



PATENTNI SPIS BR. 5645.

Holzverkohlungs-Industrie A. G., Konstanz i/B., Nemačka.

Postupak za izradu acetona.

Prijava od 4. oktobra 1927.

Važi od 1. februara 1928.

Traženo pravo prvenstva od 4. novembra 1926. (Nemačka).

Postupak se odnosi na izradu acetona iz acetilena.

Već je predlagano, da se aceton izrađuje prevodjenjem acetilena sa vodenom parom preko gvoždenog oksida odnosno preko gvoždono-oksidnih kontaktana višim temperaturama.

Ranije je predlagano i opisano, da je moguće držeći se izvesnih propisa postići iskorišćenje od 40% acetona, a naime onda, ako se od katalitičnih otrova oslobođeni aceten meša sa 40-strukom zapreminom vodene pare i ovo vodi preko katalizatora, što bogatije gvoždenim oksidom, koji se na pr. dobijaju taloženjem gvoždenog-hidroksida i presovanjem u komadju. Ako se upotrebe relativno manje količine Fe O₃, što imamo ako se gvoždeni oksid nanese na kontaktni nosioc — onda se, kao što je poznato, ne vrši željeno obrazovanje acetona, već šta više postaje u glavnom acetaldehid.

Po ranije objavljenim delima upotrebljuju se kao katalizatori prirodne rude sa gvoždjem, pri čem se dobija oko 25—50% acetona. A ovde se radi sa izvanredno velikim suviškom vodene pare naime 40 volumenskih delova pare na 1 takav deo acetilena.

Gore pomenuti postupci, koji iziskuju potpuno oslobađanje acetilena od katalizatorskih otrova i jedan vrlo veliki suvišak u vodenoj pari, a koji su pri tom davali skromna iskorišćenja nisu mogli ući u praksu.

Podrobne studije prijavioca pokazale su, da se iskorišćenje acetona može pope-

ti do vrednosti, koja je vrlo blizu teoretičkom iskorišćenju, i to upotrebom mešovitih katalizatora. Naime pokazalo se, da se efikasnost samih katalizatora, kao što je poznato jedinjenja gvoždenog oksida, može mnogo povećati i proširiti uz pripomoć pomoćnih katalizatora, na primer, metali a naročito metalna jedinjenja kiseonika. Pri upotrebi gvoždenih oksida mogu se upotrebiti kao pomoćni katalizatori na pr. metalno gvoždje zatim mangan oksid, aluminium oksid, barijum karbonat, cink karbonat, zatim kreč, magnezija i tome slično.

Vrlo je korisno upotrebiti kombinacije pravih katalizatora — na pr. Fe₂O₃ jedinjenja, sa kiseoničnim pomoćnim katalizatorima na pr. mangan oksid, barijum karbonat, i t. d. i iz metala, na pr. metalnog gvoždja. Korisno se na pr. upotrebljuju kombinacije pravih katalizatora i kiseoničnih pomoćnih katalizatora na metalnim nosiocima, na pr. tako, što se po površini oksidisano gvoždje na pr. u obliku zahrdjelih gvoždenih opiljaka posipa tankim slojem pomoćnog katalizatora na pr. mangan oksid, cink-oksidi ili tome slično.

Takvi katalizatori odlikuju se izvanrednom stabilnošću i trajnošću.

Komparativni opiti su na pr. pokazali, da su se dosadani najbolji katalizatori umarali posle trodnevne upotrebe, dok su katalizatori, po pronalasku bili efikasniji čak i posle 30-dnevnih opita, šta više ostali su nepromenjeni.

Primeri:

1. Po površini zahrdjale gvozdene strugotine zagrevaju se u gvozdenoj cevi do na oko 300°. Smeša iz acetilena i vodene pare u molnom odnosu 1:10 provodi se kroz reakcionu cev. Hladjenjem pare dobija se vodnikavi rastvor acetona sa iskorišćenjem od 83% od teoriskog u odnosu na upotrebljeni acetilen. Iskorišćenje s obzirom na acetilen, koji je ušao u reakciju, iznosi dakle 94% od teoriskog.

