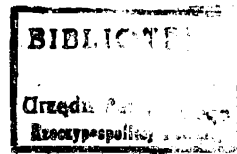


Warszawa, dnia 4 maja 1951 r.



CO7C 11/16



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34134

Kl. 12 o, 19/01

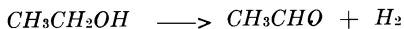
Stanisław Kielbasiński

(Łódź, Polska)

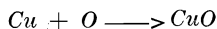
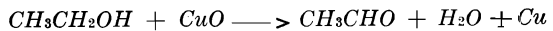
Sposób wytwarzania butadienu ze spirytusu

Udzielono z mocą od dnia 9 lutego 1948 r.

Do wytwarzania butadienu—(1,3) I. I. Ostrowski i S. Kielbasiński (Żurnal Ros. Fiz. Chem. T-wa 46, str. 123 oraz 47, str. 1509) stosują mieszkankę alkoholu etylowego i aldehydu octowego w stosunku molowym 1 — 2 moli alkoholu na 1 mol aldehydu. Wobec tego, że aldehyd octowy można wytwarzać z alkoholu etylowego oraz, że do reakcji potrzebna jest mieszkanka aldehydu z alkoholem, a nie sam wyodrębniony aldehyd, wytworzenie takiej mieszkanki nie przedstawia zbyt wielkiej trudności, gdyż aldehyd otrzymuje się albo przez odwodornienie alkoholu w obecności miedzi, według równania:



albo przez utlenienie tlenem powietrza za pośrednictwem miedzi i tlenku miedzi, według równań:



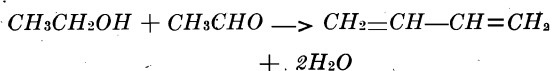
W jednym i w drugim przypadku przemiana alkoholu w aldehyd nie przebiega do końca i produktem reakcji jest mieszkanka alkoholu z aldehydem, przy czym, aby połowa alkoholu przebiegała w aldehyd, należy reakcję prowadzić

w temperaturze bliskiej 500°C i przy obfitym dopływie powietrza, jeśli zaś chodzi o przewagę molową alkoholu w mieszkance, to stosuje się niższą temperaturę oraz słabszy dopływ tlenu. Gdyby produktem reakcji była tylko mieszkanka alkoholowo - aldehydowa, nie by nie stało na przeszkodzie użyć ją do reakcji, opisanej przez wskazanych na wstępie autorów. W rzeczywistości zaś w jednym przypadku przy wytwarzaniu pożądanego mieszkanki powstają ubocznie znaczne ilości wodoru, a w drugim pozostają po reakcji bardzo duże ilości azotu i tlenu. Te domieszki gazowe uniemożliwiają bezpośrednie zastosowanie produktów aldehydowania do wytwarzania butadienu, mogą one bowiem w sposób szkodliwy oddziaływać na przebieg kondensacji alkoholowo-aldehydowej, prowadzącej do butadienu, oraz, wskutek wielkiego rozcieńczenia produktów gazowych, wśród których będzie już butadien, uniemożliwią jego skroplenie albo spowodują znaczne jego straty.

Obecnie stwierdzono, że rozwiązanie tych trudności można osiągnąć przez silne schłodzenie produktów aldehydowania i połączenie procesów aldehydowania alkoholu i kondensacji w jeden sy-

stem aparaturowy, w którym ze spirytusu, jako materiału wyjściowego, otrzymywać można butadien, jako produkt końcowy.

