

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1. FEBRUARA 1927.

PATENTNI SPIS BR. 4062.

Holzverkohlungs-Industrie, A. G. Konstanz, Baden.

Postupak za spravljanje acetona.

Prijava od 12. jula 1925.

Važi od 1. novembra 1925.

Industrijsko spravljanje acetona biva danas u glavnom razlaganjem kalcium-acetata ili vrenjem.

Predlagano je već, da se iz sirćetne kiseline i acetilena pomoću katalizatora nagradi aceton.

Sad je nadjeno da se iz etilalkohola, a isto tako i iz oksidacionog proizvoda toga tela, iz acetaldehida dobija aceton reakcijom, koja se razvija glatko, kad se na polozni materijal na višim temperaturama, na pr. na temperaturama između 250—650° dejstvuje vodenom parom, shodno cilju uz pripomoć katalizatora. Pri tome se vodena para može upotrebljavati u višku, eventualno u znatnom višku.

Kao katalizatori dolaze u obzir takva tela, koja su sposobna da upotrebljenu vodu dovedu u reakciju sa etil-alkoholom ili acet aldehydom, pri čemu se pored acetona stvaraju još i vodonik i ugljen dioksid kao sporedni produkti.

Pokazalo se da na reakciju povoljno utiču kiseonična jedinjenja metala, n. pr. gvoždja, mangana, bakra i drugih teških metala, kao na pr. gvoždja oksid, ili oksidisano gvoždje, mangan-hidroksid, bakra hidrat, bakra karbonat i t. d., dalje metali kao na pr. gvoždje. S uspehom mogu se upotrebljavati i tela ili smeše, koje sadrže takve katalizatore kao na pr. minerale, koji sadrže gvoždje. Dejstvo samog katalizatora može se pojačati pomoćnim telima, koja povoljno utiču na tok reakcije, kao na pr. kalcium-karbonat, kalcium-oksidi, magnezijum-oksidi i t. sl. Pomoćna tela mogu

tako isto da dejstvuju katalitički ili mogu biti sama po sebi inertna. Pri upotrebi kombinacija, kao na pr. gvoždje-oksida i kalcium-karbonata ili gvoždja, oksid-gvoždja i kalcium-karbonata pokazalo se kao korisno da komponente po mogućstvu dodju u dodir jedna s drugom, na pr. tako, da su pojedina zrnca kontaktne mase sastavljena iz komponentata ili tako, da jedna služi drugoj kao nocač. Na reakciju može povoljno uticali još i upotreba reakcionih sudova, koji se sastoje iz katalitičnog materijala ili koja sadrže tela, koja dejstvuju katalitički, a u datom slučaju i pomoćna tela. Pri upotrebi gvozdenih cevi postignuti su na pr. bolji rezultati, no pri radu u cevima od keramičkog materijala. Naročito dobri rezultati postignuti su pri upotrebi katalizatora u poroznom obliku, na pr. poroznog gvoždja, koje je površinski oksidisano, na kome su staloženi pomoćni katalizatori, na pr. kreč.

Primeri:

1. Zardjani gvozdjeni opiljci unesu se u rastvor kalcium acetata, rastvor se isparava mešajući, pa se proizvod žari. Kroz kvarcnu cev, koja je bila napunjena ovim katalizatorom i zagrevana na 490° sprovedene su pare acetaldehida i vode u razmeri jednog 10% (po težini) rastvora acetaldehida, pa se zatim pare kondenzuju. Iznos u acetonu bio je 91% teoriskog (sračunato na upotrebljeni acet-aldehyd).

2. Katalizator je spravljen na isti način kao što je opisano u primeru 1. Kroz gvozd-

denu cev koja je napunjena ovim katalizatorom i zagrevana na 500° sprovedena je para etil-alkohola i vode u razmeri jednog 10% (po težini) rastvora etil-alkohola pa se zatim pare kondenzuju. Iznos u acetonu bio je 80,5% teoriskog (sračunato na upotrebljeni etil-alkohol).

