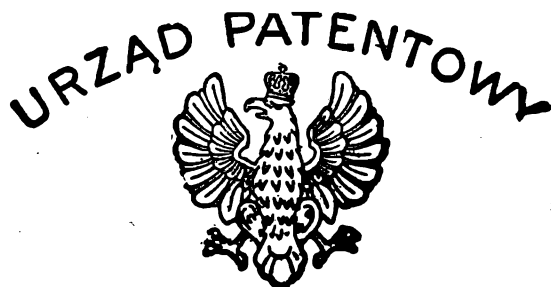


8 lutego 1926 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY *CO4c 45/02*

Nr 2903.

Kl. 12 o 7.

Carbide and Carbon Chemicals Corporation
(New York, Stany Zjednoczone Ameryki).

Utlenienie częściowe węglowodorów gazowych.

Zgłoszono 17 czerwca 1924 r.

Udzielono 16 września 1925 r.

Wiadomem jest już oddawna, że gdy węglowodory zostają spalane w pewnych warunkach, np. przy dopływie tlenu w ilości niedostatecznej i gwałtownem ochładzaniu spalin, wówczas mogą powstawać utlenione związki, zawierające zarówno węgiel, jak i wodór, w rodzaju np. aldehydu mrówkowego. Fakt ten wzbudza nadzieję oparcia na tej podstawie procesu przemysłowego sporządzania podobnych związków tlenowych. Czyniono też już liczne propozycje w tym kierunku, przyczem wszelkie wysiłki w tym celu skupiły się na przygotowaniu aldehydu mrówkowego, ponieważ związek ten posiada liczne zastosowania, a prosta jego budowa chemiczna wskazuje na to, że wyrób jego powinienby być łatwiejszy, aniżeli wyrób związków tlenowych bardziej złożonych, jak np. alko-

hole, aldehydy i kwasy, posiadające wiele atomów węgla w cząsteczce.

Ponieważ metan znajduje się w wielkiej obfitości w stanie bardzo stężonym w postaci gazu naturalnego i posiada, podobnie jak aldehyd mrówkowy, jeden tylko atom węgla w swej cząsteczce, ten przeto węglowodór uznano powszechnie za najbardziej odpowiedni materiał do wyrobu aldehydu mrówkowego w drodze bezpośredniego utleniania, tak iż praktycznie usunął on z tego zastosowania wszystkie inne węglowodory.

Żadna jednak propozycja, dotycząca użycia metanu w charakterze materiału surowego, nie miała, handlowo rzeczy biorąc, powodzenia. Wiadomo, że metan jest związkiem bardzo trwałym i że wprowadzenie jednego atomu tlenu do składu jego

cząsteczki wymaga temperatur stosunkowo wysokich; wiadomo również, że aldehyd mrówkowy jest nietrwały w najniższych nawet temperaturach, w jakich metan utlenia się w stopniu wystarczającym i staje się coraz mniej trwałym w miarę wzrastania temperatury, usiłowania jednak pokonania tej niekorzystnej okoliczności zdążyły do otrzymania temperatur reakcji chemicznej bardziej odpowiednich, a bardzo mało uwagi poświęcono możliwości użycia węglowodoru, któryby się utleniał w temperaturach niższych.

Przy częściowym utlenieniu etanu, zaproponowanym przez Glock'a, zaleca się użycie do procesu dokładnie tych samych temperatur, katalizatorów i innych warunków, jakie znalazł on, jako najdogodniejsze dla metanu, co wskazuje na to, że wiadomości jego o własnościach etanu były nadzwyczaj ograniczone. Dowodzi tego nieomylnie twierdzenie jego, że produktami reakcji są związki, posiadające dwa atomy węgla w cząsteczce, a mianowicie alkohol, aldehyd octowy i kwas octowy. Poglądy Glock'a opóźniły raczej, aniżeli posunęły naprzód wiedzę, ponieważ przyjęcie tychże doprowadza do wniosku, że metan jest o wiele lepszym materiałem surowym. Etan znajduje się w mniejszej obfitości, aniżeli metan, więc niepowodzenie Glock'a w wykryciu korzystniejszych cech i zachowania się etanu wystarczyły do odwrócenia następnych badaczy od usiłowań, zmierzających do operowania etanem i wyższymi jego homologami.

Proponowano również wyrób aldehydów zapomocą częściowego utlenienia etylenu, zarówno czystego, jak i w związku, w jakim występują gazy, powstające przy destylacji rozpadowej węgla, drzewa lub t. p. ciał. Mieszanina ta może zawierać metan, etan i inne węglowodory nasycone, lecz łatwo zrozumieć, że ten, kto wynalazł proces wyrobu aldehydu z takiej mieszaniny, wziął pod uwagę jedynie zużytkowanie etylenu o-

becnego i tak uregulował warunki operacji, ażeby metan i etan pozostały nienaruszone.

