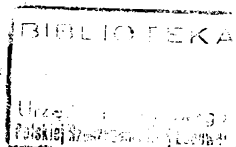


URZĄD PATENTOWY



Cofc 49/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 9784.

Kl. 12 o 10.

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

Sposób otrzymywania acetonu.

Zgłoszono 23 grudnia 1927 r.

Udzielono 20 grudnia 1928 r.

Wynalazek ma na celu otrzymywanie acetonu z acetyleny.

Proponowano już sposób otrzymywania acetonu zapomocą przeprowadzania acetyleny z parą wodną w wyższych temperaturach ponad tlenkiem żelaza albo ponad zawierającymi go substancjami kontaktowymi.

Zgodnie ze wskazówkami patentu austriackiego Nr 88631, przy zachowaniu odpowiednich przepisów, udaje się otrzymać wydajność 40% acetonu, mieszając acetylen wolny od trucizn katalizatorowych z 40-krotną objętością pary wodnej i prowadząc mieszaninę ponad katalizatorami możliwie bogatymi w tlenek żelaza, otrzymanymi w kawałkach, np. przez strącenie wo-

dorotlenku żelaza i odcisnięcie go. Przy użyciu stosunkowo małych ilości Fe_2O_3 , spotykanych np. przy stosowaniu tlenku żelaza, nałożonego na podłoże dla substancji kontaktowej według danych zawartych w powyższym opisie patentowym, tworzy się nie aceton, lecz aldehyd octowy.

Według patentu austriackiego Nr 88632 jako katalizatory stosuje się naturalne postacie żelaza, jak prażonkę pirytową, żelaziak ilasty brunatny, syderyt, otrzymując przytem wydajność 25—50% acetonu. Również i tutaj stosuje się duży nadmiar pary wodnej, mianowicie 40 części objętościowych pary na jedną część objętościową acetyleny.

Sposoby powyższe, wymagające zupeł-

nego uwolnienia acetyleny od trucizn katalizatorowych oraz bardzo dużego nadmiaru pary wodnej i dające stosunkowo niewielkie wydajności, nie uzyskały rozpowszechnienia w praktyce.

Dokładne badania wykazały, że wydajność acetonu można doprowadzić prawie do teoretycznej przez zastosowanie katalizatorów mieszanych. Okazało się mianowicie, że aktywność właściwych katalizatorów, jak np. opisanych w znanych patentach związków tlenowych żelaza, można znacznie zwiększyć i przedłużyć przez współdziałanie katalizatorów pomocniczych. Jako takie stosuje się metale, a szczególnie tlenki metali. Przy użyciu jako katalizatora tlenków żelaza można jako katalizator pomocniczy zastosować żelazo metaliczne, dalej tlenek manganowy, tlenek glinowy, węglan barowy, dalej np. wapno magnezję oraz podobne związki.

Szczególnie korzystnym jest stosowanie kombinacji katalizatorów właściwych, np. związków tlenowych żelaza z katalizatorami pomocniczymi, zawierającymi tlen, np. z tlenkiem manganowym, węglanem barowym i t. p. związkami oraz metalami, np. żelazem metalicznym. Dobrze jest stosować np. kombinacje właściwych katalizatorów z katalizatorami pomocniczymi, zawierającymi tlen, na podłożu metalowym, np. zaopatrując utlenione na powierzchni żelazo w postaci przeprażonych opiłków żelaznych w cienką warstwę katalizatora pomocniczego, np. tlenku manganowego, tlenku cynkowego lub t. p. związku.

Takie katalizatory odznaczają się nadzwyczajną trwałością i stałością.

Doświadczenia porównawcze wykazały, że wspomniane w patencie austriackim katalizatory z tlenku żelaza wyczerpują się już po trzydniowym używaniu, natomiast katalizatory według niniejszego wynalazku nie wykazują zmian nawet po 30 dniach pracy.

Przykład I. Przeprażone na powierzchni opiłki żelazne ogrzewa się w żelaznej rurze do 500°C. Mieszaninę acetyleny i pary wodnej w stosunku cząsteczek 1:10 prowadzi się przez rurę reakcyjną. Po oziębieniu par otrzymuje się wodny roztwór acetonu, którego wydajność wynosi 83% wydajności teoretycznej, licząc na ilość użytego acetyleny. Gaz niedający się skroplić zawiera jeszcze 7,6% objętości acetyleny. Wydajność obliczona w stosunku do ilości acetyleny, która weszła w reakcję, wynosi więc 94% teoretycznej.

Przykład II. Opiłki żelazne pokrywa się tlenkiem żelaza i manganu np. FeO , Fe_3O_4 , Fe_3O_2 i t. d. i napełnia się nimi rurę reakcyjną. Mieszaninę jednej części objętościowej acetyleny i 10 części pary wodnej prowadzi się przy 475°C przez rurę reakcyjną. Ulatniające się pary skrapla się. Otrzymuje się aceton w ilości stanowiącej 95% wydajności teoretycznej, licząc na zużyty acetylen. Katalizator jeszcze po 30 dniach wykazywał całkowitą aktywność.

Przykład III. Opiłki żelazne zaopatruje się w powłokę z tlenku żelaza i węglanu barowego i napełnia się nimi rurę reakcyjną. Mieszaninę jednej części objętościowej acetonu i 10 części pary wodnej prowadzi się przez rurę, ogrzaną do 470°C. Pary skrapla się. Otrzymuje się 90% teoretycznej wydajności acetonu, licząc w stosunku do użytego acetyleny.