U smislu pronalaska mogu se ketonizirati i estri etil-alkohola, na pr. etil-acetat. Dejavuju li na pr. etil-acetat i vodena para u prisustvu katalizatora gore navedene vrste na temperaturama od 500° i više, na pr. 510° jedno na drugo, onda se praktično uzav celokupan etil-acetat može da pretvori u aceton. Pri izvodjenju ovog postupka pokazali su se kao povoljni naročito mešoviti katalizatori, na pr. takvi, koji sadrže s jedne strane kiseonična jedinjenja teških metala, kao na pr. oksidirano gvoždje, s druge strane kiseonična jedinjenja zemno-alkalnih metala, kao na pr. kalcium-karbonat, kalcium-oksidi ili tome sl. Iznenađuje to, da se etri, kao etilacetat, mogu pretvoriti u aceton, jer, kao što je poznato saponifikacija sircetnog estera u parnoj fazi biva samo nepotpuno, jer je ravnoteža pomerená u smislu estera.

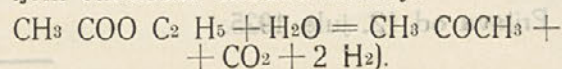
Ketonizira li se etil-acetat pri upotrebi gore navedenih katalizatora na umerenim temperaturama, na pr. takvi oko 475° onda sircetna kiselina, koja se nalazi u estri većim delom a alkohol delimično prelazi u aceton, tako da se kao reakcioni proizvod dobija smeša acetona i alkohola. Dalje se ketoniziranjem estera može upravljati još i tako, da se praktično uzav samo kiselina, koja se u njima nalazi pretvori u aceton, dok se alkohol praktično uzav potpuno nalazi u reakcionom proizvodu. Kod takvog načina rada upotrebljavaju se s uspehom kao katalizatori tela kao kalcium-karbonat, kalcium-oksidi i t. d. koja mogu biti u raspodeli na kakvim telima, koja služe kao nosači, kao na pr. plovučak. Temperature, koje se uzimaju u obzir poglavito su na pr. 450—600°.

Mogućnost parcijalnog ketoniziranja estera ima to preimućstvo, što mesto etil-acetata mogu da služe i drugi estri-sircetne kiseline za spravljanje acetona. Ketonizira li se na pr. metil-acetat, onda se kao reakcioni proizvod dobija smeša acetona i metil-alkohola koja, kao što je poznato prestavlja rastvorno sredstvo od velike vrednosti, te se prema tome može iskoristiti neposredno, ne deleći ga u komponente.

Mogućnost dobijanja acetona iz estera pruža naročito preimućstvo kad je u pitanju preradjivanje razblaženog polaznog materijala. Može se na pr. sirovo drveno sircé, koje sadrži samo 9—10% sircetne kiseline

pored metil-alkohola esterificirati sa etil-alkoholom — pošto se odvoji metil-alkohol — a dobiveni shodno cilju prečišćeni etil-acetat može se preraditi na aceton, pri čemu je korisno raditi pod takvim uslovima da se celokupni estar ketonizira. Može se međutim postupati još i tako, da se kiselina, koja se nalazi u sirovom drvenom sircetu sa prisutnim metil-alkoholom pretvori u metil-acetat, dodajući potrebne količine metil-alkohola, pa se dobijeni metil-acetat zatim ketonizira, radi dobijanja jednog rastvornog sredstva, koje sadrži aceton i metil-alkohol.

3 Katalizator je spravljen na isti način kao što je opisano u primeru 1. Kroz gvozdenu cev, koja je napunjena ovim katalizatorom i zagrevana na 510° propuste se pare istih težinskih delova etil-acetata i vode, koje se zatim kondenzuju. Iznos u acetonu bio je 85% teoriskog (sračunato na upotrebljeni etil-acetat shodno reakciji:



4. Komadje plovučka unese se u rastvor kalcium acetata, rastvor se ispari mešajući, a dobiveni proizvod zagreje se na 500°. Kroz kvarcnu cev napunjenu ovim katalizatorom i zagrejanu na 540° sprovodi se para metil-acetata i vode u razmeri 10%-nog (po težini) rastvora metil-acetata, koji se zatim kondenzuju. Iznos u acetonu bio je 91% teoriskog, sračunato na upotrebljeni metil-acetat. Kondenzat je pored toga sadržao metil-alkohol gotovo u kvantitativnom iznosu.

