśnienia i rodzaju żądanych wytworów. Temperatury te leżą w granicach od temperatury zwykłej do 550°C, a więc np. od 200 do 300°C dla aldehydów, 300° — 350° dla kwasów i 350—450°C dla alkoholi.

Niektóre z tych reakcyj, jak synteza kwasów, zachodzą już pod ciśnieniem zwykłym, inne, jak otrzymywanie alkoholi, wymagają co najmniej ciśnienia kilkudziesięciu atmosfer. Ciśnienia odpowiednie zawarte są między 50 a 600 atm.

Zależnie od temperatury i ciśnienia, woda częściowo lub całkowicie zamienia się w parę; w tym celu można zastosować rozmaite urządzenia opatentowane w patencie francuskim Nr 220852 na „sposób otrzymywania aldehydu mrówkowego”, oraz urządzenia stosowane przy hydrogenacji olejów.

Ściany naczyń albo rur reakcyjnych dobiera się specjalnie, np. ze stali chromowej, z krzemionki, manganu, albo też z miedzi, srebra etc., zależnie od rodzaju produktów i żadanego stopnia czystości otrzymywanego produktu.

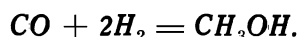
Przy obróbce mieszanin zawierających duże ilości tlenku węgla należy zachować zwykłe ostrożności, a mianowicie unikać obecności żelaza, niklu etc., stykających się z gorącymi gazami, oraz obecności węgla żelaza i niklu oraz znanych „trucizn” w obrabianych gazach.

Należy zaznaczyć, że stosowany tlenek węgla może zawierać tlen, wodór, kwas węglowy, azot, metan i inne węglowodory nasycone lub nienasycone, które nie ulegną zmianie albo też dadzą wodę, alkohole albo ketony.

Z drugiej strony można jednocześnie z wodą wprowadzać jeden lub kilka produktów reakcji, jak alkoholi, kwasów etc. Jest to szczególnie korzystne przy otrzymywaniu wyższych homologów o właściwościach podobnych lub różnych od właściwości ciał wprowadzonych.

Produkty otrzymane skrapla się przez przemycie wodą albo rozpuszczalnikami lub wreszcie skrapla albo zestala zapomocą dostatecznego oziębienia, przyczem wszystkie te zabiegi wykonywa się pod odpowiednim ciśnieniem.

Pozostałości gazowe, zawierające na ogół oprócz tlenku węgla oraz kwasu węglowego wodór i azot, można zastosować ponownie po odpowiednim oczyszczeniu (np. pozbawieniu kwasu węglowego), bądź też, zwracając je do tego samego cyklu w którym powstały, bądź też stosując je w nowym cyklu analogicznym, lecz dającym inne produkty, jak to opisano w niniejszym patencie zgodnie z wynalazkiem, wreszcie kierując je do innego cyklu znanego, stosującego gazy pod ciśnieniem, np. do syntezy amoniaku lub alkoholu metylowego zgodnie z równaniem:



Przykład I. Zapomocą tlenku węgla redukuje się pod zwykłym ciśnieniem w temperaturze 300°C katalizator złożony z połączenia węglanu manganu, magnezji i glinki w ilościach równocząsteczkowych, pochodzących ze strącenia z roztworu wodnego azotanów zapomocą węglanu sodowego w temperaturze wrzenia.

Zapomocą tlenku węgla doprowadza się ciśnienie do 100 atm. Następnie z szyb-

kością objętościową 2000 (ilość gazu równa 2000-krotnej objętości katalizatora przepływająca przezeń w ciągu godziny) przeprowadza się mieszaninę różnych objętości CO i H₂O, zawierającą oprócz tego nieco wodoru i azotu, w temperaturze 450°C i pod ciśnieniem 100 atm.

Otrzymane pozostałości gazowe zawierają 12—13% CO₂, zaś nadmiar skroplonej wody zawiera 5—6% różnych alkoholi.

Przykład II. Na pumeksie odparowuje się do sucha roztwór 9 g tlenku toru i 9 g węglanu potasowego w kwasie mrówkowym. Ponad tym katalizatorem pod ciśnieniem 500 atm przeprowadza się strumień tlenku węgla, podnosząc przytem powoli temperaturę do 250°C. Następnie z szybkością objętościową 2000 przepuszcza się mieszaninę 3 CO + H₂O i zbiera się roztwór normalny kwasu mrówkowego; pozostałości zawierają 1 do 2% CO₂.

