

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (5)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1 decembra 1932.

PATENTNI SPIS BR. 9299

**Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,
Frankfurt a. M., Nemačka.**

Viši alkoholi iz etilalkohola.

Prijava od 24 jula 1931.

Važi od 1 januara 1932.

Traženo pravo prvenstva od 26 jula 1930 (Engleska).

Poznato je da se pri provođenju para alkohola preko različitih kontaktnih materija na višim temperaturama, dobijaju kondenzacioni proizvodi kao što su estri, na pr. sirćetni etar, ketoni kao na pr. aceton i viši alkoholi kao butilalkohol. Što se tiče neželjenih sporednih proizvoda, naročito o razlaganju etilalkohola na gasovite materije kao što su ugljen-monoksid, vodonik, metan itd. nedostaju bliži podatci. Međutim pokazalo se je pri proveravanju ovakvih poznatih propisa, da je ono znatno naročito na često navedenim višim temperaturama i da se dalje po ovim propisima ne mogu da dobiu jedinstveni proizvodi.

Mi smo našli, da se ova reakcija znatno može da poboljša u višestrukom pogledu i to kako u odnosu na prinos, koji treba postići odnosno na suzbijanje neželjenih sporednih reakcija, tako i u odnosu na jedinstvenost proizvoda. Ovaj se napredak postizava u glavnom u preduzimanju dveju mera. Jedna se sastoji u tome, što se alkohol sa vodonikom zajedno provodi preko kontaktne substance. Interesantno je da se time prinos u kondenzacionim proizvodima čak što više i povećava i ako je trebalo očekivati, da se vodonik građenje aldehida da smanji, a time i mogućnost za kondenzaciju. Da je dejstvo vodonika stvarno jedino hemisko, izilazi iz tog, što smanjivanjem dodatka u vodoniku na količine znatno manje od molekularnog odnosa smanjuje se znatno i njegovo dejstvo, dalje pak time, što sravnjenja radi, upotreba azota u mesto vodonika, predstavlja jednu meru

potpuno bez ikakvog dejstva. Upotreba vodonika ima na koncu i to preimućstvo što je prinos u acetaldehidu i višim aldehdima kao na pr. u butiraldehidu relativno mali, odnosno u odnosu na ponovo dobiveni alkohol ispada tako mali, da se zajedno sa ovim može da ponovo vrati natrag u proces, a da ne utiče štetno na reakciju.

Druga se mera sastoji u upotrebi jednog kontakta, koji se u glavnom sastoji iz magnezijuma, koji je aktiviran sa relativno malim količinama metala i metalnih oksida, katalitičkim dejstvom. Upotreba vodonika pruža zato stalnu mogućnost pri spravljanju kontakta da se za ovakve dodatke upotrebe oksidi metala ili hidroksidi, koji su dobiveni na proizvoljan način. Kao podesni dodaci dolazi u pitanje jedan veliki broj jedinjenja na pr. oksid olova, torium-oksidi, oksidi srebra, urana, kadmijuma, kalaja, hroma, mangana, cinka, gvožđa, nikla, kobalta i bakra. Kao dodatci mogu se korisno upotrebiti i po dva ili više ovih metala. Naročito su dragoceni dodatci u kojima je glavna količina bakar kao na pr. oksid srebra plus oksid bakra, oksid mangana plus oksid bakra, oksid hroma plus oksid bakra, oksid gvožđa plus oksid bakra. Sa velikom prednošću može da se upotrebi i sam oksid bakra kao dodatak i daje vrlo dobre prinose na temperaturama od 260—300°. Dodatci, kao što su malo pre spomenuti oksid hroma i oksid mangana zajedno sa bakrom snižavaju reakcionu temperaturu na 220—240°.

Naročito iznenaduje što svi ovi dodatci

dejavuju već i u relativno malim količinama, na pr. nekoliko procenata, od kontaktne substance i pri tome dejstvuju bez sumnje kao aktivatori magnezijuma, jer i magnezijum sam pokazuje na 250° jednomislečno građenje butanola i viših alkohola bez primetnih količina drugih ili neželjenih sporednih proizvoda i ako samo sa izmenama od nekoliko procenata provedenog alkohola.