2. Gvozdeni opiljci se prevlače sa gvozdenim oksidom i mangan oksidom i sipaju u reakcionu cev. Smeša iz jednog zapreminskog dela acetilena i 10 zapreminskih delova vodene pare provodi se na 415° kroz reakcionu cev. Odlazeće se pare kondenzuju. Dobija se acetona 95% od teoriskog iskorišćenja u odnosu na upotrebljeni acetilen. Katalizator je posle 30 dana bio još potpuno efikasan.

3. Gvozdene strugotine prevlače se gvozdenim oksidom i barijum-karbonatom i sipaju u reakcionu cev. Smeša iz jednog zapreminskog dela acetilena i 10 zapreminskih delova vodene pare provodi se kroz cev zagrejanu do 410°. Pare se kondenzuju. Dobija se acetona 90% od teoriskog iskorišćenja u odnosu na upotrebljeni acetilen.

Dalji opiti prijavioca pokazali su, da obrazovanje acetona u mnogome zavisi od kiseoničkih pritisaka, koji vladaju za vreme reakcije. Utvrđeno je, da se dobra acetinska iskorišćenja dobijaju onda, ako kiseonični parcijalni pritisak u reakcionoj smeši pri određenim radnim uslovima leži u izvesnim srazmerno istim granicama, na primer pri obradi smeše iz jednog dela acetilena i 5—10 delova vodene pare, na temperaturama od 400°, dakle između 10—30 do 10—32 atm. a na radnoj temperaturi od 500° između 10—27 i 10—25 atm.

Na osnovu ovog saznanja preporučuje se, da se katalizatori sastave tako, da pod izvesnim datim opitnim uslovima imaju jedan kiseonični pritisak, koji leži u datim granicama. Pokazalo se, da katalizatori sa takvim pritiscima kiseonika imaju izvanredno dugi život. Nužni kiseonički pritisak može se lako izvesti iz stepena disocijacije vodene pare, koji je uslovljen temperaturom i stepenom razblaženosti acetilena.

Zatim se pokazalo kao korisno da se na jedan zapreminski deo acetilena upotrebe više nego 4 zaprem. dela vodene pare, ako se na pr. upotrebe 5—10 zaprem. delova vodene pare na 1 zaprem. deo acetilena i primene katalizatori, koji su po-

dešeni na gore pomenute povoljne kiseonične pritiske, a naročito takve, koji pored pravih katalizatora, kao Fe_2O_3 jedinjenja sadrže još metalne ili kiseonične pomoćne katalizatore ili pomoć. katalizatore obe vrste, onda će se postići potpuno odlični rezultati. Bitno prekoračenje od 15 delova vodene pare na 1 deo acetilena nije potrebno a u ostalom je neekonomično.

Radne temperature leže uopšte između 250 i 750° C, a glavne radne temperature između 350 i 600°, naročito između 450—550°.

Ako se u granicama praktično uzimanih količina i temperaturskih granica ispituju poznate vrste katalizatora na svoju efikasnost, onda će se videti, da na pr. dosadnji katalizator Fe_2O_3 ima vrlo visoki kiseonični pritisak, dok je pritisak Fe_2O_3 vrlo mali. Naprotiv mogu se katalizatori, na pr. Fe_2O_3 , podesnim primesama na pr. naročito pomoćnim katalizatorima podesiti na željeni povoljan kiseonični pritisak.

Prirodna metalna oksidna jedinjenja ili proizvodi, koji sadrže takva jedinjenja uopšte su nepodesna; ali ona predstavljaju upotrebljiv početni materijal za izradu katalizatora u smislu ovog pronalaska.

