



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C07c 49/08

Nr 5293.

Kl. 12 o 10.

Holzverkohlungs - Industrie Aktien - Gesellschaft
(Konstanz, Niemcy).

Sposób otrzymywania acetonu.

Zgłoszono 11 lipca 1925 r.

Udzielono 26 czerwca 1926 r.

Pierwszeństwo: 21 lipca 1924 r. dla zastrz. 1 — 3; 10 grudnia 1924 r.

dla zastrz. 8, 9; 11 grudnia 1924 r. dla zastrz. 10 (Niemcy).

Sposób przemysłowy otrzymywania acetonu polega obecnie na rozkładzie octanu wapnia lub też na fermentacji.

Proponowano nawet przeprowadzać kwas octowy i acetylen zapomocą katalizatorów w aceton.

Przekonano się, że można łatwo przeprowadzić w aceton alkohol etylowy, a także i jego produkt utlenienia aldehyd octowy, jeżeli traktuje się ciała wyjściowe parą wodną w obecności katalizatorów w wyższych temperaturach, np. między 250 — 650° C. Para wodna może przytem być użyta w nadmiarze ewentualnie nawet w wielkim nadmiarze.

Jako katalizatory wchodzi takie ciała w rachubę, które są w stanie wpłynąć na

reakcję pomiędzy użytą wodą a alkoholem etylowym, albo aldehydem octowym, przy czem obok acetonu powstają jeszcze, jako produkty uboczne, wodór i dwutlenek węgla.

Jako korzystnie wpływające na reakcję okazały się między innymi związki tlenowe metali naprzykład żelaza, manganu, miedzi i innych metali ciężkich, jak np. tlenek żelaza, wodorotlenek manganu, wodorotlenek miedzi, węglan miedzi i t. d., poza tem metale, jak np. żelazo. Można dalej używać z dobrym skutkiem ciała albo mieszaniny, które zawierają tego rodzaju katalizatory, jak np. minerały, zawierające żelazo. Skutek działania katalizatorów podstawowych można jeszcze po-

większyć przez dodanie ciał pomocniczych, korzystnie wpływających na reakcję, jak np. węglanu wapniowego, tlenku magnezowego i tym podobnych związków. Ciała pomocnicze mogą także wywierać wpływy katalityczne, albo mogą pozostać obojętne. W razie używania kombinacji, jak np. tlenku żelaza i węglanu wapniowego albo tlenku żelazowego, żelaza i węglanu wapniowego, okazało się, że skutecznie jest składniki nawzajem ze sobą zmieszać w ten sposób np., że poszczególne ziarna masy kontaktowej składają się z mieszaniny składników, albo też w sposób taki, że jeden służy jako przenośnik dla drugiego.

Korzystnie wpływa także na reakcję użycie takich naczyń do reakcji, które wykonane są z materiału katalitycznego, albo które zawierają ciała, działające katalitycznie lub ciała pomocnicze. Przy użyciu rur żelaznych osiągnięto np. lepsze rezultaty, aniżeli pracując z rurami z materiału ceramicznego. Bardzo dobre rezultaty otrzymano przy zastosowaniu katalizatorów w postaci porowatej, np. przy porowatym powierzchniowo utlenionem żelazie, na którym jako katalizator pomocniczy spoczywało wapno.

Przykład I. Zardzewiałe szpilki żelazne włożono do roztworu octanu wapniowego, otwór odparowano stale mieszając i pozostałość prażono. Przez rurę kwarcową, którą wyłożono tym katalizatorem i ogrzano do 490° C, przepuszczano parę aldehydu octowego i parę wodną, i otrzymano roztwór 10% aldehydu octowego i potem kondensowano. Wydajność acetonu wynosiła 91% teorii (w obliczeniu na zużyty aldehyd octowy).

Przykład II. Katalizator przygotowano w ten sam sposób, jak opisano w przykładzie I. Przez rurę żelazną, którą wyłożono tym katalizatorem i ogrzano do 500° C, przepuszczano parę alkoholu etylowego i parę wodną, i otrzymano roztwór 10% wag. alkoholu etylowego i potem kondensowano.

Wydajność acetonu wynosiła 80,5% teorii (w obliczeniu na zużyty alkohol etylowy).

