

Warszawa, 2 kwietnia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



607c 3/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26146.

Kl. 12 o, 19/01.

Ammonia Casale S. A.
(Lugano - Massagno, Szwajcaria).

Sposób jednoczesnego wytwarzania węglowodorów aromatycznych i monowinyloacetyleny przez polimeryzację acetyleny.

Zgłoszono 31 lipca 1936 r.

Udzielono 29 stycznia 1938 r.

Pierwszeństwo: 9 listopada 1935 r. (Włochy).

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu jednoczesnego otrzymywania węglowodorów aromatycznych i monowinyloacetyleny ($CH_2 = CH - C \equiv CH$) przez polimeryzację acetyleny, przeprowadzaną w temperaturach $300^{\circ} - 800^{\circ}C$.

Znane są różne przemysłowe sposoby polimeryzacji acetyleny w podwyższonych temperaturach, według których otrzymuje się węglowodory aromatyczne, jednakże żaden z tych sposobów nie umożliwiał jednoczesnego wytwarzania węglowodorów aromatycznych i monowinyloacetyleny, który otrzymywano dotychczas zawsze przy polimeryzacji acetyleny w temperaturach poniżej $100^{\circ}C$, w obecności ciekłych katalizatorów, razem z innymi węglowodorami

o potrójnym wiązaniu w cząsteczce, szczególnie z dwuwinyloacetylenem ($CH_2 = CH - C \equiv C - CH = CH_2$) i octotrienem (1 — 5 — 7) — in (3) o wzorze ($CH_2 = CH - C \equiv C - CH = CH - CH = CH_2$).

Sposób według wynalazku niniejszego umożliwia w porównaniu ze znanymi sposobami otrzymanie węglowodorów aromatycznych razem z monowinyloacetylenem przez polimeryzację acetyleny w temperaturach $300^{\circ} - 800^{\circ}C$ w obecności katalizatorów stałych. Najlepiej jest, gdy się pracę przeprowadza przy tym pod ciśnieniem atmosferycznym lub nieco wyższym.

Urządzenie potrzebne do wykonywania

sposobu niniejszego składa się głównie z aparatu reakcyjnego, w którym przeprowadza się polimeryzację acetylenu w temperaturach 300 — 800°C, oraz z aparatów do oddzielania produktów reakcji z mieszaniny gazów, wychodzącej z aparatu reakcyjnego. Nie cały acetylen, przepływający przez katalizator, polimeryzuje się, wskutek czego mieszanina gazowa, uchodząca z aparatu reakcyjnego, zawiera acetylen niepolimeryzowany, który po oddzieleniu utworzonych produktów reakcji może być z powrotem przepuszczony przez ten sam aparat reakcyjny lub przez inny. Można więc pracę przeprowadzać w aparacie podobnie, jak przy uskutecznianiu syntezy amoniakalnej i metanolowej, w obiegu zamkniętym lub otwartym. Stosując obieg zamknięty można przepływ gazu wywoływać za pomocą pompy lub wentylatora.

Reakcja polimeryzacji acetylenu jest wybitnie egzotermiczna, wobec czego można uniknąć jakiegokolwiek zużycia ciepła zewnętrznego na ogrzewanie aparatów reakcyjnych, gdyż gaz poddawany reakcji jest podgrzewany za pomocą ciepła ponownie odzyskanego. Wymienniki ciepła, potrzebne do tego celu, mogą być umieszczone na zewnątrz lub wewnątrz lub też częściowo na zewnątrz i częściowo wewnątrz aparatu reakcyjnego. Przez wspomniane wymienniki ciepła można przeprowadzać całą ilość gazu, przeznaczoną do reakcji, lub dowolną jego ilość, którą można regulować, jak również całą ilość gazu lub jego część, pochodzącą z komory, zawierającej katalizatory.

Przy przeprowadzaniu sposobu niniejszego można stosować acetylen zarówno sam, jak i w mieszaninie z innymi gazami, jak azotem, bezwodnikiem węglowym, metanem, wodorem. Z powodu obecności obcych gazów zmniejsza się oczywiście nieco wydajność aparatów reakcyjnych, ma to jednak małe znaczenie w praktyce, gdyż

sama tylko zawartość acetylenu w doprowadzanym gazie do aparatów reakcyjnych wynosi najmniej 60%; gdyby zawartość acetylenu stanowiła mniej niż 60%, wtedy można uniknąć zmniejszenia wydajności przez zwiększenie ciśnienia, pod którym przeprowadza się polimeryzację.

Jako katalizatory mogą być stosowane metale, jak złoto, molibden, srebro, i ich stopy, jak również stopy żelaza, glinu, krzemu i chromu. Również węgiel, otrzymywany przez rozkład acetylenu w temperaturze podwyższonej wywiera działanie katalityczne; tlenki tytanu, uranu i cyrkonu nadają się również do użycia jako katalizatory. Katalizatory te stosuje się najczęściej na nośnikach porowatych, jak np. na porowatej porcelanie, węglu, żelu krzemowym, pumeksie, azbeście.

