

15 marca 1930 r.

COTC 11/16



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 11446.

Kl. 12 o 19.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania dwuwinyłu i jego homologów.

Zgłoszono 6 czerwca 1928 r.

Udzielono 18 grudnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 7 czerwca 1927 r. dla zastrz. 2; 9 grudnia 1927 r. dla zastrz. 1 (Niemcy).

Dwuwinyl (1.3-butadien, erytren) otrzymywano dotychczas przy przepuszczaniu par rozmaitych ciał organicznych przez ogrzane do wysokiej temperatury rury. Thiele np. otrzymał węglowodór, przepuszczając pary olejów fuzlowych przez rozżarzoną do czerwoności rurę (Annalen 308, 377), Ipatjew otrzymał dwuwinyl przy ogrzewaniu par alkoholu z proszkiem glinowym, rozżarzoną do czerwoności (J. pr. 67, 421).

Otrzymywany temi metodami węglowodór nie jest czysty, lecz zmieszany z innymi produktami rozkładu. Czysty dwuwinyl był dotychczas mało dostępny.

Ponadto znany jest sposób otrzymywania erytrenu i jego pochodnych, według którego z 1.3-glikoli można otrzymać ery-

tren zapomocą ogrzewania z substancjami odciągającymi wodę. Wydajność dwuwinyłu, otrzymana według sposobu powyższego, jest nadzwyczaj mała i wynosi w większości przypadków tylko około 10%, przy użyciu zaś kwasu fosforowego — 60% wartości teoretycznej.

Wykryto obecnie, że dwuwinyl i jego pochodne można otrzymać z dobrą wydajnością (80% i więcej), skoro 1.3-butylenglikol (1.3-butandiol) lub jego homologi przepuścić w postaci pary przez kwaśne lub działające kwaśno sole, które działają jako katalizatory. Dla przebiegu samej reakcji bardzo często jest celowem, gdy do glikolu w postaci pary dodać innych obojętnych gazów lub par; zmieszanie go z parą wodną wywiera najlepsze działanie.

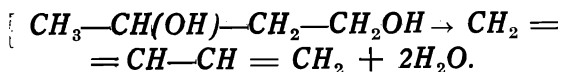
Jako katalizatory nadają się sole, które jako takie lub w obecności pary wodnej w temperaturze reakcji posiadają kwasowość potrzebną do odszczepienia wody z 1.3-glikoli; zwłaszcza nadają się ałuny (potasowy, amonjakalny lub ałuny mieszane) lub fosforany kwaśne, jako to KH_2PO_4 , $Na_2H_2P_2O_7$, $Ca(H_2PO_4)_2$ lub mieszaniny tych ostatnich, np. $NaCa(H_2PO_4)_3$. Odpowiedniami są sole, których optimum działania ujawnia się już w temperaturze umiarkowanej wysokiej (200—300°), gdyż w wyższych temperaturach oprócz węglowodorów butadienowych występują produkty rozszczepienia (olefiny, CO , CH_4 , H_2).

W celu osiągnięcia wysokiej wydajności erytrenu, rzeczne sole należy ostrożnie odwodnić w temperaturze niezbyt wysokiej, najlepiej w temperaturze około 200°.

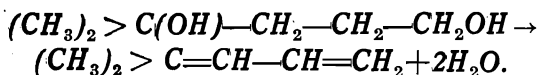
Katalizatory można stosować jako takie, lub osadzać je na nośnikach, np. pumeksie.

1.3-glikole można odparowywać w samym aparacie kontaktowym lub też w wyparce włączonej przed aparatem.

Z 1.3-butylenoglikolu otrzymuje się według sposobu niniejszego dwuwinył w stanie bardzo czystym i wydajnością znakomitą, w myśl równania:



Według sposobu niniejszego dają się również otrzymywać homologi dwuwinyłu. I tak np. z 2-metylo-pentandiolu otrzymuje się z dobrą wydajnością α - α -dwumetylobutadien według równania:



Przykład I. W drodze wprowadzania 1.3-butylenoglikolu po uprzednim dodaniu doń 20% wody do wyparki, nagrzanej

do 250—270°, wytwarza się jednostajny strumień pary butyleno-glikolo-wodnej, wprowadzanej następnie do napełnionej ałunem potasowym, odwodnionym w temperaturze do 150—180°, i nagrzanej do 240—250° rury, przyczem zachodzi rozkład pary tej na dwuwinył i wodę. Woda wraz z drobną ilością produktów pośrednich (allilokarbinol oraz inne alkohole nienasycone, tudzież ich etery) wydziela się w chłodnicy wodnej, węglowodór zaś skrapla się za pomocą ochładzania do temperatur niższych lub w drodze sprężania i wprowadza do naczyń wysokoprężnych. Oleiste produkty pośrednie można przeobrażać dalej w butadien za pomocą powtórnego przepuszczania ich przez ciało kontaktowe.

Przestrzeń kontaktowa o objętości 10 litrów, napełniona 7 kg odwodnionego ałunu, wytwarza na godzinę z pół litra 80%-ego butyleno-glikolu 190—195 g dwuwinyłu, co odpowiada 80% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Zapomocą wprowadzania 1.3-butylenoglikolu, po uprzednim dodaniu doń 20% wody, wprowadza się do wyparki nagrzanej do 250—270° i wytwarza w ten sposób jednostajny prąd pary butyleno-glikolo-wodnej. Strumień pary tej przepuszcza się przez ciało kontaktowe, zawierające 50%-owy fosforan potasu, osadzony na pumeksie. Temperatura reakcji wynosi 400—410°. Produkty przetwarzania przepuszcza się przez chłodnicę wodną, przyczem woda wydziela się, węglowodór zaś skrapla zapomocą silnego chłodzenia lub sprężania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania dwuwinyłu i jego homologów, znamieny tem, że 1.3-butylenoglikol lub jego homologi w stanie pary, najkorzystniej zmieszane z rozcieńczającymi gazami lub parami, przepuszcza się

w temperaturze podwyższonej przez kwaśne lub działające kwaśno sole.

2. Postać wykonania sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że 1.3-butylenoglikol lub jego homologi w stanie pary, najkorzystniej zmieszane z rozcieńczającymi gazami lub parami, przepuszcza się w tem-

peraturze podwyższonej przez odwodniony ałun.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.