Podług tego wynalazku można także kondensować estry alkoholu etylowego np. octan etylowy. Jeżeli np. działają na siebie octan etylowy i para wodna, wobec katalizatorów wyżej wymienionego rodzaju, w temperaturze 500° i wyższej np. 510°, to praktycznie udaje się przeprowadzić cały octan etylowy w aceton. Przy tym przebiegu reakcji okazały się katalizatory mieszane bardzo wartościowymi np. takie, które zawierają związki tlenowe metali ciężkich jak np. utlenione żelazo, oraz związki tlenowe metali ziem alkalicznych jak np. węglan wapniowy, tlenek wapniowy lub tym podobne. Możliwość przeprowadzania estrów, takich jak octan etylowy w aceton jest nieoczekiwana, dlatego, że zmydlenie estru octowego w fazie gazowej przebiega, jak wiadomo, niedostatecznie z tego powodu, że położenie równowagi przesunęło się w kierunku tworzenia się estru.

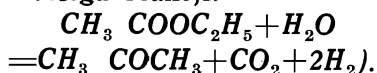
Jeżeli zamienia się octan etylowy w keton w obecności wyżej wymienionych katalizatorów i w temperaturze umiarkowanej np. 475° C, to nastąpi przemiana kwasu octowego, zawartego w estrze, w większej części na aceton, a alkohol tylko częściowo ulegnie tej przemianie, tak, że, jako produkt reakcji, otrzymuje się mieszaninę acetonu i alkoholu. Poza tem można estry przeprowadzać w ketony w ten sposób, że praktycznie zamienia się tylko obecny kwas w aceton, podczas gdy alkohol praktycznie zawarty jest zupełnie w produkcie reakcji. Przy tym sposobie pracy używa się jako katalizatorów ciał takich jak węglan wapniowy, tlenek wapniowy i t. d., przyczem korzystnem jest rozdzielenie ich na przenośnikach np. tego rodzaju co pumeks. Temperatur używa się przeważnie od 450—600°.

Częściowa przemiana estrów na keton jest korzystna dlatego, iż dla otrzymywania acetonu można w miejsce octanu etylowego, używać także innych estrów kwasu octowe-

go. Jeżeli poddaje się reakcji ketonowej np. octan metylowy, to otrzymuje się jako produkt reakcji mieszaninę acetonu i alkoholu metylowego, która, jak wiadomo, jest wartościowym rozpuszczalnikiem, i dlatego może być zużytkowana bez rozdziału na swoje składniki.

Otrzymywanie acetonu z estrów jest przede wszystkim wtedy korzystne, gdy chodzi o przeróbkę rozcieńczonych materiałów wyjściowych. Można na przykład surowy ocet drzewny, który zawiera tylko 9—10% kwasu octowego obok alkoholu metylowego, i otrzymany celowo oczyszczony octan etylu zamienić na aceton, przyczem zastosowuje się warunki przy których cały ester można przeprowadzić w keton. Można jednak i postępować w ten sposób, że kwas, zawarty w surowym occie drzewnym, przeprowadzi się zapomocą zawartego alkoholu metylowego i zapomocą dodania potrzebnej ilości alkoholu metylowego w octan metylowy, który się następnie zamienia na keton w celu otrzymania rozpuszczalnika, składającego się z acetonu i alkoholu metylowego.

Przykład III. Katalizator otrzymano sposobem opisanym w przykładzie I. Przez rurę żelazną, którą wyłożono tym katalizatorem i ogrzano do 510°, przepuszczono w równej ilości wagowej pary octanu etylowego i wody, a następnie kondensowano. Wydajność acetonu wynosiła 85% teorii (w obliczeniu na zużyty octan etylowy, podług przebiegu reakcji:



Przykład IV. Kawałki pumeksu włożono do roztworu octanu wapniowego, odparowano, ciągle mieszając, i produkt ogrzewano do 500° C. Przez rurę kwarcową, która była wyłożona tym katalizatorem i ogrzana do 540° C, przepuszczano parę octanu metylowego i parę wodną, odpowiadającą 10% wag roztworowi octanu metylu i kondensowano. Wydajność acetonu wyno-

siła 91% teorii, w obliczeniu na zużyty octan metylu. Oprócz tego zawierał produkt kondensacji alkohol metylowy prawie ilościowo.

