

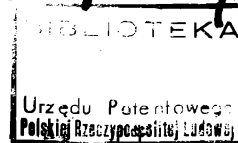
15 listopada 1927 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C07c 31/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 6305.

Kl. 12 o 5.

Georges Patart
(Paryż, Francja).

Sposób syntetyczny otrzymywania jednocześnie alkoholu metylowego i węglowodorów ciekłych.

Zgłoszono 6 lutego 1926 r.

Udzielono 16 listopada 1926 r.

Pierwszeństwo: 7 lutego 1925 r. dla zastrz. 1; 23 lutego 1925 r. dla zastrz. 2—5 (Francja).

Wiadomo już było, że mieszanina gazowa, służąca do otrzymywania w sposób syntetyczny związków organicznych tlenowych, może obok tlenu węgla i wodoru zawierać nieznaczną ilość węglowodorów nasyconych (jak np. metanu), lecz dotychczas jeszcze uważano, iż węglowodory nienasycone i aromatyczne winny być usuwane z mieszaniny gazowej nim ta ostatnia zostanie poddana działaniu katalizy.

Obecnie wykryto, że węglowodory nienasycone lub aromatyczne, znajdujące się w mieszaninach gazowych, otrzymywanych w przemyśle (jak np. gaz otrzymywany przy destylacji olejów) lub też do mieszanin tych dodane umyślnie, nie tylko nie przeszkadzają bezpośredniemu katalicze-

mu łączeniu się tlenu węgla i wodoru w postaci metanolu, lecz połączeniu temu nawet zdaje się sprzyjać; podczas gdy węglowodory aromatyczne skraplają się z innymi produktami kondensacji prawie że w stanie niezmienionym lub po uwodornieniu, to węglowodory nienasycone polimeryzują się (lub kondensują się) w postaci węglowodorów ciekłych prawie że całkowicie nasyconych. Było rzeczą zupełnie niespodzianą i nieoczekiwaną, aby katalizatory, nadające się bardziej do łączenia w sposób syntetyczny wodoru i tlenu węgla na związki organiczne tlenowe, jednocześnie wywoływały łatwo zjawisko polimeryzacji (lub kondensacji) i przyłączania wodoru do węglowodorów aromatycznych i niena-

syconych. Zjawiska te przebiegają w ten sposób, jak gdyby reakcje obu rodzajów przebiegały równolegle, jednocześnie i niezależnie jedne od drugich, nie przeszkadzając sobie wzajemnie, lecz przeciwnie wpływając na siebie nawet dodatnio, gdyż, jak stwierdzono, wydajność każdej z reakcji przebiegających jednocześnie jest stosunkowo taka sama lub nawet wyższa od wydajności, jaką osiąga się, gdy reakcje te przebiegają oddzielnie i niezależnie, w warunkach stosunkowo korzystniejszych dla każdej z nich prowadzonej niezależnie.

Wynalazek niniejszy polega na tem, że mieszaniny gazowe, służące do otrzymywania alkoholu metylowego syntetycznego (lub związków organicznych tlenowych) zapomocą katalizy tlenu węgla i wodoru, prowadzonej pod ciśnieniem, bądź zawierają już, lub nawet się do nich dodaje umyślnie węglowodorów nienasyconych (etylenu acetylenu lub im podobnych) lub aromatycznych (benzolu, toluolu i t. d.).

Przykład I. Skoro zmieszać równe ilości gazu świetlnego, dostarczanego konsumentom w Paryżu i gazu wodnego, natenczas otrzymuje się mieszaninę o składzie następującym:

CO_2 — 3%; O_2 — 0,6%; C_2H_4 — 1,4%;
 CO — 26%; H_2 — 54%; CH_4 — 8,9%;
 N_2 — 6%.

Skoro podobną mieszaninę gazową podać zamkniętemu obiegowi kołowemu w ciągu ośmiu godzin, utrzymując ją pod ciśnieniem w granicach 150—250 atm i temperaturze 300° i przepuszczając ją nad masą katalityczną, utworzoną z mieszaniny tlenu cynkowego i tlenu chromowego, otrzymanych zapomocą redukcji zasadowego chromianu cynkowego, ponadto zastępując co pewien czas część mieszaniny, która przereagowała, częścią mieszaniny początkowej, natenczas otrzymuje się, utrzymując ciśnienie i studząc zapomocą skrapla-

nia, ciecz jednorodną, która jednak po rozcieńczeniu wodą rozdziela się na dwie warstwy, przyczem warstwa górna, którą tworzą węglowodory, zajmuje nie mniej 2,5% całkowitej objętości, warstwa zaś dolna składa się z metanolu praktycznie czystego, rozcieńczonego wodą.

