

URZĄD PATENTOWY



007c 27100

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27446.

Kl. 12 o, 5/02.

Les Usines de Melle Société Anonyme
(Melle, Deux-Sèvres, Francja)
i Henri Martin Emmanuel Guinot
(Niort, Deux-Sèvres, Francja).

Sposób wytwarzania alkoholi i ketonów z olefin.

Zgłoszono 23 marca 1937 r.

Udzielono 21 października 1938 r.

Pierwszeństwo: 28 marca 1936 r. (Francja).

Wytwarzanie alkoholi z olefin przez u-
wodnianie w obecności katalizatorów lub
pewnych odczynników chemicznych jest już
rzeczą znaną. Przy przeprowadzaniu pro-
cesu tego za pomocą samej katalizy musi
się stosować wysokie temperatury i ciśnie-
nia; mimo to szybkość reakcji jest mała na
jednostkę objętości komory reakcyjnej. Z
tego też powodu sposoby oparte na tym
postępowaniu nie osiągnęły dotąd większe-
go przemysłowego rozwoju.

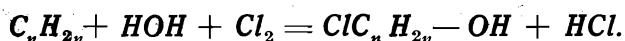
W razie stosowania metod wymagają-
cych energicznie działających środków
chemicznych, jak kwasu siarkowego, spo-

soby te nastroczają wiele trudności z po-
wodu konieczności odzyskiwania użytego
odczynnika, a bez tego zabiegu nie jest
możliwa opłacająca się praca.

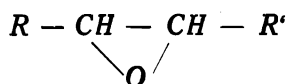
Za pomocą pierwszych jak i drugich
metod można tylko otrzymywać alkohole
drugo- lub trzeciorzędowe, pochodne prze-
rabianych olefin. W przeciwieństwie do te-
go sposób, który jest przedmiotem wynalazku niniejszego, umożliwia wytwarzanie
z tych samych olefin nie tylko alkoholi
drugorzędowych, ale także ketonów i alko-
holi pierwszorzędowych. Ketony zaś są
przemysłowo często bardziej korzystne, a-

niżeli same alkohole; tak jest na przykład w przypadku zwykłego acetonu, którego zużycie jest o wiele większe, aniżeli odpowiadającego mu alkoholu, to jest izopropanolu. Tak samo do niektórych celów, np. do wyrobu rozpuszczalników, używanych przy fabrykacji lakierów i pokostów, alkohole pierwszorzędowe są stale o wiele bardziej poszukiwane, aniżeli alkohole drugo- i trzeciorzędowe. Korzyść techniczna niniejszego wynalazku jest więc oczywista.

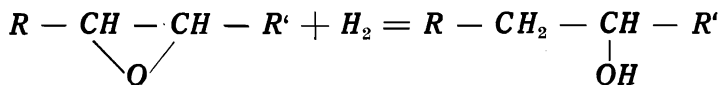
Wynalazek polega na tym, że najpierw pochłania się olefiny w roztworze kwasu



Następnie zobojętnia się kwas chlorowodorowy równoważną ilością sody żrącej, po czym oddziela się chlorohydrynę w sposób znany. W wyniku działania sody żrącej na tę chlorohydrynę powstaje tlenek alkylenu odpowiadający wzorowi:



W ten sposób zużyto jeden mol chloru i dwa mole sody żrącej, a otrzymano dwa mole chlorku sodowego. Tak odzyskany chlorek sodowy poddaje się na nowo elek-



lub produktów izomerycznych.

Jak wynika z powyższego do przemiany olefin według wynalazku potrzebny jest jedynie pewien zapas soli kuchennej, jako surowca, następnie stały wydatek na prąd do przeprowadzania elektrolizy. Wytwarza się przejściowo chlor i sodę żrącą, ale, jak to wykazano wyżej, oba te produkty niebawem znów się łączą, tworząc z powrotem sól kuchenną. Wodór powstaje dodatkowo kosztem wody przy elektrolizie soli kuchennej.

Proces uwodorniania tlenków alkyle-

podchlorawego, aby je przeprowadzić w chlorohydryny (chloroalkohole). Z tych chlorohydryn odszczępia się chlorowódór i przeprowadza je w tlenki alkylenu, które się redukuje w obecności katalizatorów wodorem otrzymując mieszaninę ketonów i alkoholi. Pomiedzy tymi alkoholami znajduje się pewien procent alkoholi pierwszorzędowych.