W końcu okazało się, że można przeprowadzić w aceton mieszaninę ciał, ulegających reakcji ketonowej jak np. alkohol etylowy, aldehyd octowy, kwas octowy, octan etylowy i to nawet w obecności ciał obcych takich jak np. alkohol metylowy i tym podobne nie biorących udziału w reakcji. A nawet zupełnie zdenaturowany np. spirytus do palenia, zawierający pirydynę, może być sam przerobiony w aceton, lub też zmieszany z innymi ciałami, ulegającymi reakcji ketonowej.

Możność przerobienia mieszanin wyżej wymienionego rodzaju daje tę korzyść, że produkty mieszanin, otrzymanych w technice, mogą być przeprowadzone w aceton bez rozdzielania ich na części składowe. Można w ten sposób np. przeprowadzić w aceton produkty, powstające przy otrzymywaniu aldehydu octowego z alkoholu etylowego, które obok siebie zawierają alkohol, aldehyd octowy i kwas octowy. Można poza tem w ten sposób przeprowadzić otrzymywanie acetonu z jednego oznaczonego produktu wyjściowego np. z alkoholu etylowego, że rezygnując z wysokiej wydajności teoretycznej, przeprowadza się duże ilości alkoholu etylowego przez aparaturę, i powstającą przy tem mieszaninę reakcji, która obok produktu głównego acetonu zawiera jeszcze niezamieniony alkohol etylowy, kwas octowy, trochę aldehydu octowego i wodę, po oddzieleniu acetonu, poddaje reakcji ketonowej w tej samej aparaturze w ten sposób, że mieszaninę poddaje się poprostu ponownie procesowi ketonowemu, przerabiając ze świeżym alkoholem etylowym na aceton. W ten sposób posiada się możliwość osiągnięcia dużej produkcji acetonu, nie biorąc pod uwagę pewnych strat, dlatego, że produkty uboczne zostają wprowadzone zpowrotem

do procesu reakcji a następnie także zamienione w aceton. Przez przerabianie mieszanin wyjściowych, które obok składników, ulegających reakcji ketonowej, zawierają ciała jak np. alkohol metylowy, albo ciała jak np. octan metylowy, które podczas przebiegu procesu wytwarzają alkohol metylowy, można otrzymać celowo wartościowe rozpuszczalniki, jak np. mieszaninę acetonu i alkoholu metylowego.

Katalizatory, biorące udział w reakcji ketonowej, można podług wynalazku uczynić znów aktywnymi przez traktowanie ich tlenem albo mieszaniną gazów, zawierającą tlen jak np. powietrzem, a także i przez dodatek pary wodnej w temperaturze wyższej np. 500° C. Można postępować np. w ten sposób, że przy wyczerpaniu się, ewentualnie przy zwolnionej działalności katalizatorów, przerywa się przebieg reakcji ketonowej i przepuszcza nad katalizatorem np. powietrze albo mieszaninę powietrza i pary wodnej, przy stałym zachowaniu temperatury reakcji np. 500° C. Jeżeli przytem tlen nie zostaje już więcej absorbowany, albo tylko w niedostatecznej mierze absorbowany, to można kondensację przeprowadzić dalej, przyczem osiąga się znów pierwotną dużą wydajność. Okazało się korzystnym powiększać aktywność katalizatora w krótszych odstępach czasu, gdy wyczerpanie katalizatora jeszcze wybitnie się nie uwidoczniło. Przez to osiąga się stale wysokie wydajności acetonu. Można poza tem w końcu przedłużyć aktywność katalizatora dzięki temu, że wprowadza się do masy kontaktowej nie przerywając przebiegu reakcji ketonowej, małe ilości powietrza, razem z mieszaniną reakcyjną np. z alkoholem etylowym i parą wodną.

Parą wodną można również powiększyć działalność katalizatorów, a przede wszystkim wtedy, gdy produktem wyjściowym dla otrzymania acetonu jest aldehyd octowy. W tym przypadku należy dla przeprowadzenia procesu regeneracji, przerwać

dopływ ciała, ulegającego ketonizacji np. aldehydu octowego i przepuszczać przez masę kontaktową parę wodną, przy stałym zachowaniu temperatury np. od 450—600°. W tym wypadku można okresy regeneracji wprowadzać zanim uwydatni się wyczerpanie katalizatora.

