

URZĄD PATENTOWY



CD7c 11/12

8131

Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33381

Kl. 12 o, 19 01

Les Usines de Melle
(Melle, Deux-Sevres, Francja)

Sposób wytwarzania dwuolefin drogą katalitycznego odłączania wody od glikoli, alkoholi etylenowych lub ich mieszanin

Zgłoszono 5 stycznia 1939 r.

Udzielono 23 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 21 marca 1938 r. (Francja)

Wszystkie znane dotychczas sposoby wytwarzania dwuolefin z odpowiednich glikoli drogą odwadniania, w szczególności wytwarzania butadienu z 1, 3- butylenoglikolu opierają się na przepuszczaniu glikolu w odpowiedniej temperaturze przez piec, zaopatrzony w katalizator stały.

Jako katalizatory polecano materiały najróżniejsze, np. fosforany wapnia, alun potasowy lub glinę, ale wszystkie te katalizatory mają tę wadę, że posiadają krótki okres działania, a w szczególności, że się szybko zanieczyszczają i dają dwuolefiny o coraz mniejszej czystości.

Wykryto obecnie, że można uniknąć tych niedogodności używając jako katalizatorów substancji lotnych, które dodaje się w ma-

łych ilościach do glikolu, idącego do przerw.

Według wynalazku stosuje się najlepiej takie związki organiczne lub nieorganiczne, których cząsteczka zawiera fosfor, w szczególności estry fosforowe i tlenochlorek fosforu.

Spośród estrów fosforowych fosforan trójetylowy nadaje się szczególnie dobrze do wykonywania sposobu według wynalazku, ale i estry fosforowe innych alkoholi, nasyconych lub nienasyconych, oraz estry innych kwasów fosforowych są objęte wynalazkiem.

Poza wymienionymi wyżej substancjami można także zastosować z korzyścią do tego celu trójchlorek i pięciochlorek fosforu, cho-

ciaż osiąga się wówczas nieco mniejszą wydajność.

Potrzebne ilości katalizatora są zmienne, zależnie od jego natury oraz warunków pracy. Na ogół, w celu otrzymania pożądanego wyniku, wystarczy dodatek katalizatora mniejszy niż 2% w stosunku do ilości glikolu przerabianego.

Przykład I. Przez pusty piec z kwarcu lub stali specjalnej, ustawiony pionowo i ogrzewany na swej powierzchni oraz zaopatrzony w swej górnej części w kule porcelanowe, ułatwiające parowanie, przepuszcza się w temperaturze 300—350° C 1, 3-butylenoglikol z dodatkiem 0,5% fosforanu trójetylowego. W ten sposób 90% przerabianego glikolu zamienia się na butadien, którego czystość wynosi od razu 90%.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, używając jednak jako katalizatora tlenochloru fosforu w ilości 0,2% przy całkowitym wypełnieniu pieca materiałem obojętnym, jak pumeksem lub węglem drzewnym, umożliwiającym lepsze rozprowadzenie ciepła. Wydajność butadienu wynosi 85%, czystość 90%.

Wykryto również, że gdy reakcja jest już zapoczątkowana, to wystarczy dla jej podtrzymania bardzo mała ilość katalizatora, przynajmniej na pewien okres czasu, zależny od rodzaju obranego katalizatora i warunków pracy.

A więc zamiast ciągle zasilać piec glikolem zawierającym 0,5% fosforanu trójetylowego, jak w przykładzie I, można najpierw zapoczątkować reakcję za pomocą 1,5% katalizatora w ciągu kilku minut, a później podtrzymywać ją, dodając tylko 0,1% fosforanu trójetylowego. Gdy po pewnym czasie reakcja traci na aktywności, wtedy wystarczy na pewien czas zwiększyć ilość dodawanego katalizatora, aby przywrócić reakcji pierwotną aktywność.

Według wynalazku można także używać innego katalizatora do zapoczątkowania reakcji, a innego do podtrzymywania jej, np.

tlenochloru fosforu, gdy katalizatorem zapoczątkującym reakcję był fosforan trójetylowy.

W dwu opisanych przykładach podczas odwadniania tworzy się obok butadienu mała ilość alkoholi etylenowych (krotonowego, winylowego i allylowego), które po rektyfikacji zwraca się do pieca, aby je w dalszym ciągu razem z doprowadzanym glikolem przerobić na butadien. Wykryto bowiem, że katalizatory, których zastosowanie jest przedmiotem wynalazku, umożliwiającą z największą łatwością przemianę alkoholi etylenowych na dwuolefiny, w szczególności alkoholu krotonowego, którego odwadnianie przy pomocy dotychczas używanych katalizatorów stałych przedstawiało w praktyce pewne trudności.

Przykład III. Do tego samego pieca, jak w obu przykładach poprzednich, doprowadza się alkohol krotonowy, wytwarzany np. przez ostrożne uwodornianie aldehydu krotonowego, wraz z dodatkiem 0,5% trójchloru fosforu. Wydajność otrzymanego butadienu wynosi po jednym przepuszczeniu 50%, czystość wynosi od razu 85%. Po rektyfikacji nie przetworzony alkohol krotonowy zwraca się z powrotem do pieca.

Sposób według wynalazku, nadaje się również do przeróbki alkoholi etylenowych lub glikoli o więcej niż czterech atomach węgla w cząsteczce. A więc przez odwadnianie z metylobutylenoglikolu za pomocą lotnych katalizatorów według wynalazku otrzymuje się z dobrą wydajnością izopren.

Chociaż przy użyciu katalizatorów lotnych można przeprowadzać zabieg odłączania wody pod ciśnieniem atmosferycznym, to jednak według wynalazku można również w pewnych przypadkach zastosować z korzyścią inne ciśnienie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania dwuolefin drogą katalitycznego odłączania wody od gli-

koli, alkoholi etylenowych lub ich mieszanin, znamienny tym, że stosuje się katalizatory lotne, które dodaje się bezpośrednio do przerabianego surowca.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako katalizatory lotne stosuje się związki organiczne lub nieorganiczne, których cząsteczka zawiera fosfor, w szczególności estry fosforowe, tlenochlorek fosforu i trójchlorek fosforu.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że alkohole etylenowe, wytworzone ubocznie w przypadku stosowania glikoli jako surowca, oddziela się

i wprowadza z powrotem do obiegu razem z doprowadzanym glikolem, w celu dalszej przemiany ich na odpowiednie dwuolefiny.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3, znamienny tym, że reakcję zapoczątkowuje się stosując stosunkowo duży dodatek katalizatora (np. 1 do 2%), a następnie podtrzymuje się ją za pomocą 10 — 20 razy mniejszego dodatku katalizatora.

Les Usines de Melle

Zastępca: inż. W. Suchowiak

rzecznik patentowy