Według wynalazku pierwszą przemianę olefin wykonywa się z użyciem wody chlorowej w sposób znany.

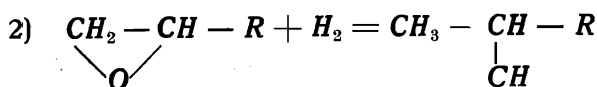
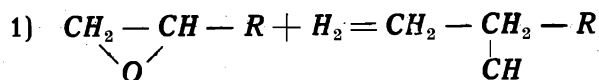
Reakcja ta przebiega następująco:

trolizie i uzyskuje z niego ilości chloru i sody żrącej potrzebne do przemiany nowych ilości olefiny na tlenek alkylenu. Przebieg ten ciągle się powtarza i ostatecznie wystarczy dostarczanie prądu elektrycznego, służącego do elektrolizy, aby uzyskać pożądane ilości tlenku alkylenu, ponieważ chlorek sodowy odzyskuje się z powrotem bez ograniczenia. Co więcej, elektroliza ta równocześnie z sodą żrącą i chlorem daje także tę ilość wodoru, która jest potrzebna do całkowitego uwodornienia otrzymanego tlenku alkylenu aż do alkoholu według reakcji:

nów najlepiej jest prowadzić w fazie gazowej z użyciem zredukowanych metali, jak niklu, miedzi i kobaltu, każdego z osobna lub w mieszaninie, bez dodatku lub z dodatkiem nośników lub aktywatorów.

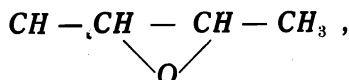
Jest rzeczą ciekawą, że to uwodornianie przebiega w osobliwy sposób, tak iż powstaje normalny alkohol, który tworzy bardzo poważną część produktu, podczas gdy należało by się raczej spodziewać powstawania alkoholu drugorzędowego.

Zachodzą tutaj następujące dwie reakcje:



Reakcja (1) jest nieraz w przewadze.

Ciekawy jest także spostrzeżony fakt, że otrzymuje się alkohole pierwszorzędowe w małych ilościach nawet przy uwodornianiu tlenków alkylenów o postaci:



co jest zgoła nieoczekiwane.

Następujące przykłady służą do wyjaśnienia wynalazku.

Przykład I. Mieszaninę butenu- 1 i butenu- 2 traktuje się wodą chlorową w aparaturze, np. opisanej w patencie francuskim nr 381 852. Sprawność tej aparatury jest tego rodzaju, że pochłanianie butenów przebiega bardzo prędko nawet wtedy, gdy są one rozcieńczone gazami obojętnymi, co np. zachodzi w przypadku stosowania butenów pochodzących z krakowania, które są zmieszane z dużą ilością procentową butanów.

Otrzymuje się ostatecznie chlorohydryny butylenów, odpowiadające butylenowi - 1 i butylenowi - 2, które się przerabia. Gdy ich stężenie w roztworze wodnym przekroczy $\frac{1}{3}$ mola w litrze, chlorohydryny te oddzielają się samorzutnie. Zresztą oddzielenie ich jest bardzo łatwe przy użyciu rozpuszczalnika, jak np. benzenu, i za pomocą zespołu przyrządów do wyługowywania pracujących w przeciwnym kierunku, przy czym należy uprzednio zobojętnić kwaśny roztwór ługiem sodowym. Przez odparowanie warstwy rozpuszczalnika, który tu również spełnia zadanie porywania wody, otrzymuje się mieszaninę bezwodnych chlorohydryn, wrzącą w temperaturze 132 — 146°C. Solankę, pozbawioną chlorohydryn i odpływającą z zespołu

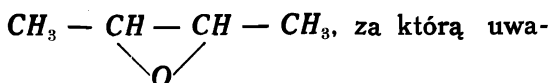
przyrządów do wyługowywania, stęża się w celu otrzymania roztworu, nadającego się do ponownej elektrolizy.

Tak oddzielone chlorohydryny ogrzewa się i dodaje do nich porcjami ługu sodowego. Tlenki alkylenowe oddestylowują się, podczas gdy chlorohydryny, wykazujące wyższą temperaturę wrzenia, odpływają w sposób ciągły do naczynia reakcyjnego, do czego stosuje się jakiegokolwiek urządzenie do rektyfikacji par.