Wynalazca przekonał się, że etan można częściowo utleniać w temperaturze w przybliżeniu o 100° C niższej od temperatury potrzebnej dla metanu, przyczem częściowe utlenienie etanu w tej niskiej temperaturze można tak regulować, aby mogły powstawać związki węglowodoru utlenionego, posiadającego jeden atom węgla w cząsteczce, a w razie potrzeby w stopniu o wiele wyższym, aniżeli oba związki węglowe wspomniane przez Glock'a.

Aldehyd mrówkowy można wytwarzać z większą łatwością zapomocą częściowego utlenienia i wskutek tego, że wymaga niższej temperatury do powstawania z etanu, przysiętem można osiągnąć stężenie aldehydu mrówkowego w produktach reakcji dziesięć do dwudziestu razy większe, aniżeli jest to możliwe w wypadku użycia metanu.

W dodatku do korzyści wyszczególnionych powyżej znaleziono inne jeszcze wyniki, będące następstwem użycia etanu zamiast metanu, jako materiału surowego, przyczem wyniki te same przez się skłaniają do wyboru etanu. Znaleziono mianowicie, że gdy jedna część etanu zamienia się na utleniony związek, inna część jego przekształca się na etylen — związek o ceniej wartości handlowej z racji jego wielkiej reaktywności chemicznej. Wiadomo, że etan i węglowodór parafinowy o wyższym ciężarze cząsteczkowym można częściowo przekształcać na oleinę przez proste ogrzewanie, lecz gdy ogrzewanie wykonuje się pod działaniem regulowanego dowolnie czynnika utleniającego, to otrzymuje się pokaźna ilość oleiny w temperaturze około 150° C niższej, przytem produkt reakcji oprócz zawartych w nim cennych tlenków jest wolny od benzyny i nie-nasyconych produktów polimeryzacji o wysokim ciężarze gatunkowym, jak np. dwu-olefiny i gudronu, które poważnie kompli-

kują zwykle metody stosowania olefin jak np. chłonięcia kwasem.

Prosty sposób wytwarzania czynników utleniających, potrzebnych do wyrobu utlenionych związków węglowodorowych z węglowodorów parafinowych, a więc np. etanu, polega na domieszaniu do parafiny, przechodzącej do ogrzanej strefy reakcji, pewnej ilości tlenu lub powietrza. Z dwu ostatnich tych gazów korzystniej jest wybrać powietrze, gdyż rozcieńczenie mieszaniny, podlegającej reakcji, azotem wywiera, jak to pokazało doświadczenie, korzystny wpływ na reakcję. Stosunek ilości azotu, wyższy nawet aniżeli ten, jaki wynika z domieszki należytej ilości tlenu w postaci powietrza, jest w wielu wypadkach pożądanym. Przykład przytoczony poniżej posłuży do zilustrowania procesu w wypadku zastosowania powietrza w charakterze czynnika utleniającego.

Etan zmieszano z powietrzem w stosunku jednej objętości etanu na dwie objętości powietrza i mieszaninę przepuszczono przez gorącą rurkę krzemową w ilości 27 l na godzinę. Rurkę tę o średnicy pół cala nagrzewano do 700° — 710° C na długości około dwu stóp. Gaz wylotowy ochładzano w naczyniu otoczonem lodem i przemywano zimną wodą. Dzieleno go na dwie części, z których jedna powracała do pieca wraz z napływającą doń świeżą mieszaniną. W tym strumieniu przypadało około 10 objętości gazu wylotowego wprowadzonego w ten sposób napowrót do pieca, na jedną objętość świeżej mieszaniny, wskutek czego przeciętna cząsteczka przechodziła jednanaście razy przez piec, chłodnicę i płóćzkę, zanim wyszła z aparatu.

Ciecz, skraplająca się i gromadząca w chłodnicy, stanowiła roztwór wodny aldehydu mrówkowego. Resztę aldehydu mrówkowego i aldehyd octowy usuwano w płóćce. Część wody zgromadzonej w skraplaczu i wszystkie aldehydy stanowiły produkt utlenienia etanu. Zawartość aldehydu

mrówkowego w cieczy z chłodnicy wynosiła około 10% i aldehyd mrówkowy wywiązał się w ilości około 4 kg, obliczany, jako bezwodnik CH_2O , na tysiąc stóp sześciennych przerobionego etanu, a jednocześnie otrzymywano 0,6 kg aldehydu octowego. Około 60—70% całkowitej ilości wyprodukowanego aldehydu mrówkowego pozostawiano w chłodnicy, resztę wydzielano z płóćki.

