

30 grudnia 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



C07C 3'00

BIBLIOTEKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 6431.

Kl. 12 o 27.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania produktów przekształcenia związków organicznych.

Zgłoszono 5 marca 1926 r.
Udzielono 27 listopada 1926 r.

Wykryto, że związki cykliczne to jest związki aromatyczne, hydroaromatyczne i heterocykliczne można przeprowadzić w cenne produkty, skoro je w postaci pary razem z parą wodną przepuścić przez katalizator w wysokiej temperaturze. Reakcja ta może przebiegać w obecności gazów obojętnych. Pracę korzystnie jest prowadzić w temperaturze około 250—500° i powyżej, unikając jednak w celu zapobieżenia daleko idącego rozkładu temperatur bardzo wysokich.

Rzeczne związki cykliczne ulegają znacznemu przekształceniu, tworząc produkty bardziej cenne. I tak np. *o*-krezol po odszczepieniu grupy metylowej przechodzi w fenol. Bardzo często rozszczepia się również i pierścień. Na rodzaj rozszczepie-

nia można oddziaływać w stopniu znacznym zapomocą stosowania tego lub innego katalizatora, temperatury i tym podobnych warunków reakcji.

Sposób ten posiada znaczenie szczególne przy przeróbce licznych frakcyj praśmół węgla kamiennego, brunatnego lub ich składników, szczególnie naftalenu, olejów lekkich, średnich, ciężkich i olejów podobnych, które to składniki dają się w ten sposób przeprowadzić w benzol i jego najbliższe pochodne, otrzymywane ze znaczną wydajnością.

Jako katalizatory nadają się liczne ciała nieorganiczne, szczególnie metale lub ich tlenki i związki podobne, bądź jako takie, bądź zmieszane ze sobą. Jeśli chodzi o otrzymywanie benzolu i jego najbliższych

wyższych pochodnych z jego jeszcze wyższych pochodnych lub aromatycznych, wielopierścieniowych węglowodorów lub ich pochodnych, lub związków hydroaromatycznych, lub hydrocyklicznych, natenczas można np. stosować katalizatory, zawierające jeden lub więcej katalizatorów uwodorniających, szczególnie zaś metale, jako to nikiel, kobalt, żelazo lub miedź, lub związki tych metali, przyczem nikiel, kobalt, żelazo nadają się przede wszystkim do rozszczepiania pierścieni lub odszczepiania grup alkiłowych, miedź zaś—szczególnie do tego ostatniego. Bardzo często korzystnie jest stosować katalizatory, które obok pierwiastków lub ich związków zawierają metale alkaliczne, ziem alkalicznych lub ziemne, włączając beryl i magnez; często korzystnie jest stosować katalizatory, zawierające cynk w postaci dowolnej lub trudno redukujące się tlenki metali, należących do grup od 4 do 7 układu periodycznego.

Wogóle zaleca się podlegające przeróbce związki lub ich pary, lub mieszaniny ich z parą wodną przed zetknięciem z katalizatorami uwolnić od trucizn kontaktowych.

Bardzo często, szczególnie gdy chodzi o przeprowadzenie zawierających tlen związków w produkty pozbawione tlenu, korzystnie jest obrobić uprzednio produkty wyjściowe wodorem w obecności katalizatorów, a to w celu usunięcia tlenu w stopniu dostatecznym, dopiero zaś potem produkty otrzymane lub mieszaninę reakcyjną poddać w obecności katalizatorów bezpośrednio dalszej obróbce parą wodną.

Odszczepione podczas katalitycznego rozkładu atomy węgla lub zawierające węgiel grupy atomów przechodzą głównie w kwas węglowy i wodór, niekiedy zaś w metan i etylen. Otrzymana w ten sposób mieszanina kwasu węglowego i wodoru daje się, dzięki swej bardzo znacznej czystości i pozbawieniu trucizn kontaktowych, stosować do najrozmaitszego rodzaju reakcyj

np. do katalitycznego otrzymywania alkoholi lub otrzymywania czystego wodoru.

Przykład I. Przez masę kontaktową, składającą się z bauksytu, przepojonego azotanem miedziowym, przepuszcza się początkowo wodór dopóty, dopóki sól miedziowa nie zredukuje się całkowicie na miedź metaliczną. Następnie w temperaturze 450° przez katalizator przepuszcza się mieszaninę, zawierającą parę o-krezolu i wody. Pary uchodzące z komory kontaktowej, po ostudzeniu dają mieszaninę o-krezolu i fenolu, które można rozdzielić w sposób znany.

Przykład II. 165 części drobnosproszkowanego półtoratlenku niklowego, 102 cz. tlenku glinowego i 267 cz. kaolinu zarabia się niezbędną ilością wody na pastę jednorodną, poczem masę tę formuje się, suszy i redukuje prądem wodoru w temperaturze 300—350°.

Skoro przez otrzymany w ten sposób katalizator przepuścić w temperaturze 300—350° pod ciśnieniem atmosferycznym mieszaninę w postaci pary, zawierającą 100 cz., uwolnionego od siarki, według patentu niemieckiego Nr 411 389 naftalenu i 150—300 cz. wody, natenczas po ostudzeniu uchodzących z komory reakcyjnej gazów obok wody i niezmiennego naftalenu otrzymuje się olej, zawierający obok nieznacznej ilości pochodnych benzolu—głównie benzol. Ponadto otrzymuje się w ilości znacznej gaz, zawierający przeważnie kwas węglowy i wodór.

