

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

CO7c 31/06

Nr 9584.

Kl. 12 o 5.

Société Anonyme Compagnie de Bethune
(Bully Les Mines Pas-de-Calais, Francja).

Katalizatory do syntezy alkoholu metylowego.

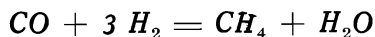
Zgłoszono 10 czerwca 1927 r.

Udzielono 10 października 1928 r.

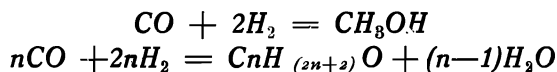
Pierwszeństwo: 17 lipca 1926 r. (Francja).

Oddawna już wiadomo, że reakcja między wodorem a tlenkiem węgla może iść w dwóch kierunkach:

1^o. zgodnie z równaniem:



2^o. w kierunku tworzenia utlenionych pochodnych węglowodorów, a w szczególności alkoholi, według równań:



Oprócz ciśnienia i temperatury, mających znaczenie w obu przypadkach, szczególnie zaś w drugim, trzeba jeszcze zastosować odpowiedni katalizator do nadania

reakcji wyłącznie jednego z obranych kierunków.

Przy użyciu niklu, żelaza, kobaltu otrzymuje się metan bez alkoholi.

Aby z tlenku węgla i wodoru otrzymać alkohole, należy zastosować katalizatory zdolne do dehydrogenacji alkoholi, ponieważ wiadomo, że ten sam katalizator użyty pod ciśnieniem i w odpowiedniej temperaturze zawsze może spowodować reakcję odwrotną.

Katalizatorami do syntezy alkoholu metylowego jest większość tlenków metali, niedających się redukować, wskazanych przez Sabatier'a, z pośród których można wymienić: tlenek uranowy, tlenek wolframowy, tlenek wanadowy, tlenek cynkowy, tlenek berylowy, tlenek chromowy, tlenek

tytanowy i t. d.; tlenki te najlepiej jest mieszać ze sobą albo z metalami w celu wzmocnienia ich działania katalitycznego, co jest zresztą dobrze znane.

Otrzymanie tych katalizatorów wchodzi w skład większości znanych procesów syntetycznych wytwarzania alkoholu metylowego z tlenku węgla i wodoru i najczęściej polega na zastosowaniu mieszaniny tlenków, w której przeważa tlenek najbardziej zasadowy, jak np. zasadowy chromian cynku. Katalizator ten otrzymuje się z dwuchromianu potasowego, stopionego w obecności tlenku cynkowego, albo też z handlowego tlenku cynkowego albo żółci cynkowej. Katalizatory te, w postaci proszku albo w kawałkach, należy spoić jakimkolwiek spoiwem, a następnie umieścić na odpowiednim podłożu, na pumeksie, azbestie i t. d.

Jednakże katalizatory te nawet w najlepszych przypadkach działają bardzo wolno. Zależy to od sposobu otrzymywania katalizatora oraz od stopnia jego rozdrobnienia, aby więc skompensować wady katalizatora, wynikające z jego budowy fizycznej, należy starannie odmierzyć ilość jego składników, żeby mu nadać właściwy skład chemiczny.

Sposób przygotowania tych tlenków wywiera znaczny wpływ na ich aktywność. Przy użyciu tlenków jako takich albo w postaci połączeń nierozpuszczalnych, jak np. chromian cynku, należy je starannie rozetrzeć w celu dokładnego rozdrobnienia. A przytem nadanie tym tlenkom postaci porowatej i jednocześnie odpornej na ciśnienie udaje się osiągnąć w stopniu niedostatecznym.

Przedmiotem wynalazku jest stosowanie, jako katalizatorów do syntezy alkoholu, a alkoholu metylowego w szczególności, zamiast tlenków metali wyżej wymienionych, pewnych rozpuszczalnych soli tych metali, w szczególności mrówczanów. Sole

krystalizują się z roztworów na specjalne podłoże, które służy nie tylko jako pochłaniacz, lecz także w pewnym stopniu, jako ciało aktywujące sam katalizator. Podłożem takim może być węgiel drzewny albo aktywny.

W przeciwieństwie do mieszanin tlenkowych, w których ilości składników musiałyby być ściśle odmierzane, stosunki ilościowe składników w mieszaninach soli mogą być dowolne, przyczem sole w stanie bardzo rozdrobnionym osadzają się przez krystalizację na podłożu bardzo porowatym, co znacznie wzmacnia ich aktywność katalityczną. Niezbędne jest również, żeby sole przy ogrzaniu nie rozkładały się, wydzielając gazy szkodliwe dla pozostałego metalu albo jego tlenku, a przekonano się że mrówczany odpowiadają temu warunkowi.

Przykład I. 50 g czystego handlowego ZnO traktuje się wodą destylowaną. Zawiesinę tę rozkłada się na pumeksie, a następnie suszy w suszarce do $120^{\circ}C$. Otrzymane ziarna pokryte są słabo przystającą powłoką ZnO . Ponad katalizatorem tak otrzymanym przeprowadza się pod ciśnieniem 800 kg/cm^2 i w temperaturze $300^{\circ}C$ z szybkością 2000 litrów na godzinę mieszaninę zawierającą:

CO	8,2%
H_2	74,6%
CH_4	1,6%
N_2	15,6%

Wydajność alkoholu jest nieznaczna.

Przykład II. 100 g mrówczanu cynkowego rozpuszcza się w 350 g wrzącej wody. 150 g węgla aktywnego ogrzewa się do czerwoności w zamkniętym tygielku i wprowadza się go do powyższego roztworu; następnie roztwór odparowuje się do suchości. Na ściankach zbiornika pozostają nieznaczne resztki mrówczanu cynkowego.

Ziarenka węgla pokryte są cieniutką przylegającą błonką, zaś główna część soli została pochłonięta przez pory węgla.

Katalizator ten, użyty do reakcji w warunkach według przykładu I, daje w ciągu godziny 70 cm³ alkoholu metylowego o zawartości 20% wody.

Przykład III. 50 g mrówczanu cynkowego i 50 g mrówczanu chromowego rozpuszcza się w 350 g wrzącej wody; 150 g węgla aktywnego ogrzewa się do czerwoności w zamkniętym tyglu i wrzuca do powyższego roztworu. Roztwór odparowuje się do suchości. Na ściankach naczynia zostają zaledwie ślady soli. Ziarenka węgla nabierają odcienia oliwkowego i nie posiadają błonki zewnętrznej.

Katalizator ten, użyty do reakcji w warunkach według przykładu I, daje przeciętnie 146 cm³ na godzinę alkoholu metylowego o zawartości 15% wody.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Katalizator do syntezy alkoholu metylowego, znamieny tem, że do jego wytworzenia stosuje się pojedynczo mrówczany metali, których tlenki nie ulegają redukcji albo też stosuje się je zmieszane z sobą w dowolnym stosunku, przyczem mrówczany te zostają przez krystalizację osadzone z roztworu wodnego na podłożu porowatym.

2. Katalizator według zastrz. 1, znamieny tem, że do jego wytworzenia stosuje się węgiel aktywny albo drzewny, jako podłoże.

Société Anonyme
Compagnie de Bethune.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

SPROSTOWANIE
opisu patentowego Nr 9584.

Pod tytułem wynalazku, po dacie zgłoszenia, zamiast słów „Udzielono 10 października 1928 r.” winno być „Udzielono 27 października 1928 r.”.