Analiza próbki gazu, wychodzącego z aparatu, wykazała skład następujący:

Dwutlenku węgla	0.7%	
Etylenu	9.9%	
Tlenu	1.7%	
Wodoru	6.2%	
Tlenku węgla	6.2%	
Metanu	0.7%	
Etanu	13.7%	
Azotu	60.9%	przez różnicę
	<u>100.0%</u>	

Gaz ten wolny był od benzolu, dwuolefin i mazi, a więc wykazywał dogodne warunki do wykorzystania jego zawartości etylenu zapomocą pochłaniania kwasem bez potrzeby dalszej obróbki. Pochłanianie etylenu przez kwas wytwarza pewną pozostałość, zawierającą znaczne ilości etanu, które mogą być przywrócone do stanu ogrzania. Zbytniego wzrostu stężenia azotu można uniknąć przez użycie tlenu zamiast powietrza do traktowania mieszaniny, napływającej do pieca.

Poniższa tabelka, sporządzona na podstawie wyników przykładu powyższego, wskazuje ilości poszczególnych produktów. Z etanu dostarczonego do pieca otrzymano następujące ilości rozmaitych produktów.

Dwutlenku węgla	1.2%	
Tlenku węgla i wodoru	10.5%	
Metanu	1.2%	11.7%
Etylenu	33.4%	
Aldehydu	7.4%	40.8%
Niezmienionego etanu		<u>46.3%</u>
		100.0%

Zatem 40,8% przerabianego etanu zostało zamienione, na cenne produkty, 46,3% pozostało niezmienione, 11,7% — przetworzone na ciało, posiadające wartość opałową, a tylko 1,2% — uszło, jako produkt bezużyteczny.

Rozcieczony roztwór, zawierający aldehyd mrówkowy i aldehyd octowy, który wytwarza się przy pewnych modyfikacjach niniejszego sposobu, można zużytkować bez dalszej przeróbki lub aldehydy można wydzielić w postaci odpowiednio stężonego roztworu wodnego, związków aldehydowych i t. p.

Z podobnym rezultatem, jak przy etanie można się posługiwać propanem, butanem, wyższą parafiną lub mieszaninami parafin, przyczem zasadnicza różnica w produktach reakcyj, otrzymanych w ten sposób, polega na obecności w tym wypadku olefin o wyższym ciężarze cząsteczkowym od etylenu, chociaż powstają również do pewnego stopnia tlenki ciał o ciężarze cząsteczkowym większym od aldehydu octowego. Aldehyd mrówkowy i etylen można w razie potrzeby wytwarzać w wielkiej ilości nawet z tego wyższego węglowodoru parafinowego. W pewnych wypadkach tworzywo, w jakim dominuje pojedynczy węglowódór parafinowy, posiadający wiele atomów węgla w swej cząsteczce, stanowi najlepszy materiał surowy do procesu; w innych znów razach korzystniejszą jest mieszanina, zawierająca znaczne ilości każdej z licznych parafin. Wogóle można powiedzieć, że łatwość, z jaką reagują węglowodory parafinowe, wzrasta wraz z ich ciężarem cząsteczkowym. Gdy parafiny pochodzą z pewnych źródeł, np. z gazu naturalnego, ilości odrębnych, użytecznych parafin zazwyczaj zmniejszają się, w miarę wzrostu ich ciężarów cząsteczkowych. Względy te, zarówno jak i pożądane produkty, określają skład surowego materiału, jakiego należy używać. Nie można uniknąć obecności metanu w mieszaninie, wchodzą-

cej do pieca, lecz działa on przedewszystkiem jako rozpuszczalnik i nie zmienia się znacznie w ciągu procesu.

Proces niniejszy nadaje się do mieszanin gazowych, zawierających początkowo węglowódór olefinowy, w założeniu, iż zawiera on jednocześnie dostateczną ilość węglowodorów parafinowych o ciężarze cząsteczkowym wyższym, aniżeli ciężar cząsteczkowy metanu. Mieszaniny podobne, których przykładem mogą być gazy pieców koksowych, przerabiane w myśl wynalazku niniejszego dają wyniki zupełnie różne od wyników zaobserwowanych przy dotychczasowych sposobach traktowania tych mieszanin; różnicą polega na zużytkowaniu zarówno parafin jak i olefin do wytwarzania ciał utlenionych i na dalszem zużyciu węglowodorów parafinowych do wyrobu węglowodorów o mniejszej zawartości wodoru.