Zamiast naftalenu można również stosować i naftalen surowy, odwirowany na gorąco i inne zawierające naftalen frakcje smołowe, które uprzednio korzystnie jest uwolnić od trucizn kontaktowych.

Warunki pracy i katalizatory można zmieniać w dość szerokich granicach. Stosując odpowiednio dobrane warunki pracy, można otrzymywać jako główny produkt reakcji pochodne benzolu, jako to toluol, o-ksylol i t. d.

Przy użyciu benzolu ciężkiego, oleju średniego lub ciężkiego postępuje się w sposób podobny. Również i w tym wypadku korzystnie jest przed katalitycznem rozszczepieniem tych produktów parą wodną uwolnić te ostatnie od truczyn kontaktowych.

Przykład III. Surowy, odwirowany naftalen, zawierający około 10—15% fenolu, miesza się w postaci pary z nieznacznym nadmiarem wodoru. Mieszaninę tę uwalnia się następnie od truczyn kontaktowych, przepuszczając ją np. przez masę kontaktową, według patentu niemieckiego Nr 411 389, poczem przepuszcza się ją w temperaturze około 450° przez katalizator, otrzymany zapomocą redukcji mieszaniny, zawierającej 700 cz. molibdenianu amonowego i 300 cz. tlenku cynkowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się bezpośrednio, nie ochładzając, z 1—3 kg pary wodnej na 1 kg naftalenu i przepuszcza przez katalizator, opisany w przykładzie II. Przy tym sposobie pracy w pierwszym stadjum fenole po oczyszczeniu przechodzą praktycznie ilościowo w węglowodory, podczas gdy w stadjum następnem przechodzą w benzol i jego pochodne, głównie zawarty w produkcji wyjściowym naftalen i powstałe z fenolu węglowodory.

Przy stosowaniu innych, zawierających naftalen i fenole frakcyj smołowych, np. oleju średniego i ciężkiego lub benzolu ciężkiego, stanowiącego uwolnioną od zasad wyżej wrzających część oleju lekkiego, otrzymanego przy suchej destylacji węgla kamiennego, oleju krezolowego, otrzymywanego z olejów żywicowych, pochodzących z destylacji węgla brunatnego.

Przykład IV. 891 części azotanu cynkowego, 40 cz. azotanu chromowego i 3,7 cz. azotanu barowego rozpuszcza się w wodzie i osadza niezbędną ilością węglanu potasowego. Powstały osad odsacza się, przemycza dokładnie, suszy, granuluje i redukuje

w temperaturze 550°C strumieniem amoniaku.

Przepuszczając przez katalizator podobny w temperaturze 650° mieszaninę, zawierającą naftalen i wodór w stosunku wagowym 1:7, natenczas z gazów po ochłodzeniu, obok niezmiennego naftalenu, osadza się olej składający się głównie z benzolu i toluolu.

Podobne wyniki otrzymuje się zapomocą innych katalizatorów, składających się wyłącznie lub przeważnie ze związków metali, których tlenki tylko z trudnością dają się redukować, lub też składających się z mieszaniny podobnych związków metalowych. Często korzystnie jest stosować katalizatory, zawierające obok metali alkalicznych, ziem alkalicznych lub ziemnych i inne metale, których tlenki dają się redukować z trudnością.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania ze związków aromatycznych, hydroaromatycznych i heterocyklicznych produktów przekształcenia, znamienny tem, że związki rzeczzone w postaci pary przepuszcza się razem z parą wodną w temperaturze podwyższonej przez katalizatory.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że w celu otrzymania produktów przekształcenia, zawierających mniejszą ilość atomów węgla w cząsteczce od produktów wyjściowych, szczególnie w celu otrzymania benzolu lub jego najbliższych pochodnych wyższych z jego pochodnych wyższych lub węglowodórów wielopierścieniowych, aromatycznych lub im podobnych, lub związków hydroaromatycznych lub heterocyklicznych, stosuje się katalizatory zawierające jeden lub więcej metali, jako to nikiel, kobalt, żelazo lub miedź, lub ich związki.

3. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że stosuje się katali-

zatory, które obok działających katalitycznie pierwiastków lub ich związków zawierają ponadto związki metali alkalicznych, ziem alkalicznych lub ziemnych włączając beryl i magnez lub stosuje się katalizatory zawierające cynk w postaci dowolnej, lub trudno redukujące się tlenki metali, należących do grup od 4 do 7 układu okresowego.

4. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że podlegające przekształceniu związki, szczególnie związki, zawierające tlen, obrabia się uprzednio w

temperaturze podwyższonej wodorem, następnie zaś parą wodną w obecności katalizatorów.

5. Wykonanie sposobu według zastrz. 1—4, znamienne tem, że podlegające przekształceniu ciała lub mieszaniny, jak również i gazy, uwalnia się uprzednio od trujących kontaktowych.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.