Pokazalo se dalje još, da je moguće preraditi u aceton jednu smešu tela, koja se mogu ketonizirati, kao na pr. etil-alkohol, acet-aldehid, sircetna kiselina, etil-acetat i to čak i onda, kad su prisutna još i druga strana tela, koja ne učestvuju u ketoniziranju. Na aceton se može preraditi i potpuno denaturisan špiritus za gorivo, na pr. takav, koji sadrži piridin, sam za sebe ili u mešavini sa kakvim drugim telima, koja se mogu ketonizirati.

Mogućnost preradjivanja smeša gore pomenute vrste pruža to preimućstvo, da se mešoviti proizvodi, kako se oni u tehnici često dobijaju, mogu preraditi u aceton ne rastvarajući ih u komponente. Tako se na pr. mogu preraditi neposredno u aceton proizvodi, koji postaju pri spravljanju acet-aldehida iz etil-alkohola i koji sadrži alkohol, acet-aldehid i sircetnu kiselinu jedno pored drugog. Spravljanje acetona iz jednog odredjenog polaznog tela, na pr. iz etil-alkohola može se dalje izvesti tako, da se odustajući od velikih iznosa teorije — propuste velike količine etil-alkohola

kroz aparat, a reakciona smeša, koja se pri tome nagradi i koja pored glavnog proizvoda, acetona, sadži još nepromenjeni etil-alkohol, sirćetnu kiselinu, nešto acet-aldehida i vode, ketonizira u istom aparatu, po odvajanju acetona; to se shodno cilju radi tako, da se smeša prosto vrati u proces ketoniziranja, dok se zajedno sa svežim etil-alkoholom preradjuje na aceton. Na taj način postoji mogućnost, da se postignu vrlo velike produkcije u acetonu, bez znatnih gubitaka, pošto se sporedni produkti vraćaju opet u proces i tada se tako isto pretvore u aceton. Preradom polaznih smeša, koje pored sastojaka koji se mogu ketonizirati sadrže još i tela kao na pr. metil-alkohol ili tela, koja kao na pr. metil-acetat u toku procesa mogu da nagrade metil-alkohol, onda se svesno može težiti rastvornim srestvima od veike vrednosti, kao na pr. smeši acetona i metil-alkohola.

Katalizatori, koji dolaze u obzir za ketoniziranje shodno datom pronalasku mogu se aktivirati dejstvujući na njih kiseonikom ili gasnim smešama, koje sadrže kiseonik, kao na pr. vazduh, koji se u datom slučaju meša sa vodenom parom na višoj temperaturi, na pr. na 500°. Može se na pr. postupati tako, da se, kad nastupi iscrpljenost odn. kad dejstvo katalizatora popusti, prekine proces ketoniziranja i sprovede se na pr. vazduh ili smeša vazduha i vodene pare preko katalizatora, održavajući reakcione temperature na pr. na 500°. Ako se pri tome kiseonik ne apsorbje više ili ne u znatnim količinama, onda se može produžiti sa ketoniziranjem, pri čemu se opet mogu dobijati prvobitni veliki iznosi. Pokazalo se korisno da se aktiviranje katalizatora preuzme u kraćim razmacima, t. j. u momentima, u kojima se još ne pojavljuje znatno popuštanje katalizatora. Na taj se način postižu stalno veliki iznosi u acetonu. Aktivitet katalizatora može se najzad produžiti još i na taj način, što se u kontaktni prostor uvedu ne prekidajući proces ketoniziranja — neznatne količine vazduha sa reakcionom smešom, koja se sastoji na pr. iz etil-alkohola i vodene pare.

Aktivitet katalizatora može se ponova povećati i samo pomoću vodene pare, naročito onda kada kao polazni materijal za spravljanje acetona služi acet-aldehid. U ovom slučaju mora se radi izvodjenja procesa regenerisanja samo s vremena na vreme prekinuti dovodjenje tela, koja treba ketonizirati, na pr. acet-aldehid i propustiti vodenu paru kroz kontaktni prostor održavajući temperature na pr. na 450—600°. U ovom slučaju mogu se periodi regene-

risanja umetnuti pre no što se pojavi znatna iscrpljenost katalizatora.