Podług niniejszego wynalazku, zużytkowuje się, jako produkt uboczny, powstający wodór, na cele przebiegu reakcji ketonowej lub też przy regeneracji katalizatorów. Jeżeli wprowadza się np. razem z mieszaniną reakcji do procesu trochę powietrza, to część tworzącego się wodoru spala się w aparaturze i zostaje zużytkowana dla wewnętrznego ogrzania. Wodór, wydzielający się z aparatury, można bez oddzielenia od równocześnie utworzonego kwasu węglowego, albo wodór sam, zużyć do zewnętrznego ogrzania komory reakcyjnej w czasie przebiegu kondensacji lub też do regeneracji katalizatorów. Można również stosować skombinowane ogrzewanie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania acetonu, znamienny tem, że alkohol etylowy lub aldehyd octowy, albo octan etylowy lub mieszaniny wymienionych ciał w wyższych temperaturach np. 250—600° reagują z parą wodną w obecności katalizatorów np. związków tlenowych metali, przede wszystkim związków tlenowych żelaza lub utlenionego żelaza lub związków tlenowych innych metali ciężkich, lub ciał zawierających te katalizatory.

2. Sposób otrzymywania acetonu według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się katalizatory w połączeniu i celowo zetknięte z ciałami pomocniczymi, sprzyjającymi reakcji, przyczem ciała pomocnicze mogą być katalitycznie czynne lub obojętne.

3. Sposób otrzymywania acetonu według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że się stosuje katalizatory mieszane np. połączenie tlen-

ków żelaza albo żelaza utlenionego z węglanem wapniowym, tlenkiem wapniowym, tlenkiem magnezowym i tym podobnymi związkami.

4. Sposób otrzymywania acetonu według zastrz. 1—3, znamienny tem, że się stosuje katalizatory ewentualnie ciała lub mieszaniny zawierające katalizatory w postaci porowatej.

5. Sposób otrzymywania acetonu według zastrz. 1—4, znamienny tem, że produkty wyjściowe według zastrz. 1, przerabiane są same albo zmieszane z innymi ciałami, ulegającymi reakcji ketonowej np. kwasem octowym.

6. Sposób otrzymywania acetonu według zastrz. 1—5, znamienny tem, że substancje, ulegające reakcji ketonowej według zastrz. 1, lub mieszaniny, według zastrz. 5, przerabiane są w obecności ciał ulegających reakcji ketonowej, a przede wszystkim wobec alkoholu metylowego lub ciał, które wytwarzają alkohol metylowy w czasie reakcji.

7. Sposób otrzymywania acetonu według zastrz. 1—6, znamienny tem, że zamiast octanu etylu można przerabiać osobno lub razem inne estry kwasu octowego, przede wszystkim octan metylowy.

8. Sposób otrzymywania acetonu według zastrz. 1—7, znamienny tem, że katalizatory można uczynić aktywnymi przez

traktowanie ich tlenem albo mieszaninami, zawierającymi tlen np. powietrzem w obecności lub w nieobecności pary wodnej w wyższych temperaturach.

9. Sposób otrzymywania acetonu według zastrz. 1—8, znamienny tem, że traktowanie katalizatorów tlenem albo mieszaninami, zawierającymi tlen, uskutecznia się w krótszych odstępach czasu, przed uwydatnieniem zmniejszonej czynności katalizatora.

10. Sposób otrzymywania acetonu według zastrz. 1—9, znamienny tem, że regenerowanie katalizatorów zapomocą pary wodnej uskutecznia się przede wszystkim wtedy, jeżeli aldehyd octowy jest materiałem wyjściowym dla otrzymania acetonu.

11. Sposób otrzymywania acetonu według zastrz. 1—10, znamienny tem, że wódór powstający przy reakcji zużytkowuje się dla ogrzewania masy kontaktowej.

12. Sposób otrzymywania acetonu według zastrz. 1—11, znamienny tem, że małe ilości tlenu lub gazów, zawierających tlen, zostają wprowadzone w czasie przebiegu reakcji ketonowej do aparatu.

Holzverkohlungs-Industrie
Aktien-Gesellschaft.

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