Dalsze badania wykazały, że tworzenie się acetonu zależy w znacznym stopniu od panującego podczas reakcji ciśnienia tlenu.

Stwierdzono, że dobre wydajności acetonu otrzymuje się wtedy, jeżeli cząstkowe ciśnienie tlenu w mieszaninie reakcyjnej w określonych warunkach pracy zawarte jest między stosunkowo wąskimi granicami, np. przy przeróbce mieszaniny jednej części acetyleny i 5 do 10 części pary wodnej w temperaturze 400°C ci-

śnienie to powinno się zawierać pomiędzy 10^{-30} a 10^{-32} atm, a w temperaturze 500°C — między 10^{-27} a 10^{-25} atm.

Na zasadzie tego spostrzeżenia zaleca się tak dobierać skład katalizatorów, żeby w danych warunkach doświadczenia dawały one prężność tlenu zawartą w powyższych granicach.

Okazało się, że katalizatory z tak dobranymi prężnościami tlenu wykazują szczególną długotrwałość. Odpowiednią prężność tlenu można łatwo wyprowadzić ze stopnia dysocjacji pary wodnej, zależnego od temperatury oraz od stopnia rozcieńczenia acetyleny.

Dalej okazało się korzystnym stosowanie na jedną część objętościową acetyleny więcej niż 4 części objętościowych pary wodnej. Świetne wyniki otrzymuje się z reguły przy użyciu np. 5—10 części objętościowych pary wodnej na jedną część objętościową acetyleny i przy zastosowaniu katalizatorów nastawionych na wyżej wymienione odpowiednie prężności tlenu, szczególnie takich, które obok katalizatorów właściwych, jak związków tlenowych żelaza, zawierają jeszcze katalizatory pomocnicze metaliczne, albo zawierające tlen, albo też katalizatory pomocnicze obu rodzajów. Znaczne przekraczanie 15 części objętościowych pary wodnej na jedną część acetyleny jest zbyt duże, a poza tem nieekonomiczne.

Temperatury robocze zawarte są w ogólności w granicach między 250° a 750°C , głównie temperatury robocze — między 350° a 600°C , a szczególnie między 450° a 550° .

Przy próbowaniu aktywności znanych katalizatorów w ilościach stosowanych w praktyce oraz w temperaturach w praktyce spotykanych okazało się, że np. Fe_2O_3 , zalecony w patencie austriackim Nr 88631, wykazuje zbyt wysokie ciśnienie tlenu, z drugiej zaś strony np. ciśnienie tlenu przy użyciu Fe_3O_4 jest zbyt niskie. Natomiast

można takie katalizatory, jak tlenek żelaza, zapomocą odpowiednich dodatków, szczególnie zapomocą katalizatorów pomocniczych wymienionego rodzaju, nastawić na odpowiednią żadaną prężność tlenu. Naturalnie związki tlenowe metali i produkty związki te zawierające, jak rudy i t. p. surowce wogóle nie nadają się, przeważnie jednak stanowią one zdalny materiał wyjściowy do otrzymywania katalizatorów według wynalazku. W praktyce przy wykonaniu sposobu okazało się korzystnym w niektórych przypadkach rozpoczynanie procesu od temperatur stosunkowo niskich, wzrastających stale lub skokami. W ten sposób udaje się prężność tlenu utrzymywać stale w granicach sprzyjających reakcji.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania acetonu przez reakcję między acetylenem a parą wodną, w wyższych temperaturach w obecności katalizatorów, znamienny tem, że katalizatory właściwe, np. związki tlenowe żelaza, stosuje się w połączeniu ze wzmagającymi i przedłużającymi ich działanie katalizatorami pomocniczymi, np. metalami, a szczególnie samem żelazem albo związkami tlenowymi metali, jak np. tlenkiem manganowym, tlenkiem glinowym, węglanem barowym, węglanem cynkowym, najlepiej w obecności katalizatorów pomocniczych obu tych rodzajów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że się stosuje na podłożach metalowych, najodpowiedniej na żelazie, mieszaniny katalizatorów, zawierające katalizatory właściwe.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny zastosowaniem jako katalizatora przeprażonych opiłków żelaznych, w danym razie przy łącznem użyciu katalizatorów pomocniczych, zawierających tlen.

4. Sposób według zastrz. od 1—3,

znamienny tem, że na jedną część objętościową acetyleny stosuje się więcej niż cztery np. 5—10, a wogóle nie więcej niż 15 części objętościowych pary wodnej.

5. Sposób według zastrz. od 1—4, znamienny zastosowaniem kombinacyj katalizatorów o określonej prężności tlenu, które w określonych warunkach temperatury i stopnia rozcieńczenia acetyleny zawierają się w stosunkowo wąskich granicach, np. przy przeróbce mieszaniny jednej części acetyleny i 5—10 części pary wodnej w temperaturze 400°—500°C pręż-

ności te zawierają się między 10^{-32} a 10^{-25} atm.

6. Sposób według zastrz. od 1—5, znamienny tem, że najprzód pracuje się przy niskich temperaturach, np. 400°C, a w ciągu procesu temperaturę podnosi się stopniowo albo skokami.

Holzverkohlungs-Industrie
Aktien-Gesellschaft.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.