Przy wymiarach i szybkości podanych w przytoczonym przykładzie cząsteczka mieszaniny przechodzi przez piec w okresie czasu nieco krótszym od sekundy. Podobny skutek otrzymuje się przy użyciu dłuższej rurki i odpowiednio powiększonej szybkości przepływu. Temperatura tu stosowana (700° — 710° C) jest około 150° C niższa od temperatury niezbędnej do ogniowego (pyrolitycznego) rozkładu etanu w nieobecności czynników utleniających, jak to już było wzmiankowane. Inna temperatura, wahająca się np. od 620° C do 850° C, podczas przeróbki etanu, dawała dobre rezultaty, skoro trwanie jej skracano, w kierunku odwrotnym do temperatury.

Należy zaznaczyć, że omawiana reakcja wydaje jako bezpośrednie i pośrednie produkty utlenienia węglowodorów, inne węglowodory o mniejszej zawartości wodoru (jak olefina) i ciała utlenione w rodzaju aldehydów. Zapomocą odpowiedniego kontrolowania warunków przeróbki można z łatwością znaleźć najkorzystniejsze przepisy prowadzenia reakcji. Zamiast np. kierowa-

nia obiegu gazu zpowrotem do pieca w celu uzyskania wysokiej wydajności aldehydu, jak to opisano powyżej, wynalazek niniejszy pozwala również na przeróbkę gazów w warunkach odpowiednich do wytwarzania olefiny, np. etylenu, przyczem uchodzący gaz traktuje się następnie w sposób odpowiedni, w celu wydzielenia i odzyskania jego zawartości aldehydu. Ten sposób obróbki może się posługiwać opisanym powyżej przepłókiwaniem w wodzie lub w jakimkolwiek innym odpowiednim rozpuszczalniku aldehydu, jak np. w roztworze dwusiarczynu, albo też można umieścić w aparacie jakikolwiek odczynnik, np. amonjak, lub związek amonowy, który wchodzi w związek z aldehydem, wytwarzając ciała nietłotne typu heksaetylenu lub metylenu amonowego, aldehydu amoniakowego lub t. p.

O ile wynalazca zdołał zbadać działanie katalizatorów znanych, w rodzaju np. ciężkich metali lub ich związków, przekonał się, że są one bezużyteczne, a w większości wypadków szkodliwe w związku z wynalazkiem niniejszym. Najpomyślniejsze wyniki otrzymywano, gdy mieszanina, poddana reakcji, nie wchodziła, znajdując się w temperaturze wysokiej, w jakiejkolwiek zetknięcie z metalami, i z tego względu najdogodniejsze są powierzchnie ogrzewalne wykonywane z krzemu lub szkła. Ze znanych wynalazcy najkorzystniejszą okazała się powierzchnia ogrzewalna wykonana z czystego krzemu.

Wynalazca nie ogranicza swego pomysłu do jakiejkolwiek poszczegółnej metody wytwarzania czynników lub wpływów utleniających, sprzyjających swą obecnością rozkładowi węglowodoru parafinowego. Wynalazek posiada, ogólnie biorąc, te ogromne zalety, że pozwala stosować

parafiny o wyższym ciężarze cząsteczkowym, aniżeli metan, w charakterze surowca do wyrobu związków utlenionych, a także dzięki udoskonaleniom, osiągniętym przy destylacji węglowodorów parafinowych, gdyby to nawet oceniać tylko z punktu widzenia wytwarzania olefin pod wpływem^e czynników utleniających. Opierając wynalazek na takim sposobie pojmowania, można go będzie bezwzględnie stosować w licznych procesach, dotyczących wytwarzania rozmaitemi znanymi sposobami za pomocą czynników utleniających. Procesy te, bez względu na to, czy stosują wolny, czy też początkowo związany tlen lub czy używają katalizatorów i innych pobudzaczy objęte są niniejszym wynalazkiem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeróbki węglowodoru parafinowego, zawierającego w swej cząsteczce wiele atomów węgla, zapomocą ogrzewania węglowodoru w obecności czynników utleniających dla wytworzenia zawierającego wodór związku utlenionego, znamienny tem, że warunki procesu kontrolują się w ten sposób, iż utleniony związek wytworzony w ilości największej, zawiera jeden atom węgla w cząsteczce.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wykonywa się go w nieobecności związków metalowych, które mogłyby oddziaływać w charakterze katalizatorów.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że tworzący się, zawierający jeden atom węgla utlenionego, związek jest aldehydem mrówkowym.

Carbide and Carbon
Chemicals Corporation.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.