Na rysunku przedstawiona jest aparatura do wykonywania sposobu według wynalazku. Główne części aparatury stanowią 2 rury-reaktory A_1 i A_2 umieszczone i ogrzewane w piecach elektrycznych. Spirytus wkrapłany z lejka L_1 do ogrzewanej na łaźni wodnej kolby B_1 odparowuje i w postaci pary samego alkoholu, albo z domieszką powietrza przechodzi do rury A_1 , zawierającej jako katalizator siatkę miedzianą. Tu następuje odwodornienie alkoholu w temperaturze 400 — 500°C. Wodór powstający jako produkt uboczny, lub pozostała część powietrza, unosząca z sobą pary niezmienionego alkoholu i wytworzonego aldehydu, wprowadza się do gazomierza G_1 , który utrzymuje całą tę pierwszą część aparatury pod ciśnieniem atmosferycznym; większość alkoholu i aldehydu jednak zostaje skroplona i ścieka do lejka rozdzielczego L_2 , którego kran oddziela pierwszą część aparatury od drugiej. Skroplenie mieszanek odbywa się w danym przypadku przez schłodzenie w węzownicy C , otoczonej lodem, ale może być przeprowadzone również przez okresowe sprężanie przepływającej mieszaniny gazów. Skroplona mieszanina alkoholowo - aldehydowa zostaje wprowadzona przez kran regulujący jej przepływ do drugiej części aparatury, w której panuje ciśnienie niższe niż w części pierwszej, regulowane poziomem odpływającej wody z gazomierza G_2 . W tej części aparatury zachodzi w znany sposób reakcja kondensacji, w wyniku której powstaje butadien



Mieszanek kieruje się najpierw do rury reakcyjnej A_2 zawierającej katalizator, którym jest tlenek glinu, w wyniku czego przy temperaturze około 350°C otrzymuje się butadien i szereg produktów ubocznych, między innymi znaczne ilości etylenu, kierowanego do gazomierza G_2 , oraz niezmienionego aldehydu, który zostaje zatrzymany w płuczkach E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 . Butadien zatrzymuje się w postaci skroplonej w ampułkach D_1 i D_2 w temperaturze —80°C, albo nawet

w temperaturze pokojowej w rozpuszczalnikach organicznych.

Przykład I. 100 g alkoholu przepuszcza się w postaci pary przez rurę reakcyjną, zawierającą zwiniętą siatkę miedzianą, ogrzewaną do temperatury 500°C. Szybkość przepływu par alkoholu winna być utrzymana tak, by temperatura produktów reakcji w górnej części rury utrzymywała się na poziomie 450°C. Skroplona mieszanina alkoholowo - aldehydowa zawiera 0,9—1 mola alkoholu na 1 mol aldehydu. Wydajność wynosi 80 — 85 g. Mieszanek przerabia się dalej w znany sposób na butadien, którego otrzymuje się około 20 g.

Przykład II. 100 g alkoholu, podobnie jak w przykładzie I, przepuszcza się nad siatką miedzianą z tą różnicą, że szybkość przepływu par jest tu zwiększona, powodując niższą temperaturę końcową, a mianowicie 400—425°C. Wydajność mieszanek o składzie 1,5 mola alkoholu na 1 mol aldehydu, dochodzi tu do 85 g.

Przykład III. Na 100 g wkraplanego spirytusu, który od razu odparowuje, wprowadza się 80 — 100 l powietrza, utrzymując temperaturę końcową około 450°C. Z powodu domieszki dużej ilości powietrza chłodzenie musi tu być intensywniejsze, niż w przykładzie I i II. Otrzymuje się mieszanek o składzie około 1 mol alkoholu na 1 mol aldehydu. Wydajność wynosi 80 g.

Przykład IV. Na 100 g spirytusu wprowadza się około 50 l powietrza, utrzymując końcową temperaturę uchodzących produktów reakcji około 440 — 450°C. Otrzymuje się mieszanek o zawartości około 1,5 mola alkoholu na 1 mol aldehydu z wydajnością około 85 g.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania butadienu ze spirytusu przez częściowe utlenianie spirytusu na mieszanek alkoholowo - aldehydową i dalsze przetwarzanie jej na butadien, znamienny tym, że mieszanek alkoholowo - aldehydową wyodrębnia się w postaci cieczy przez schłodzenie lub sprężenie produktów reakcji częściowego utlenienia, przez co zostają usunięte domieszki gazo-we, szkodliwe dla dalszego przebiegu reakcji.

Stanisław Kiełbasiński

