

URZĄD PATENTOWY

607c 27/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18531.

Kl. 12 o, 5/02.

Naamlooze Vennootschap De Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Haga, Niderlandy).

Sposób wytwarzania produktów absorpcji etylenu zapomocą silnych kwasów.

Zgłoszono 28 maja 1930 r.

Udzielono 31 maja 1933 r.

Pierwszeństwo: 4 czerwca 1929 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania produktów absorpcji etylenu w silnych kwasach w obecności katalizatora.

Jak wiadomo, można otrzymać alkohol etylowy przez absorbowanie etylenu kwasem siarkowym i hydrolizę utworzonego siarczanu. Oprócz alkoholi można otrzymać inne związki, jak estry lub eter.

Szybkość absorpcji etylenu w kwasie siarkowym jest, ogólnie biorąc, mała. W celu zwiększenia szybkości absorpcji proponowano już stosowanie najrozmaitszych katalizatorów.

Stwierdzono obecnie, że można uzyskać znaczną szybkość absorpcji bez istotnego tworzenia się oleistych produktów polimerizacji przy przeprowadzeniu absorpcji

etylenu silnymi kwasami, jeżeli się stosuje jako katalizator rozpuszczone w kwasie związki metali szeregu platyny, miedzi, żelaza, kobaltu lub niklu, zwłaszcza rozpuszczalne w silnych kwasach złożone związki wymienionych metali, otrzymywane przez działanie na rozpuszczalne lub nierozpuszczalne w silnych kwasach niezłożone związki wspomnianych metali tlenkiem węgla lub tlenkiem azotu (NO).

Tak np. do kwasu siarkowego można dodać dowolną ilość tlenku miedziawego i przez mieszaninę przepuszczać tlenek węgla, przyczem powstaje rozpuszczalny związek kompleksowy typu $Cu_2SO_4 \cdot (CO)_x$, służący jako doskonały katalizator do absorbowania etylenu. Ten sam związek o-

trzymuje się, dodając metaliczną miedź do kwasu siarkowego i przepuszczając następnie przez kwas tlenek węgla. Metale grupy platyny można w podobny również sposób przemieniać w rozpuszczalne związki kompleksowe. Tak np. można do kwasu siarkowego dodać chloroplatynianu potasowego K_2PtCl_4 , przyczem powstaje ciemnobrunatna zawiesina. Przez mieszaninę reakcyjną przepuszcza się następnie tlenek węgla, przyczem barwa mieszaniny jaśnieje skutkiem powstawania rozpuszczalnego związku kompleksowego, stanowiącego doskonały katalizator do absorpcji etylenu.

Zamiast tlenku węgla można użyć tlenku azotu, który np. z siarczanem miedziowym daje rozpuszczalne związki kompleksowe typu $Cu_2SO_4 \cdot (NO)_x$.

Dzięki sposobowi według wynalazku osiąga się nie tylko znaczne powiększenie szybkości absorpcji w stosunku do sposobów znanych absorpcji etylenu w silnych kwasach, ale również zapobiega się w całości lub częściowo tworzeniu się niepożądanych oleistych produktów polimeryzacji, które często powstają przy absorpcji etylenu według znanych sposobów pracy.

Przykład I. Gaz zawierający 93% etylenu przepuszcza się przez 100 cm³ 96% kwasu siarkowego, w którym rozpuszczono 5 gr cyjanku miedziawego. Temperatura wynosi 15°C. Absorbują się 61% gazu. Wraz ze wzrostem ilości cyjanku miedziawego wzrasta absorpcja.

Przykład II. 5 gr tlenku miedziawego dodaje się do 100 cm³ 96% kwasu siarkowego; przez mieszaninę przepuszcza się tlenek węgla aż do prawie całkowitego rozpuszczenia tlenku miedziawego. Skoro przez absorbujący kwas, zawierający otrzymany w ten sposób katalizator, przepuszcza się etylen, absorbują go 72%.

Przykład III. 5 gr tlenku miedziawego dodaje się do 100 cm³ 96% kwasu siarkowego; przez mieszaninę przepuszcza

się tlenek azotu, przyczem powstaje czerwono-fioletowy roztwór, absorbujący 40% przepuszczanego przezeń etylenu.