Przykład III. Na pumeksie strąca się roztwór azotanowy:

CO₃Cu = 7.7 g (węglanu miedziowego),

ThO₂ = 15 g (tlenku torowego),

Bi₂O₃ = 30 g (tlenku bizmutu).

Suszy się go i ogrzewa powoli pod ciśnieniem 300 atm do temperatury 350°C. Następnie przeprowadza się ponad nim mieszaninę równych objętości CO + H₂O i zbiera się roztwór kwaśny, zawierający rozpuszczalne i nierozpuszczalne estry. Pozostałości zawierają około 4% CO₂.

Przykład IV. Przygotowuje się mieszaninę glinu, magnezu i dwutlenku manganu w następujących ilościach:

MnO₂ = 130 g (dwutlenek manganu),

Al = 10 g (glin w proszku),

Mg = 13 g (magnez w proszku).

Zapala się i otrzymuje katalizator zwarty i odporny, lecz porowaty, utworzo-

ny z MnO_2 , Al_2O_3 , MgO , który po zredukowaniu w temperaturze $400^\circ C$ pod ciśnieniem 100 atm daje w $450^\circ C$ pod ciśnieniem 200 atm przy szybkości objętościowej 2000 równych objętości CO i H_2O , roztwór alkoholowy i pozostałości zawierające 10—12% CO_2 i nieco wodoru.

Przykład V. Mieszaninę:

$Sb_2O_3 = 10$ g (tlenku antymonowego),

$Th(NO_3)_4 = 35$ g (azotanu torowego)

rozpuszcza się w HCl stężonym; NO_3H wyosobnia się na zimno. W temperaturze wrzenia strąca się zapomocą $CO_2(NH_4)_2$, aglomeruje i suszy.

W temperaturze $420^\circ C$ z równoobjętościowej mieszaniny $CO + H_2O$ pod ciśnieniem 200 atm otrzymuje się pozostałości, zawierające 30% CO_2 przy szybkości objętościowej 1000 i 24% CO_2 przy szybkości objętościowej 2000 oraz roztwór gęstszy niż woda, zawierający alkohole i inne tlenowe związki organiczne.

Przykład VI. Mieszaninę:

$Pb(NO_3)_2 = 41$ g (azotanu ołowiu),

$Sr(NO_3)_2 = 27$ g (azotanu strontu)

w roztworze strąca się węglanem amonu $CO_2(NH_4)_2$ i aglomeruje. Następnie pod ciśnieniem zwykłym redukuje się powoli około $200^\circ C$. W temperaturze $475^\circ C$ pod ciśnieniem około 125 atm przepuszcza się równoobjętościową mieszaninę $CO + H_2O$ z szybkością objętościową 2000 i otrzymuje się 7% CO_2 w pozostałościach oraz obojętną ciecz alkoholową.

Przykład VII. Mieszanina:

$Th(NO_3)_4 = 17$ g (azotanu torowego),
 $Co(NO_3)_2 = 9$ g (azotanu kobaltowego)

otrzymywana w taki sam sposób, pod ciśnieniem 600 atm w temperaturze 350° daje z tej samej mieszaniny gazowej i przy tej samej szybkości objętościowej 15% CO_2 w pozostałościach oraz ciecz kwaśną, zawierającą pierwsze człony kwasów i alkoholi tłuszczowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania alkoholi, aldehydów, ketonów, kwasów, estrów, eterów i innych związków organicznych zawierających tlen, przez reakcję tlenku węgla lub gazu, zawierającego tlenek węgla, na wodę lub parę w obecności katalizatorów, znamienny tem, że stosuje się katalizatory mieszane, zawierające co najmniej jeden z pierwiastków z następującej grupy: potas, sód, magnez, wanad, chrom, molibden, mangan, żelazo, kobalt, nikiel, miedź, srebro, cynk, kadm, rtęć, ołów, arsen, antymon, bizmut w połączeniu przynajmniej z jednym pierwiastkiem grupy poniższej zawierającej: beryl, mangan, glin, cer, krzem, tytan, cyrkon, tor, uran, lit, wapń, stront, bar i wolfram.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że pracuje się zarówno w obecności jednego, jak i kilku produktów reakcji.

La Société Chimique
 de la Grande-Paroisse
 Azote & Produits Chimiques.
 Zastępca: I. Myszczyński,
 rzecznik patentowy.