Prema jednom načinu izvodjenja pronalaska iskorišćuje se vodonik, koji se stvara kao sporedni proizvod, za izvodjenje procesa ketoniziranja, a u datom slučaju za regenerisanje katalizatora. Uvede li se na pr. zajedno sa reakcionom smešom još i nešto vazduha u proces, onda jedan deo nagradjenog vodonika sagori u reakcionom prostoru, i iskorišćuje se za unutrašnje sagorevanje. Vodonik, koji izlazi iz reakcionog prostora može se upotrebiti bez odvajanja ugljene kiseline, koja se tako isto nagradila, ili se može upotrebiti samo spoljašnje zagrevanje reakcionog prostora za vreme ketoniziranja ili regenerisanja katalizatora. Može se primeniti i kombinovano spoljašnje i unutrašnje zagrevanje.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje acetona naznačen time, što etil-alkohol ili acetaldehid ili etil-acetat ili smeše pomenutih tela, shodno cilju u prisustvu katalizatora na pr. kiseoničnih jedinjenja metala, poglavito oksidnih gvoždjevih jedinjenja ili oksidisanog gvoždja ili oksidnih jedinjenja ili drugih teških metala ili tela, koja sadrže ove katalizatore, dejstvuje jedno na drugo na višim temperaturama na pr. na 250—650° sa vodenom parom.

2. Postupak shodno patentnom zahtevu 1, naznačen time, što se katalizatori upotrebljavaju zajedno, shodno cilju u dodiru sa pomoćnim telima, koja povoljno utiču na reakciju, pri čemu ova tela sama po sebi mogu imati katalitičko dejstvo ili mogu biti inertna.

3. Postupak shodno patentnim zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se upotrebljavaju smeše katalizatora, na pr. kombinacije gvoždjenih oksida ili oksidisanog gvoždja sa kalcium-karbonatom, kalcium-oksidiom, magnezium-oksidiom i t. sl.

4. Postupak shodno patentnim zahtevima 1—3 naznačen time, što se katalizatori odn. tela ili smeše, koje ih sadrže, upotrebljavaju u poroznom obliku.

5. Postupak shodno patentnim zahtevima 1—5 naznačen time, što se polazna tela preraduju shodno patentnom zahtevu 1 sama za sebe ili u smeši, upotrebivši i druge supstance koje se mogu ketonizirati na pr. sirćetna kiselina.

6. Postupak shodno patentnim zahtevima 1—5 naznačen time, što se supstance, koje se mogu ketonizirati preraduju shodno zahtevu 1 ili u smešama shodno zahtevu 5, u prisustvu tela, koja se ne mogu ketonizirati naročito metil-

alkohola ili tela, koja su sposobna da za vreme reakcije nagrađuju metil-alkohol.

7. Postupak shodno patentnim zahtevima 1—6 naznačen time, što se mesto etil-acetata ili zajedno s njim preraduju drugi estri-sirćetne kiseline, naročito metil-acetat.

8. Postupak shodno zahtevima 1—7 naznačen time, što se katalizatori aktiviju dejstvujući na njih kiseonikom ili gasnim smešama, koje sadrže kiseonik, na pr. vazduhom u prisustvu ili u osustvu vodene pare na višim temperaturama.

9. Postupak shodno zahtevima 1—8 naznačen time, što se dejstvo kiseonikom ili kiseoničnim gasnim smešama preuzima u kraćim razmacima, shodno cilju pre no

što je aktivitet katalizatora znatno povećao.

10. Postupak shodno zahtevima 1—9 naznačen time, što se regenerisanje katalizatora preuzima samo sa vodenom parom, naročito tada, kad se kao polazni materijal za spravljanje acetona upotrebljava acet-aldehid.

11. Postupak shodno zahtevima 1—10 naznačen time, što se vodonik, koji se stvara za vreme reakcije upotrebljava za zagrevanje kontaktnog prostora.

