

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29449.

Kl. 12 o, 19/01.

CO7C, M102

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania związków szeregu etylenowego ze związków szeregu acetylenowego.

Zgłoszono 26 lutego 1938 r.

Udzielono 9 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 24 marca 1937 r. (Niemcy).

Wiadomo, że pochodne acetylenowe można przeprowadzać w pochodne etylenowe przez traktowanie ich wodną zawiesiną pyłu cynkowego, zawierającą roztwór siarczanu miedzi. Cynk, aktywowany osadzającą się miedzią, ulega przy tym przemianie z wodą z jednoczesnym wytworzeniem wodoru. Sposób ten jest niedogodny z tego względu, że uwodornianie związków szeregu acetylenowego wymaga stosowania cynku w ilości wielokrotnie przekraczającej ilość obliczoną, ponieważ z jednej strony przemiana przebiega nie całkowicie, z drugiej zaś strony znaczna część cynku przechodzi podczas aktywowania do roztworu w postaci siarczanu cynku, przez co zostaje zużyta bez żadnej ko-

rzyści. W celu należytego wyzyskania cynku należy zastąpić około $\frac{1}{3}$ jego ilości miedzią.

Stwierdzono, że związki szeregu acetylenowego można w znacznie prostszy i korzystniejszy sposób przeprowadzać w związki szeregu etylenowego traktując je w roztworze zasadowym cynkiem metalicznym, najlepiej w stanie bardzo rozdrobnionym. Można przy tym dodawać w charakterze aktywatorów takich metali, które tworzą z cynkiem ogniwa galwaniczne.

W procesie uwodorniania według sposobu niniejszego powstaje stosunkowo niewiele wolnego wodoru, wskutek czego wyzyskanie cynku jest bardzo dobre. Prócz tego uwodornianie związku acetylenowego

przebiega tylko w kierunku wytwarzania związku etylenowego bez jednoczesnego powstawania znaczniejszych ilości odpowiednich związków nasyconych. W przypadku uwodorniania związków acetylenowych, które zawierają oprócz wiązań potrójnych również i podwójne wiązania olefinowe, uwodornianie zachodzi tylko w miejscu wiązania potrójnego.

Jako odpowiednie metale aktywujące, które wytwarzają z cynkiem ogniwa galwaniczne, można wymienić tytułem przykładu np. miedź, mangan, żelazo, kobalt i nikiel. W celu zaktywowania cynku należy dodawać przeważnie bardzo małe ilości metali działających aktywująco. Za pomocą próby wstępnej można bez trudności stwierdzić, jakie zestawienie jest najodpowiedniejsze do przeprowadzania danego procesu uwodorniania.

Uwodornianie można przeprowadzać w ten sposób, że cynk podczas procesu przechodzi całkowicie do roztworu w postaci cynkanu. W tym przypadku najbardziej odpowiednia jest regeneracja cynku za pomocą elektrolizy roztworu cynkanu, ponieważ otrzymuje się przy tym cynk w postaci tak znacznego rozdrobnienia, że nadaje się on od razu do dalszego użytku.

Do otrzymywania wodnych roztworów zasadowych można stosować takie tlenki i wodorotlenki metali, które się rozpuszczają w wodzie z odczynem zasadowym. Do tego celu nadają się zwłaszcza ługi żrące—wodorotlenek sodu i potasu, ponieważ za pomocą tych roztworów można uzyskiwać duże stężenie. Przemianę tę można również przeprowadzać za pomocą roztworów wodorotlenków wapniowców. W razie potrzeby do wodnych roztworów można również dodawać rozpuszczalników organicznych, posiadających dużą zdolność rozpuszczania związków acetylenowych i nie ulegających atakowaniu w warunkach przemiany, mianowicie takich jak np. al-

kohole alifatyczne. Uwodornianie można przeprowadzać również w obecności substancji obojętnych, np. obojętnych gazów. Często korzystniej jest przeprowadzać proces uwodorniania w obecności substancji rozpraszających lub zwilżających w celu zapewnienia możliwie dokładnego zetknięcia się ze sobą wszystkich składników reakcji.

Na ogół dostatecznie jest przeprowadzać proces uwodorniania pod ciśnieniem zwykłym oraz w temperaturze zwykłej lub umiarkowanie podwyższonej, jednakże proces uwodorniania można również przeprowadzać pod innymi dowolnymi ciśnieniami oraz w temperaturach, zawartych w szerokich granicach.

Proces uwodorniania według wynalazku niniejszego można przeprowadzać w sposób ciągły lub okresowo albo też w obiegu kołowym. Na przykład w sposobie ciągłym postępuje się tak, że do górnej części wieży reakcyjnej, zaopatrzonej w różne mieszadła szybko obracające się, umieszczone jedno nad drugim, wprowadza się pył cynkowy i ług sodowy, a z dolnej części wieży usuwa się roztwór cynkanu w sposób ciągły, podczas gdy gazowe związki acetylenowe doprowadza się od dna wieży, a powstałe produkty uwodorniania usuwa się przez jej część górną.

Sposób niniejszy daje się zastosować do wszystkich związków o potrójnych wiązaniach węglowych, np. do acetylenu, fenyloacetyleny, winylo- i dwuwinyloacetyleny, metylobutynolu, kwasu propiolowego, kwasu fenylopropiolowego i do wielu innych pochodnych acetylenowych.

