

CO7c 11/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18142.

Kl. 12 o, 19/01.

Société des Carburants Synthétiques
(Paryż, Francja).

Sposób przetwarzania węglowodorów nasyconych na węglowodory szeregu etylenu lub acetyleny.

Zgłoszono 20 maja 1931 r.

Udzielono 18 marca 1933 r.

Pierwszeństwo: 21 maja 1930 r. (Francja).

Węglowodory szeregu parafinowego, szeregu cykloheksanu i inne, znajdujące w wielkich ilościach w naturze lub wytwarzane przy krakowaniu ciężkich olejów naftowych albo przy uwodornianiu mazi, ciężkich olejów lub innych produktów, częstokroć wobec obfitości, w której występują, nie znajdują odpowiedniego zastosowania albo też służą jako paliwo gazowe.

Przetwarzanie więc wymienionych węglowodorów na wysokowartościowe produkty chemiczne, jak alkohole, glikole, eter, estry, aldehydy i t. d., jest sprawą wielkiego znaczenia. Niestety, środki do tego celu, które dotąd proponowano, są skomplikowane i mozolne.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest prosty sposób, pozwalający na bezpośrednie przejście od węglowodorów nasyconych do nienasyconych, z których łatwo można dojść do różnych związków organicznych przez związanie drobiny tlenu, wody, kwasów, różnych rodników i t. d.

W szczególności stwierdzili wynalazcy, że jeśli się przeprowadza pary węglowodorów nasyconych, jak etan, propan, różne butany, węglowodory szeregu cykloheksanu i t. d., ponad pewnymi katalizatorami, składającymi się naogół ze zredukowanych metali, w odpowiednich temperaturach, to można z łatwością usunąć z drobiny dwa lub więcej atomów wodoru, tak że w pierw-

szej fazie procesu otrzymuje się naogół węglowodory jednoetylenowe, poczem w drugiej fazie przy przedłużaniu czasu działania otrzymuje się węglowodory szeregu acetylenu lub wieloetylenowe, zależnie od budowy węglowodorów wyjściowych.

Katalizatory wywołujące tę przemianę są bardzo liczne. Są to zredukowane metale grupy żelaza (kobalt, nikiel i t. d.), grupy miedzi (srebro, złoto i t. d.), grupy platyny (osm, iryd i t. d.) i rodu (pallad). Poza tem węgiel, glin, magnez, cyna, ołów spełniają również, aczkolwiek w mniejszym stopniu, rolę katalizatorów odwodorniających. Podobnie zachowują się również niektóre tlenki w odpowiedniej temperaturze, np. tlenek glinu w temperaturach wyższych od 650°.

Zjawiska te były zasadniczo znane; jednak sposób według wynalazku pozwala osiągnąć odwodornienie drobin w sposób prosty bez wszelkiego rozbijania drobin, praktycznie zapobiegający tworzeniu się węgla.

Nikiel, kobalt i miedź, zredukowane pomiędzy 450° a 600°, nadają się szczególnie dobrze do przeprowadzenia tych reakcyj. Regulując odpowiednio czas zetknięcia się z temi metalami prostych węglowodorów szeregu parafinowego (etanu, propanu i homologów) w temperaturach zawartych naogół między 500° a 600°, przeprowadza się je prawie ilościowo w ich pochodne jednoetylenowe. Z etanu tworzy się etylen, z propanu propylen i t. d. Jeśli czas zetknięcia się przedłuża, pojawiają się węglowodory szeregu acetylenowego. W każdym wypadku należy bardzo dokładnie uregulować czas trwania zetknięcia się, jeśli się go bowiem przedłuży, wtedy bardzo prędko pojawiają się produkty rozkładu drobin, czemu towarzyszy pojawienie się produktów kondensacji, jak benzen i jego homologi, naftalen, styren i t. d., co nie odpowiada zamierzonemu celowi.

Ciężkie węglowodory szeregu metanu

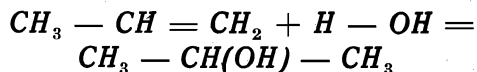
nadają się również dobrze do tych reakcyj, ale należy koniecznie bardzo troskliwie uregulować czas zetknięcia się ich z katalizatorem oraz temperaturę.

