

12 lutego 1932 r.

2

CO7c 31/12

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15239.

Kl. 12 o 5.

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

Sposób wytwarzania alkoholu butylowego.

Zgłoszono 14 maja 1930 r.

Udzielono 7 grudnia 1931 r.

Pierwszeństwo: 28 maja 1929 r. dla zastrz. 1; 17 lutego 1930 r. dla zastrz. 2 i 3 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania alkoholu butylowego ze spirytusu etylowego.

Wiadomo, że Guerbet przez ogrzewanie roztworu 28,5% alkoholany baru w alkoholu etylowym w zamkniętej rurce do 230° — 240°C w przeciągu 72 godzin otrzymał małą ilość alkoholu butylowego (mniej jak 1%).

W angielskim opisie patentowym Nr 282448 opisany jest przebieg zamiany alkoholu etylowego na alkohol butylowy przez krążenie alkoholu etylowego pod zwykłym ciśnieniem i w temperaturze 400° — 500°C poprzez katalizator, składający się ze związków metali, jak np. tlenki metalu, wodorotlenki i alkoholany. Kataliza-

torem może być, np., tlenek baru, tlenek magnezu, tlenek wapnia lub tlenek manganu, lub też ich mieszaniny.

Zgodnie z przykładem, podanym w powyższym opisie, otrzymano od 20 do 30%, w procentach wagowych alkoholu, wytworów przemiany, zawierających głównie wyższe alkohole, jak alkohol butylowy, i kwasy lub ich estry, między innymi octan etylowy, acetal, szczególnie acetal dwuetylowy, oprócz aldehydu i innych wytworów, jak aceton. Nie wspomniano jednak o wydajności alkoholu butylowego. Natomiast wzmiankowano, że jeżeli reakcję prowadzić pod zwiększonym ciśnieniem, to jest rzeczą bezwzględnie ważną, aby temperatura nie była niższa od 400°C.

Okazało się, że wydajność alkoholu butylowego znacznie się zwiększa, jeżeli wspomnianą powyżej reakcję przeprowadza się pod dużym ciśnieniem i przy temperaturze, nie przekraczającej 400°C , najlepiej zaś przy temperaturze, niewiele przekraczającej 325°C . Przekonano się bowiem praktycznie, że jeżeli temperatura zostanie podniesiona powyżej 325°C , to wydajność alkoholu butylowego staje się mniejsza.

Okazało się również, że rodzaj katalizatora posiada znaczny wpływ na reakcję. Dobre wyniki otrzymuje się przy zastosowaniu tlenku magnezu, najlepiej tak zwanej magnezji palonej, lub tlenku berylu. Tlenek cynku, tlenek wapnia i tlenek miedzi, zastosowane osobno, są znacznie mniej czynne, lecz mogą być z powodzeniem użyte jako masy katalityczne w powyższej reakcji różne połączenia tych i innych tlenków metali. Tak np. bardzo czynne katalizatory składają się z 60 części wagowych tlenku berylu i 40 części tlenku miedzi, lub z mieszaniny tlenku magnezu i tlenku miedzi, albo też tlenku magnezu i tlenku niklu. Aktywność tych mieszanin zależy od zawartości każdego ze składników. Masa katalityczna, zawierająca tlenek magnezu i tlenek miedzi, winna najkorzystniej zawierać więcej tlenku magnezu, niż tlenku miedzi. Doskonałe wyniki daje zastosowanie mieszaniny, zawierającej około 20% lub 40% tlenku miedzi. Na żądanie zastosować można inne ciała, przy zastosowaniu katalizatorów w myśl wynalazku.

Zauważono, że, jeżeli przeprowadza się reakcję w obecności tlenku miedzi lub tlenku niklu, to tlenki te zostają całkowicie lub w większej części zredukowane na metale. Powyżej opisane mieszaniny, które początkowo składają się z mieszanin tlenku magnezu lub tlenku berylu z tlenkiem miedzi lub tlenkiem niklu, są jeszcze bardzo czynne po dłuższym okresie używania ich. Dlatego wynalazek obejmuje również użycie

mieszanin tlenku magnezu lub tlenku berylu z miedzią lub niklem.

Należy podkreślić, że według wynalazku niniejszego całkowita reakcja przeprowadzana jest w fazie gazowej. Zastosowana temperatura winna być wyższa od temperatury krytycznej alkoholu etylowego; wtedy nawet przy stosowaniu bardzo wysokiego ciśnienia podczas reakcji nie jest możliwa obecność najmniejszej ilości alkoholu etylowego w stanie płynnym.

Następujące przykłady przedstawiają próby praktycznego zastosowania wynalazku.