Pri praktičnom izvođenju pronalaska pokazalo se više puta kao praktično, da se počne prvo sa srazmerno niskim temperaturama i ove potom postupno povećavaju. Ovom merom može se kiseonični pritisak stalno držati u granicama, povoljnim za reakciju.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu acetona dejstvom acetilena i vodene pare, na višim temperaturama u prisustvu katalizatora, naznačen time, što se sami katalizatori na pr. oksidna jedinjenja gvoždja upotrebljuju u vezi sa pomoćnim katalizatorima (koji povećavaju i produžuju dejstvo prvih) na pr. metala naročito samog gvoždja ili metalnih oksidnih jedinjenja na pr. mangan oksida, aluminium oksida, barijum karbonata, cink-karbonata i t. d. a prvenstveno u prisustvu obe vrste pomoćnih katalizatora.

2. Postupak po zahtevu 1., naznačen time što se katalizatorske smeše, koje sadrže prave katalizatore upotrebljuju na metalnim nosiocima, prvenstveno gvoždju.

3. Postupak po zahtevu 1. i 2. naznačen time što se kao katalizator upotrebljuju zahrdjale gvozdene strugotine, eventualno uz uporabu oksidnih pomoćnih katalizatora.

4. Postupak po zahtevu 1.—3. naznačen

time, što se na jedan zapreminski deo acetilena upotrebljuju više od 4 zapreminska dela vodene pare, na pr. 5—10 zapreminskih delova vodene pare a ne više od 15 delova vodene pare.

5. Postupak po zahtevu 1.—4. naznačen time, što se upotrebljava kombinacija katalizatora sa određenim kiseoničnim pritiscima, koji pri datim uslovima temperature i stepena razblaživanja acetilena,

leže u određenim, srazmerno uskim granicama, na pr. pri preradi smeše iz 1 dela acetilena i 5—10 dela vodene pare na temperaturi od 400—500° te su granice između 10—32 i 10—25 atm.

6. Postupak po zahtevu 1.—5. naznačen time, što se prvo radi na niskim temperaturama, na pr. od 400° i u toku procesa temperatura postepeno ili lagano povećava.

PATENTNI SPIS BR. 5646.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt na Majni.

Postupak za dobijanje arseno-benz-imidazolona.

Prijava od 29. oktobra 1927.

Važi od 1. februara 1928.

Traženo pravo prvenstva od 2. decembra 1926. (Nemačka).

Poznato je izrada N-supstituiranih benzimidazon-arsinskih kiselina. Sad je poznadjeno, da iz ovih arsinikih kiselina na običan način redukcijom dobivena arseno-jedinjenja po svom dejstvu znatno nadmašuju do tada poznata arseno-jedinjenja, kada se daju per os. Osim toga ovi novi preparati u spravljanju sa poznatim arseno-benzolom, sa 3,3', diamino-4,4', dioksi arsenobenzol — imaju znatno veću trajnost, što pored lekovitog dejstva predstavlja za praksu dragocenu osobinu.

Primer:

360 g. benz-metil-imidazon-arsinske kiseline, po poznatom postupku dobivene, rastvaraju se u 3,94 l. vode i 170 cm³ natrijske cedji (40° B6). Rastvor se sipa u

2.000 kg. hidrosulfita u 9 l. vode i zagreva uz mešanje, oko 2 časa do 65—70°. Vrš se filtriranje od izlučenog kao limun. žutog arseno-jedinjenja, pere se sa vodom i preparat suši u vakuumu.

Na sličan se način redukcijom 385 g. benz-propil-imidazon-arsinske kiseline ili 382 g. benz-alil-imidazon-arsinske kiseline — pod potpuno istim uslovima — dobijaju arseno-benz-propil-imidazon, odnosno arseno-benz-alil-imidazon.

Patentni zahtev:

Postupak za dobijanje N-arseno-benzimidazolona, čiji je N zamenjen, naznačen time, što se odgovarajući benzimidazon-arsinske kiseline tretiraju redukujućim sredstvima.