Z drugiej strony, skład końcowy gazu będącego w obiegu, był następujący:

CO_2 — 1,2%; O_2 — 0,0%; C_2H_4 — 2,2%;
 CO — 27,2%; H_2 — 16,7%; CH_4 — 27,3%;
 N_2 — 25,4%;

Ze zmian zaszłych w stosunkowej ilości metanu i azotu (ten ostatni można uważać jako obojętny) wynika, iż więcej niż 25% metanu wstąpiło w reakcję, dając część jednego lub drugiego z otrzymanych związków ciekłych, co wskazuje, że daje się on wykorzystać rzeczywiście z innymi składnikami, i że ilość metanu można bez wątpienia zwiększyć (przedłużając reakcję pod ciśnieniem zwiększonym), przyczem metan można użyć do wytworzenia ciekłych związków węgla, zawartych w jednym lub w drugim gazie.

Ponadto zauważono również, iż pod koniec reakcji, w ciągu ostatniej godziny, tworzenie się metanolu ustaje zupełnie, a więc ciśnienie cząstkowe wodoru w mieszaninie gazowej, poddanej katalizie, nie przewyższa 34 atm.

Z powyższego wynika, że stosując ciśnienie całkowite od 800 do 1000 atm, można by wydajność procesu zwiększyć o tyle, iż ilość wodoru w mieszaninie opadłaby do 4 lub 5%.

Przykład II. Dodając do gazu wodnego, mającego zwykły skład spotykany w przemyśle, etylenu i wodoru, otrzymuje się mieszaninę gazową, zawierającą objętościowo 23% etylenu, 22% tlenu węgla, 49,3% wodoru, 1,2% kwasu węglowego, 0,5% tlenu i 4% azotu. Mieszaninę rzeczona poddaje się następnie obiegowi kołowe-

mu, pod ciśnieniem 150—200 atm, przepuszczając ją nad masą kontaktową, składającą się z zasadowego chromianu cynkowego, w postaci ziarn, zredukowanego uprzednio strumieniem czystego wodoru lub samą mieszaniną gazową w temperaturze panującej w samej komorze reakcyjnej. Temperatura komory reakcyjnej winna wynosić około 300°C. Mieszanina gazowa, studzona na odcinku szczególnym drogi kołowej, pozostawia ciecz, która sama rozdziela się na dwie warstwy. Warstwa górna (która w przybliżeniu zajmuje czwartą część ogólnej objętości cieczy) składa się wyłącznie z mieszaniny węglowodorów i posiada fluorescencję, jaką wykazuje większość frakcji naftowych, gęstość równą 0,735 przy 15°C; mieszanina ta po zwykłym przesączeniu nadaje się jako paliwo do silników wybuchowych jak np. do silników samochodowych lub lotniczych. Warstwa dolna o gęstości równej 0,805 przy 15°C przechodzi prawie całkowicie w granicach 66 i 68°C i składa się z alkoholu metylowego, praktycznie czystego, zawierającego w roztworze jedynie ślady węglowodorów i nieznaczne ilości aldehydu mrówkowego lub alkoholów wyższych, przyczem do usunięcia tych ciał wystarczy destylacja przeprowadzona tylko raz jeden.

Nawet po kilkunastu dniach prowadzeniu reakcji w sposób ciągły nie zauważono jakiegokolwiek osadzania się węgla ani na masie katalitycznej, ani w komorze reakcyjnej.

Mieszanina gazowa, będąca w obiegu w sposób ciągły nad katalizatorem, nie zmienia zasadniczo swego składu odnośnie do etylenu, wodoru i tlenku węgla, skoro tylko część tej mieszaniny otrzymywaną w postaci gazowej i usuwaną z obiegu w postaci cieczy, zastąpić takąż samą ilością mieszaniny gazowej początkowej (wyjściowej). Podczas tej reakcji tworzy się tylko nieznaczna ilość węglowodorów nasyconych, składających się przeważnie z etanu,

który usuwa się jednocześnie z azotem, skoro ten ostatni nagromadzi się w obiegu w takiej ilości, iż należy go usunąć.