I. 400 g bezwodnego alkoholu etylowego i 50 g suchego tlenku magnezu ogrzewano w ciągu 48 godzin w autoklawie przy ciągłym mieszaniu w temperaturze około 275°C i pod ciśnieniem około 100 atmosfer.

Po skończonej reakcji masa reakcyjna zawierała 107 g cieczy, wrzącej w temperaturze ponad 80°C , i po sprawdzeniu okazało się, że otrzymano ilość alkoholu butylowego, odpowiadającą 34% przerabianego alkoholu. Oprócz alkoholu butylowego otrzymano inne alkohole wysoko wartościowe.

II. 320 g 96%-owego alkoholu etylowego ogrzewano w autoklawie w obecności 50 g handlowego tlenku berylu w temperaturze od 240°C do 280°C pod ciśnieniem od 60 do 120 atm. Po ośmiu godzinach płyn reakcyjny zawierał około 6%, a po 16 godzinach 9% zwykłego alkoholu butylowego.

III. 320 g 96%-owego alkoholu etylowego ogrzewano w autoklawie wraz z 50 g katalizatora, składającego się z 60% tlenku magnezu i 40% tlenku miedzi, sporządzonego w następujący sposób: do handlowego tlenku magnezu (wyrabianego przez wypalenie węglanu magnezu) dodano odpowiednią ilość roztworu azotanu miedzi, poczem masa została wyparowana do sucha i następnie wypalona i sproszkowana.

Po dwugodzinnym ogrzewaniu w autoklawie w temperaturze około 270°C i pod

ciśnieniem 130 — 140 atm produkt reakcyjny zawierał zwykły alkohol butylowy w ilości, odpowiadającej 30% użytego alkoholu etylowego, a oprócz tego 14% alkoholu etylowego zamieniło się w jeszcze wyższe alkohole.

IV. 320 g 96%-owego alkoholu etylowego poddano takiemu samemu przebiegowi, jak opisano w przykładzie III, lecz tym razem w obecności katalizatora, składającego się z 60% tlenku berylu i 40% tlenku miedzi, sporządzonego przez stopienie mieszaniny azotanów berylu i miedzi w żądanym stosunku i następnie wypalenie stopu. Po sześciogodzinnem ogrzewaniu produkty reakcyj zawierały więcej, niż 7% alkoholu butylowego.

V. Mieszaninę 90% tlenku magnezu i 10% tlenku niklu sporządzono przez strącenie roztworu chlorku magnezowego i siarczynu niklu w odpowiednim stosunku za pomocą wodorotlenku potasu, wyparowanie do sucha i następnie nagrzewanie masy w temperaturze 300°C do 400°C.

320 g 96%-owego alkoholu etylowego ogrzewano w autoklawie w temperaturze około 270°C pod ciśnieniem od 88 atm do 100 atm w obecności 50 g katalizatora, sporządzonego w opisany sposób. Po 16 godzinach około 10% produktów reakcyjnych składało się ze zwykłego alkoholu butylowego.

Bardzo duże znaczenie posiada ta okoliczność, że aktywność opisanych katalizatorów nie zmniejsza się w miarę ich używania. Jest rzeczą jasną, że można prowadzić przebieg według wynalazku stale przez przeprowadzanie pary alkoholu etylowego pod ciśnieniem przez opisane katalizatory czynne, przez oddzielenie alkoholu butylowego i alkoholów wyższych od cieczy reakcyjnej zapomocą destylacji frakcyjnej lub w jakikolwiek inny dogodny sposób, i przez powtórne użycie niezmiennego alkoholu etylowego dla dalszej zamiany w alkohol butylowy.

Jeżeli temperatura reakcji zostaje podniesiona do 325°C pod ciśnieniem, np., 200 — 300 atm, to wydajność alkoholu butylowego znacznie się zwiększa.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania alkoholu butylowego z alkoholu etylowego przez ogrzewanie par alkoholu etylowego w obecności katalizatora, znamieny tem, że ogrzewanie prowadzi się w temperaturach nie przekraczających 325°C pod wysokim ciśnieniem, np. 60 do 300 atm.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako katalizator stosowana jest masa, zawierająca tlenek magnezu lub tlenek berylu z domieszką tlenku miedzi, tlenku niklu lub niklu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako katalizatory stosowana jest masa, zawierająca tlenek magnezu i tlenek miedzi, a przytem więcej tlenku magnezu niż tlenku miedzi, najkorzystniej około 20% lub 40% tlenku miedzi.

Naamlooze Vennootschap
de Bataafsche Petroleum
Maatschappij.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.