W wyniku tak przeprowadzonego procesu otrzymuje się tlenki butylenu z wydajnością, wynoszącą 95%, wrzące mniej więcej w temperaturze 54 — 63°C.

W naczyniu zaś reakcyjnym pozostaje wywar solanki z dużą ilością kryształów soli kuchennej, który kieruje się z powrotem do elektrolizy. Wodór, wytworzony przy tej elektrolizie, służy następnie do uwodorniania tlenków butylenu, przy czym wytwarza się metylo - etylo - keton i butanole. Operacja ta stanowi jeden z najpoważniejszych wyników przemysłowych wynalazku niniejszego.

Uwodornianie to można przeprowadzać w fazie gazowej przy użyciu niklu jako katalizatora; zachodzi ono już w temperaturze 70°C, a w temperaturze 90°C przebiega natychmiastowo. W temperaturze tej otrzymuje się metylo - etylo - keton oraz butanol drugorzędowy i butanol normalny i to nawet wówczas, gdy tlenek butylenu posiada postać symetryczną



za się produkt, wrzący w temperaturze 56 — 57°C.

Tworzą się przy tym tylko bardzo małe ilości produktów cięższych, składających się ze spolimeryzowanych produktów przerabianych tlenków.

Poniżej podana tabela przedstawia po-

równawczo wyniki uwodornienia niklem w temperaturze 90°C symetrycznego tlenku butylenu, wrzącego w temperaturze 55 — 57°C, oraz niesymetrycznego tlenku butylenu, wrzącego w temperaturze 59 — 61°C.

	Tlenek nie prze- robiony	Metyle- tylo- keton	Alkohol butylowy drugorzędowy	Butanol normalny	Produkty ciężkie
Tlenek butylenu o tempera- turze wrzenia 55—57° C	8,5%	21 %	62,5%	6,5%	1,5%
Tlenek butylenu o tempera- turze wrzenia 59—61° C	8 %	20%	47%	23,2%	1,8%

Z powyższego wynika, że z symetrycznego tlenku butylenu powstaje dziesięciokrotnie mniej alkoholu pierwszorzędowego, aniżeli drugorzędowego. Z niesymetrycznego tlenku butylenu powstaje ilość alkoholu normalnego tylko dwa razy mniejsza niż ilość alkoholu drugorzędowego (butanolu).

Przykład II. Propylen, pochodzący np. z gazów otrzymywanych z procesu krakowego, a więc zmieszany z gazami obojętnymi, propanem lub podobnymi gazami, przerabia się na chlorohydryny. Z otrzymanego roztworu wodnego wyciąga się te chlorohydryny za pomocą rozpuszczalnika, jak np. chlorku etylenu.

Uzyskuje się w ten sposób ciecz, wrzącą w temperaturze 125 — 135°C, którą przerabia się na tlenek propylenu za pomocą sody żrącej. Temperatura wrzenia tego tlenku wynosi 35°C pod ciśnieniem 760 mm.

Z tlenku propylenu, poddawanego uwodornianiu w fazie gazowej nad niklem ogrzonym do 70°C, otrzymuje się mieszaninę produktów bogatą w normalny alkohol propylowy i zawierającą poza tym nieco acetonu i alkoholu izopropylowego.

Jeśli w danym piecu katalitycznym zwiększy się szybkość dopływu tlenku propylenu, to zwiększy się w produktach zawartość acetonu.

I w tym przypadku procent tworzących się produktów ciężkich jest nieznaczny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania alkoholi i ketonów z olefin, znamienny tym, że najpierw przeprowadza się olefiny w chlorohydryny, które następnie przeprowadza się w odpowiednie tlenki alkylenu, po czym tlenki te uwodornia się, najlepiej w fazie gazowej, w obecności katalizatorów, wskutek czego pomiędzy otrzymanymi alkoholami otrzymuje się również alkohole pierwszorzędowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że odzyskuje się sól kuchenną, powstającą w dwu pierwszych okresach przeróbki, i że poddaje się ją elektrolizie w celu otrzymania z powrotem chloru i sody żrącej, które to produkty wprowadza się z powrotem do obiegu w celu dalszej przeróbki oraz w celu uzyskania wodoru, który stosuje się do katalitycznego uwodorniania tlenków alkylenu.

Les Usines de Melle
Société Anonyme.
Henri Martin Emmanuel
Guinot.

Zastępca: Inż. W. Suchowiak,
rzecznik patentowy.