Przy budowie urządzenia należy starać się o to, ażeby wszystkie części aparatu, stykające się z acetylenem, zwłaszcza mające styczność z acetylenem gorącym, były wykonane z takich materiałów lub były pokryte takimi materiałami, które nie wywierają na acetylen działania katalitycznego, wskutek czego mianowicie mogłyby powstać niepożądane reakcje.

Materiałami szczególnie nadającymi się do tego celu okazały się:

Stal z nieznaczną zawartością węgla (0,1 — 0,2%) i zwiększoną zawartością niklu (18 — 26%) oraz ze zwiększoną zawartością chromu (20 — 30%), np. stal „NCT”, zwłaszcza stal „NCT₃”, jak również stal z bardzo małą zawartością węgla (0,01 — 0,05%), zawierająca do 3,5% glinu i 1% krzemu, 4 — 24% chromu oraz ewentualnie małe ilości (poniżej 1%) molibdenu względnie wanadu; stal typu „sykromalu”, zwłaszcza „sykromal 6” i „sykromal 12”.

Wspomniane stale służą głównie do wyrobu tych części urządzenia, w których panuje temperatura powyżej 450°C. Do wyrobu części, w których panuje temperatura poniżej 450°C, może być użyty również glin

lub stopy tegoż, np. antykorodal lub glin chromowy.

Zamiast wspomnianych stali i stopów mogą być również użyte materiały ogniotrwałe, kwaśne lub obojętne, jak np. krzemionka, szamota lub emalia.

Jak wspomniano wyżej, z urządzenia reakcyjnego wypływa mieszanina gazowa, składająca się z produktów polimeryzacji i z acetylenu niespolimeryzowanego. Ażeby produkty polimeryzacji wydzielić z tej mieszaniny, można ją ochłodzić albo do niskiej temperatury (-60° do -80°C), wtedy wszystkie produkty skraplają się, albo ochłodzić ją do temperatury otoczenia, wtedy część mniej lotnych produktów skrapla się, a pozostałości absorbuje się odpowiednimi ciekłymi lub stałymi środkami absorpcyjnymi. Spośród środków odpowiednich w postaci stałej nadają się do tego celu: ziemia okrzemkowa, ziemia folarska, węgiel aktywny, węgiel kostny; spośród środków ciekłych nadają się: tetralina, dekalina, mieszaniny wyższych alkoholi, oleje mineralne.

Zarówno przy oddzielaniu produktów tylko przez ochładzanie, jak również przez ochładzanie i zastosowanie środków absorbujących, dobrze jest przeprowadzać chłodzenie w szeregu oziębiaczy, przez które

kolejno przepływa mieszanina gazowa, a które umieszczone są tak, że osiąga się frakcjonowane skroplenie produktów. Ułatwia to bardzo osiągnięcie rektyfikacji, potrzebnej do oddzielenia poszczególnych produktów. Zamiast szeregu zwykłych oziębiaczy można również ustawić szereg kolumn rektyfikacyjnych, wtedy osiąga się bezwzględnie skroplenie i rektyfikację.

Przykład I. Acetylen przeprowadza się przez rurę ze stali NCT_3 , napełnioną krążkami z siatki. Druty tych siatek są wykonane ze stopu żelaza, glinu, krzemu i chromu, zawierającego 2,5% glinu, 0,8% krzemu i 20% chromu. Temperaturę wewnątrz rury utrzymuje się na wysokości 680°C . Mieszaninę wychodzącą z rury najpierw ochładza się do temperatury otoczenia, przy czym chwyta się produkt, który się przy tym skrapla, a następnie przeprowadza się mieszaninę przez węgiel aktywny. 26% ogólnej ilości produktów skrapla się przez ochłodzenie, a reszta, wynosząca 74%, skrapla się na węglu aktywnym.

Frakcjonowany destylat, otrzymany z produktu przez oziębienie, przedstawia się następująco:

Początek destylacji w 75°C

Od 75°C do 85°C	destyluje się	11,8%	(ciężaru uzyskanych produktów)		
" 85°C do 200°C	" "	32,0%	"	"	"
" 200°C do 260°C	" "	21,8%	"	"	"
" 260°C do 360°C	" "	23,0%	"	"	"
reszta w 360°C		11,4%	"	"	"

Frakcjonowany destylat produktu absorbowanego przez węgiel aktywny, daje:

początek destylacji w -5°C .