Przykład I. Przez energicznie mieszaną zawiesinę 500 g pyłu cynkowego w roztworze 300 g ługu sodowego w 3 l wody przeprowadza się w zwykłej temperaturze gazowy winyloacetylen z taką szybkością, że przeróbka na godzinę wynosi około 20 litrów winyloacetyleny. Podczas reakcji wprowadza się małymi dawkami ponadto

15 g drobno sproszkowanego żelaza. Gazy, ułatwiające się z roztworu reakcyjnego, zostają skroplone przez chłodzenie. Przemianę należy uważać za skończoną, gdy w gazie ostatecznym pojawiają się większe ilości nie przemienionego winyloacetyleny. W ten sposób otrzymuje się przeważnie butadien, który zawiera bardzo nieznaczne ilości butylenu, niewiele wodoru i w ogóle nie zawiera butanu.

Przykład II. Przez energicznie mieszaną zawiesinę 500 g pyłu cynkowego, otrzymywanego przez elektrolizę zasadowych roztworów wodorotlenku cynku, 5 g sproszkowanego żelaza i 2 g produktu kondensacji, otrzymywanego z 1 mola alkoholu oleylowego i 20 moli tlenku etylenu, w roztworze 600 g wodorotlenku sodu w 3 litrach wody przeprowadza się w ciągu godziny 10 — 20 litrów acetyleny. Od czasu do czasu dodaje się ponadto niewielkie ilości sproszkowanego żelaza. Uchodzące gazy oprócz utworzonego etylenu zawierają acetylen i niewielkie ilości wodoru, natomiast wcale nie zawierają etanu.

Nie przemieniony acetylen można ponownie wprowadzać do obiegu.

Przykład III. 2,5 litrów winyloacetyleny wstrząsa się w ciągu 20 godzin w temperaturze około 20°C z zawiesiną 50 g otrzymywanego przez elektrolizę pyłu cynkowego (85%-owego) i 1 g butylonaftalenosulfonianu sodu w 200 cm³ 20%-owego ługu sodowego. Gaz ostateczny składa się przeważnie z butadienu, zawierającego niewielką domieszkę winyloacetyleny i wodoru oraz niewielkie ilości butylenu.

Wstrząsając w ciągu dłuższego czasu w butli 3 litry winyloacetyleny z mieszaniną 50 g otrzymywanego jak wyżej pyłu cynkowego (85%-owego), 3 g sproszkowanego żelaza, 37 g wodorotlenku wapnia, 1 g butylonaftalenosulfonianu sodu i 200 cm³ wody można winyloacetyleny również prawie całkowicie uwodornić do butadienu. Gaz ostateczny zawiera zaledwie nie-

wielkie ilości butylenu obok zmiennych ilości wodoru.

Przykład IV. 2 litry winyloacetyleny wstrząsa się w ciągu dłuższego czasu w temperaturze 20°C w butli z zawiesiną, wytworzoną z 50 g pyłu cynkowego (85%-owego), otrzymywanego jak wyżej elektrolitycznie, 2 g sproszkowanej miedzi i 1 g butylonaftalenosulfonianu sodu w 200 cm³ 20%-owego ługu sodowego. Winyloacetyleny ulega przy tym prawie całkowicie uwodornieniu do butadienu. Gaz ostateczny zawiera tylko niewielkie ilości wodoru i nieznaczne ilości butylenu.

Podobny wynik uzyskuje się wstrząsając 2,5 litrów winyloacetyleny z zawiesiną 50 g pyłu cynkowego (85%-owego) i 2 g sproszkowanego manganu w 200 cm³ 10%-owego ługu potasowego, albo też w tych samych warunkach poddając przemianę 2 litry winyloacetyleny z zawiesiną 50 g pyłu cynkowego (85%-owego) i 2 g sproszkowanego kobaltu w 200 cm³ 5%-owego ługu sodowego.

Przykład V. 50 g fenyloacetyleny wstrząsa się w ciągu dłuższego czasu bez dostępu powietrza z zawiesiną 100 g pyłu cynkowego, 10 g sproszkowanego żelaza, 1 g butylonaftalenosulfonianu sodu w 200 cm³ 20%-owego ługu sodowego. Otrzymuje się przeważnie styrol o punkcie wrzenia 33°C pod ciśnieniem 9 mm, który można wydzielić znanymi sposobami. Niewielkie ilości nie przereagowanego fenyloacetyleny można oddzielić za pomocą amoniakalnego roztworu srebra.

Przykład VI. 2 litry winyloacetyleny wstrząsa się w ciągu dłuższego czasu z mieszaniną 50 g 70%-owego pyłu cynkowego otrzymywanego jak wyżej, 3 g sproszkowanego żelaza, 1 g butylonaftalenosulfonianu sodu, 81 g tlenku magnezu i 400 cm³ wody. Otrzymywany przy tym gaz zawiera przeważnie butadien, bardzo małą ilość winyloacetyleny, ślady butylenu oraz wodor.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania związków szeregu etylenowego ze związków szeregu acetylenowego, znamienny tym, że związki szeregu acetylenowego traktuje się w roztworze zasadowym cynkiem metalicznym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tym, że stosuje się w charakterze aktywatorów metale, które tworzą z cynkiem ogniwa galwaniczne.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.