W przytoczonym powyżej przykładzie I synteza prowadzi się, przepuszczając na przemian mieszaninę gazową nad katalizatorem i następnie skraplając produkty utworzone dopóty, dopóki ilość otrzymywanych produktów skroplonych nie zmniejszy się o tyle, iż uważa się ją za niedostateczną. Skoro to nastąpi, natenczas gaz pozostały poddaje się w sposób znany rozprężaniu, przy jednoczesnym wytworzeniu zimna, aby w ten sposób spowodować skroplenie się zawartego w gazie metanu, podczas gdy inne składniki gazu pozostają w stanie gazowym. Metan, gromadzony oddzielnie, zostaje spalony częściowo w prawie czystym tlenie, jak to opisano w patencie Nr 5836, wskutek czego powstaje mieszanina, zawierająca w przybliżeniu 3 objętości wodoru na 2 objętości tlenku węgla, którą to mieszaninę dodaje się do mieszaniny początkowej w celu poddania jej ponownemu działaniu katalizy. Ponieważ—z pozostałej mieszaniny gazowej nieskroplonej, która składa się prawie wyłącznie z wodoru, azotu i tlenku węgla, można wódór wydzielić, w sposób znany, więc też dodaje się go również jako taki do reagującej masy gazowej. Wobec tego możliwe jest, po upływie określonego czasu trwania reakcji, ilość użytego do otrzymania początkowej mieszaniny gazowej gazu wodnego zmniejszyć znacznie, a nawet niekiedy i usunąć go całkowicie i pracować wyłącznie gazem olejowym.

Ponieważ produkt ciekły, otrzymany podczas skraplania przy zachowaniu ciśnienia, składający się z metanolu z nieznaczną domieszką wody, zawiera w roztworze węglowodory, więc można go stosować do ogrzewania lub nawęglania, lub też z produktu rzeczzonego można usunąć węglowodory zapomocą dekantacji, po uprzednim dodaniu wody i rozdzieleniu go na dwie

warstwy, przyczem wodny roztwór metanolu poddaje się destylacji i otrzymuje czysty alkohol metylowy.

Wynalazek niniejszy pozwala więc stosować bezpośrednio gaz, otrzymywany przy destylacji olejów, po usunięciu z nich tylko smoły i amoniaku, jako źródła dodatkowego wodoru, dodawanego do gazu wodnego, w celu otrzymania mieszaniny gazowej, nadającej się do syntezy alkoholu metylowego; wynalazek pozwala również w wypadku, gdy rozporządza się gazowymi węglowodorami nienasyconymi, zmieszanymi lub niezmiśzanymi z innymi gazami, przetworzyć te ostatnie w sposób tani na węglowodory ciekłe przeważnie nasycone.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania jednocześnie (zapomocą katalizy pod ciśnieniem) z jednej strony alkoholu metylowego i z drugiej strony węglowodorów ciekłych, znamieny tem, że na mieszaninę gazową zawierającą prócz tlenu węgla i wodoru węglowodory nienasycone (etylen, acetylen lub ich pochodne) lub aromatyczne (benzol, toluol i inne) lub jedno lub drugie z tych węglowodorów w stanie czystym lub zmieszane z innymi gazami, działa się w temperaturze i ciśnieniu podwyższonem znanymi katalizatorami, które nadają się do syntezy alkoholu metylowego z tlenu węgla i wodoru.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny

tem, że mieszaninę gazową, podlegającą obróbce, otrzymuje się, dodając do zawierającej tlenek węgla i wodór mieszaniny gazu przemysłowego, pochodzącego z destylacji olejów, gazu świetlnego lub gazu koksowniczego, z których nie usuwa się ani węglowodorów nienasyconych, ani węglowodorów aromatycznych.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 3, znamieny tem, że zawierająca tlenki węgla i wodór mieszanina gazowa składa się z przemysłowego gazu wodnego, mającego skład zwykły.

4. Sposób według zastrz. 3 i 4, znamieny tem, że podlegająca obróbce mieszanina gazowa składa się z równych części gazu wodnego i gazu koksowniczego, mających zwykły skład, spotykany w przemyśle.

5. Sposób według zastrz. 3 lub 4, znamieny tem, że mieszaninę gazową poddaje się kolejno kilkakrotnemu działaniu katalizy pod ciśnieniem i skraplaniu częściowemu, przyczem mieszanina wodoru i tlenków węgla, pochodząca bezpośrednio z gazu pozostałego po reakcji i spaleniu metanu, zawartego również w gazie pozostałym, może stanowić, po upływie pewnego czasu trwania procesu, źródło wodoru i tlenków węgla.

Georges Patart.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