Również z dużą korzyścią można w pewnych wypadkach, zwłaszcza przy przeróbce ciał o wysokim ciężarze drobinowym, pracować w obecności wodoru, pod ciśnieniem zmniejszonym lub podwyższonym. Unika się w ten sposób zbyt daleko posuniętego odwodornienia, jak również rozbijania drobin. Ciśnienie jednak należy w każdym wypadku osobno oznaczyć, przy wysokim bowiem ciśnieniu można na nowo doprowadzić do uwodornienia przez bezpośrednie przyczepienie wodoru do nienasyconych atomów węgla, jak się to dzieje przy stosowaniu sposobów, objętych patentami polskimi Nr 6789 z 25/V. 1926 oraz Nr 9546 z 19/X. 1927, tudzież patentu francuskiego Nr 659463 z 15/XII. 1927 i patentów dodatkowych Nr 32521/608560 z 23/X. 1928 oraz Nr 38360, zgłoszonego dnia 18/XI 1929 r.

Wielka korzyść sposobu według niniejszego wynalazku polega na okoliczności, że proces jest ciągły. Pozwala on na przeróbkę otrzymanych węglowodorów etylenowych, acetylenowych na dalsze produkty chemiczne sposobem ciągłym podług znanych sposobów.

Związki etylenowe można np. przeprowadzić w obecności kwasu siarkowego i katalizatora (tlenku miedziawego) w alkohole lub etery.

Propylen np. przechodzi bezpośrednio w drugorzędowy alkohol propylowy



Można więc w ten sposób w procesie ciągłym uzyskać przetworzenie propanu na alkohol propylowy.

Można również przeprowadzić etylenowe pochodne w estry, działając na nie pa-

rami kwasu tłuszczowego (np. octowego), w chloronidrynę glikolu, działając kwasem pochlorawym, w glikol przez umiarkowane utlenienie w obecności nadmanganianu oraz katalizatorów i t. d.

Również węglowodory szeregu acetylenowego dadzą w obecności soli rtęci odpowiednie aldehydy, ketony i t. p.

Przykład I. Etan przeprowadza się w ten sposób nad katalizatorem, złożonym z ziarenek pumeksu, okrytych zredukowanym i ogrzanym od 550° do 600° niklem, żeby czas zetknięcia się wynosił około piętnastu sekund.

W tych warunkach etan przechodzi całkowicie w etylen, który można skierować bezpośrednio do kwasu siarkowego, zadanego odpowiednim katalizatorem (tlenkiem miedziowym) podług znanych sposobów, otrzymując w rezultacie bądź alkohol etylowy, bądź eter etylowy.

Przykład II. Propan lub gaz bogaty w propan przeprowadza się w ten sposób nad katalizatorem, złożonym z kawałków tlenku miedzi, uprzednio zredukowanych i zadanych małą ilością zredukowanego niklu lub kobaltu, żeby czas zetknięcia się gazu z katalizatorem nie przekraczał jednej minuty dla temperatury 580°. Przemiana gazu w pochodną etylenową jest prawie zupełna. Otrzymany węglowodór można w sposób ciągły przemienić w drugorzędowy alkohol propylowy przez uwodnienie przy pomocy kwasu siarkowego wobec katalizatora.

Przykład III. Ten sam proces stosuje się do butanu, pentanu i innych wyższych węglowodorów. Można tą drogą przejść bezpośrednio z pentanu do drugorzędowego octanu amyłowego, działając na otrzymany węglowodór nienasycony parami kwasu octowego w 300°.

Przykład IV. Etan lub gaz bogaty w

etan miesza się z równą objętością wodoru i pod ciśnieniem 2 kg/cm² przeprowadza nad miedziowanym pumeksem rozgrzanym do 600°, tak aby czas zetknięcia się osiągał dwie i pół minuty.

W tych warunkach odwodornienie idzie aż do powstania węglowodoru acetylenowego; otrzymuje się acetylen z 60% wydajnością, a równocześnie małą ilość produktów kondensacji (węglowodory alifatyczne i szeregu benzenu).

Acetylen można znanymi sposobami przeprowadzić bezpośrednio w aldehyd etylowy lub też w chlorek winylu lub etylidenu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przetwarzania węglowodorów nasyconych naturalnych lub otrzymanych przez zgazowanie paliw lub uwodornienie mazi i ciężkich olejów na węglowodory szeregu etylenu lub acetyleny, znamienny tem, że węglowodory w stanie pary przeprowadza się nad odwodorniającymi katalizatorami, jak miedź, nikiel, kobalt, żelazo, platyna, ogrzanymi do temperatury 450° ÷ 600°, tak, aby pozostawały w zetknięciu z niemi w ciągu 30 ÷ 120 sekund, dla uzyskania węglowodorów szeregu etylenu, lub powyżej 2 minut, dla uzyskania węglowodorów szeregu acetyleny.

2. Sposób podług zastrz. 1, znamienny tem, że do przetwarzanych węglowodorów dodaje się wodoru pod ciśnieniem niższem lub nieco większem od atmosferycznego.

Société des Carburants
Synthétiques.
Zastępca: Inż. W. Suchowiak,
rzecznik patentowy.