Przykład IV. 5 gr chloroplatynianu potasowego (K_2PtCl_4) dodaje się do 100 cm³ 96% kwasu siarkowego; przez mieszaninę przepuszcza się tlenek węgla, otrzymując ciecz absorbującą, zawierającą rozpuszczalny związek kompleksowy użytego związku platyny. Roztwór ten jest znakomitym środkiem absorbującym etylen.

Przykład V. 5 gr cyjanku miedziawego rozpuszcza się w 100 cm³ 96% kwasu siarkowego, a następnie w przeciągu godziny przepuszcza się CO. Tworzy się złożony związek — $CuCN.CO$. Przez następne 4½ godziny przepuszcza się w temperaturze 22°C 10,6 litrów czystego etylenu. Absorpcja etylenu wynosi 8,4 litra=80%.

Również można związki miedziowe, np. siarczany miedziowy lub chlorek miedziowy, przeprowadzić w nader czynną katalitycznie postać przez traktowanie ich tlenkiem azotu w obecności kwasu siarkowego. Tak np. roztwór kompleksowego związku miedzi, jaki się otrzymuje, przepuszcza się tlenek azotu przez kwas siarkowy, zawierający chlorek miedziowy, jest znakomitym środkiem, który pochłania 40% przepuszczanego przezeń etylenu.

Związki miedziawe naogół szybciej przechodzą do roztworu przez traktowanie ich tlenkiem węgla, niż związki miedziowe; prócz tego związki miedziawe można szybciej przeprowadzić do roztworu, traktując je tlenkiem azotu, niż tlenkiem węgla.

Rozpuszczalne związki metali opisane go powyżej rodzaju można przeprowadzić w czynny stan katalityczny, traktując je tlenkiem węgla lub tlenkiem azotu i wytwarzając w ten sposób rozpuszczalne związki kompleksowe.

Absorpcję można przeprowadzać przy zwykłym, zmniejszonym lub zwiększonym ciśnieniu oraz w zwykłej, wyższej lub niższej temperaturze. Zamiast kwasu siarko-

wego, jako ciecz absorbująca, może również służyć kwas fosforowy lub odpowiednie związki sulfonowe.

Absorbcję można przeprowadzać również w obecności innych materiałów, takich, jak środki pieniające, emulgujące i podobne, znane jako środki przyspieszające proces absorpcji. Etylen można również przed absorpcją w silnych kwasach rozpuścić w odpowiednich rozpuszczalnikach.

Celem polepszenia rozpuszczalności etylenu w silnych kwasach, te ostatnie rozcieńcza się odpowiednimi rozpuszczalnikami, np. alkoholem, kwasem octowym, nitrobenzolem lub eterem. Silne kwasy otrzymane po absorpcji, zawierające etylen, można dalej przerabiać, odpowiednio je traktując, np. hydrolizując i destylując lub też tylko destylując, albo też przy pomocy innego sposobu, na takie związki, jak alkohol, estry lub etery.

Sposób według wynalazku nie jest ograniczony użyciem czystego etylenu; można zastosować jako materiał wyjściowy również gazy, zawierające etylen, np. gaz naturalny, gazy powstające przy krakowaniu lub podobne, zawierające określoną

ilość etylenu oraz inne olefiny, przyczem uprzednio nie wydziela się z nich etylenu i innych olefin albo też nie wydziela się tylko tych ostatnich.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania produktów absorpcji etylenu zapomocą silnych kwasów w obecności katalizatora, znamienny tem, że jako katalizatory stosuje się rozpuszczalne w kwasie związki metali szeregu platyny, miedzi, żelaza, kobaltu lub niklu (za wyjątkiem złożonych związków tych metali z cyjanem), a zwłaszcza złożone związki tych metali, otrzymane przez działanie tlenkiem węgla (*CO*) lub azotu (*NO*) na rozpuszczalne lub nierozpuszczalne w silnych kwasach proste związki wymienionych metali.

Naamlooze Vennootschap
De Bataafsche Petroleum
Maatschappij.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.