12. Postupak shodno zahtevima 1—11 naznačen time, što se neznatne količine kiseonika ili gasova, koji sadrže kiseonik uvode u reakcioni prostor za vreme procesa ketoniziranja.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje acetona naznačen time, što etil-alkohol ili acetilaldehyd ili metil-acetat ili smeša pomernih tela shodno cilju u prisustvu katalizatora na pr. kiseonik ili jedinjenja metala, poglavito oksidantnih jedinjenja ili oksidisanog vodonika ili oksidantnih jedinjenja ili drugih oksidantnih tela, koja sadrže ove katalizatore, dejstvuju jedno na drugo, na višim temperaturama na pr. na 250—650° sa vodenom parom, sa ili bez dodatka vazduha, shodno patentnim zahtevima 2—12 naznačen time, što se katalizatori dejstvuju zajedno, shodno cilju u dobiru sa pomoćnim telima, koja dovajaju uticaj na reakciju, pri čemu ova tela same do sebe mogu imati katalitičko dejstvo ili mogu imati inercijalno dejstvo, kao što je to slučaj sa 2. Postupak shodno patentnim zahtevima 1 i 2 naznačen time, što se, u kombinaciji sa katalizatorom, na pr. kombinacijom gvozdjenih oksida ili oksidisanog vodonika sa kalcijum-karbonatom, kalcijum-oksidom, magnezijum-oksidom i sl. 3. Postupak shodno patentnim zahtevima 1—3 naznačen time, što se katalizatori dejstvuju u smesu, koje ih sadrže, upotrebljavajući u početnom obliku. 4. Postupak shodno patentnim zahtevima 1—5 naznačen time, što se polazni materijal preoblikuje shodno patentnim zahtevima 1—6 naznačen time, što se, u smesu, upotrebljavaju i druge supstance koje se mogu ketonizirati na pr. acetna kiselina. 5. Postupak shodno patentnim zahtevima 1—6 naznačen time, što se supstance, koje se mogu ketonizirati, preoblikuju shodno zahtevima 1 ili u smesama shodno zahtevima 2 u prisustvu tela, koja se ne mogu ketonizirati, naročito metil-

Katalizatori, koji dolaze u obzir za ketoniziranje shodno patentnim zahtevima 1—12, mogu se aktivirati dejstvom na njih kiseonikom ili gasnim smešama, koje sadrže kiseonik, kao na pr. vazduhom, koji se u jednom ili drugom smesu sa vodenom parom na višim temperaturama, na pr. na 500°. Može se na pr. upotrebljavati i to, da se, kad na stadijumu dejstva katalizatora, dejstvo katalizatora, poglavito oksidantnih jedinjenja, upotrebljava za zagrevanje kontaktnog prostora, shodno patentnim zahtevima 11 i 12 naznačen time, što se, u kombinaciji sa katalizatorom, na pr. kombinacijom gvozdjenih oksida ili oksidisanog vodonika sa kalcijum-karbonatom, kalcijum-oksidom, magnezijum-oksidom i sl. 3. Postupak shodno patentnim zahtevima 1 i 2 naznačen time, što se, u kombinaciji sa katalizatorom, na pr. kombinacijom gvozdjenih oksida ili oksidisanog vodonika sa kalcijum-karbonatom, kalcijum-oksidom, magnezijum-oksidom i sl. 4. Postupak shodno patentnim zahtevima 1—3 naznačen time, što se katalizatori dejstvuju u smesu, koje ih sadrže, upotrebljavajući u početnom obliku. 5. Postupak shodno patentnim zahtevima 1—5 naznačen time, što se polazni materijal preoblikuje shodno patentnim zahtevima 1—6 naznačen time, što se, u smesu, upotrebljavaju i druge supstance koje se mogu ketonizirati na pr. acetna kiselina. 6. Postupak shodno patentnim zahtevima 1—6 naznačen time, što se supstance, koje se mogu ketonizirati, preoblikuju shodno zahtevima 1 ili u smesama shodno zahtevima 2 u prisustvu tela, koja se ne mogu ketonizirati, naročito metil-