Od -5°C do 75°C	destyluje się	10,6%	(ciężaru uzyskanych produktów)		
" 75°C do 85°C	" "	54,7%	"	"	"
" 85°C do 200°C	" "	15,3%	"	"	"
" 200°C do 270°C	" "	10,5%	"	"	"
" 260°C do 360°C	" "	8,4%	"	"	"
reszta w 360°C		0,5%	"	"	"

Główne produkty, otrzymywane z obydwóch wyżej wymienionych frakcjonowanych destylacji, są następujące:

Frację od 5 — 75°C stanowi monowinyloacetylen i jego polimeryczny związek cyklopentadien.

Frację od	75°	—	85°C	stanowi benzen,
"	"	85°	— 200°C	— toluen, styren, inden i hydroinden,
"	"	200°	— 260°C	— naftalen i metylonaftalen,
"	"	260°	— 360°C	— fluoren, fenantren, antracen.

Reszta, destylująca w 360°C, składa się z substancji smolistych.

W przybliżeniu 70% frakcji, otrzymanej w granicach temperatury od —5°C do 75°C, jako frakcja destylowana przez węgiel aktywny, stanowi monowinyloacetylen.

Przykład II. W temperaturze 620°C przepuszcza się acetylen przez katalizator, otrzymany w ten sposób, że nasycy się pumeks roztworem wodnym azotanu srebrnego, zawierającym 1% AgNO_3 , następnie

redukuje się azotan srebrowy za pomocą kwasu mrówkowego na srebro metaliczne. Skroplenie otrzymanego produktu następuje, jak podano w przykładzie poprzednim. W oziębiaczu skrapla się w ten sposób 20% ogólnej ilości produktu, resztę, wynoszącą 8%, absorbuje się węglem aktywnym.

Frakcjonowany destylat produktu skroplonego przez ochładzanie, daje:

Początek destylacji w 72°C

Od 72°C do 85°C	destyluje się	13,6%	(ciężaru uzyskanych produktów)
" 85°C do 200°C	" "	13,7%	" " "
" 200°C do 260°C	" "	23,1%	" " "
" 260°C do 360°C	" "	18,7%	" " "
reszta w 360°C		10,9%	" " "

Frakcjonowany destylat, otrzymany z produktu, adsorbowanego przez węgiel aktywny, daje:

Początek destylacji w —5°C

Od —5°C do 75°C	destyluje się	18,1%	(ciężaru uzyskanych produktów)
" 75°C do 85°C	" "	52,2%	" " "
" 85°C do 200°C	" "	12,7%	" " "
" 200°C do 260°C	" "	9,4%	" " "
" 260°C do 360°C	" "	7,2%	" " "
reszta w 360°C		0,4%	" " "

Główne produkty poszczególnych frakcji, uzyskanych przy tych dwóch destylacjach, są wymienione w przykładzie I.

W przybliżeniu 72% frakcji, otrzyma-

nej w granicach temperatury od —5 do 75°C, stanowi monowinyloacetylen.

Za pomocą wynalazku niniejszego osiąga się tę korzyść, że w sposób najprostszy

i przy unikaniu wszelkich komplikacji, które powoduje użycie katalizatorów w postaci ciekłej, otrzymuje się jednocześnie węglowodory aromatyczne i monowinyloacetylen. Wydajność produktów reakcji jest bardzo duża. W ogóle produkty polimeryzacji stanowią 92%, a często nawet 95% użytego acetyleny; przypisać to należy tej okoliczności, że podczas rozkładania acetyleny unika się zupełnie, praktycznie biorąc, tworzenia się metanu, etylenu i ich homologów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób jednoczesnego wytwarzania węglowodorów aromatycznych i monowinyloacetyleny przez polimeryzację acetyleny, znamienny tym, że przepuszcza się acetylen lub mieszaninę gazową, zawierającą acetylen, w temperaturze 300° — 800°C przez katalizator, utworzony ze złota, molibdenu, srebra lub ich stopów albo ze stopów żelaza, glinu, krzemu i chromu lub z węgla, który otrzymuje się z rozkładu acetyleny w podwyższonych temperaturach, al-

bo z tlenków tytanu, uranu i cyrkonu, a otrzymane produkty polimeryzacji rozdzielają się przez oziębianie lub absorpcję.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizator, znajdujący się na nośniku.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że do budowy lub pokrycia części urządzenia, stykających się z acetylenem, stosuje się stal, zawierającą 0,1 — 0,2% czystego węgla, najwyżej 18 — 26% niklu i najwyżej 20 — 23% chromu, np. stal „NCT”, zwłaszcza stal „NCT₃” lub stal z bardzo małą zawartością węgla 0,01% — 0,05%, która zawiera do 3,5% glinu i 1% krzemu, 4 do 24% chromu i ewentualnie małe domieszki (mniej niż 1%) molibdenu oraz wanadu albo wanadu, np. stal sykromalową, zwłaszcza „sykromal 6” i „sykromal 12”, albo ogniotrwałe materiały kwasne lub obojętne, np. krzemionkę i szamotę lub emalię.

Ammonia Casale S. A.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.