Ograničenje na male količine ovakvih dodataka i zbog tog je bitno za izvođenje reakcije, jer dodatci u većim količinama povećavaju prinose u sporednim proizvodima iz viših alkohola. Na pr. jedan katalizator, koji sadrži nikla i magnezium oksida u molekulskom odnosu prevodi od preko njega prevedenog etil-alkohola 9% u butanol, 17% u metan i ugljen-monoksid, dok jedan katalizator sa odnosom od 99 MgO prema 1 NiO prevodi od preko njega provedenog etanola 20% u butanol i 10% u gasovite proizvode. Jedan kontakt, koji sadrži magnezium- i bakra oksida u molekulskom odnosu pretvara 4% od preko njega provedenog alkohola u butanol. Pri jednom molekulskom odnosu MgO prema CuC od 99 prema 1 prevode se 21% u butanol; prinos u gasovitim sporednim proizvodima ovde je znatno manji od 1%. Dok kontakti, koji sadrže malo metalnih oksida, daju pored aldehida, u ograničenim količinama normalni butil-alkohol i osim toga heksil-alkohol, dobija se sa kontaktima, koji sadrže u molekulskim odnosima pomešane metalne okside, pretežno acetaldehid pored mnogo manjih količina butil-alkohola i minimalna količina heksil-alkohola. Istovremeno naginju ovako sastavljeni kontakti građenju estara, kao etil-acetat.

Mi smo dalje našli, da na trajanje kontakta povoljno utiče dodatak materija, koje nemaju direktnog katalitičkog dejstva. Na pr. daje jedan kontakt iz magnezium oksida i 1.5% oksida bakra za prvih šest časova prinos od oko 20% pored nekoliko procenata viših alkohola, sračunato na upotrebljeni etil-alkohol; pri dužem trajanju oglada opada ovaj prinos na 8 1/2% butanola i 5 1/2% ulja. Spravi li se međutim katalizator tako, da se 9% magnezium oksida već unapred zamene sa aluminium-oksikom u obliku jednog kupovnog hidrata aluminium-oksida prvobitni prinos od ukupno 23% butanola i viših alkohola ostaje nepromenjen u toku mnogo dana. Jedina razlika prema kontaktu bez ovog dodatka za stabilizovanje je to, što deo u višim alkoholima prema butanolu ispada nešto veći.

Primer 1. Preko jednog katalizatora sa-

stojećeg se iz 89 delova magnezium-oksida, 9 delova aluminium-oksida i 2.15 delova bakra-oksida, spravljenim dobrim mešanjem kupovnih oksida na 260° prevodi se jedna smeša etil-alkohola i vodonika u molekulskom odnosu 1:1.5. Dobijaju se 44 mol % nepromenjenog alkohola, dok je 12 mol % prevedeno u aldehyd, 8 mol% ulja (heksil-alkohol itd.) i 15 mol % u butanol (prosečne vrednosti jednog oglada od 160 časova).

Primer 2. Upotrebi li se u mesto katalizatora sa dodatkom za stabiliziranje jedan katalizator, koji ima samo dve komponente, na pr. katalizator iz 98 delova magnezium-oksida i 1.5 delova bakra-oksida, onda je prinos u toku prvih 6 časova 20% butanola i 3.3% ulja. Ali ovaj prinos vrlo brzo opada i u jednom ogledu od 48 časova dobiveno je prosečno samo 8.6% butanola i 5.6% ulja, dok aktivitet katalizatora, kao što je onaj iz primera 1 ne popušta ni kod oglada od dužeg trajanja. Istovremeno povoljno utiču takve materije, kao što je aluminium-oksik na mehaničko dejstvo katalizatora. Katalizator može na pr. tako da se spravlja, da se magnezium meša sa oksikom bakra, doda se aluminium-oksik hidrat i toliko vode, da se dobije jedna plastična pasta i ova pasta pošto se dobro zamesi suši se na pločama. Pri lomljenju dobiveno komade na pr. veličine zrna graška znatno je čvrsto, koje i pri dugoj upotrebi ostaje.

Aluminium-oksik može da se zameni sa dodacima, čije je dejstvo očividno slično na pr. sa gelom kalajne kiseline. I silikagel može da se upotrebi pri čemu uopšte nije potrebno upotrebiti jedan još testast oksihidrat. Vrlo se dobri rezultati postizavaju sa jednim trgovačkim zrnastim silikagelom, koji se umereno sitno samleven dodaje u količini od 8—10% pri mešanju kontakta. I materije sasvim druge vrste mogu imati jedno slično dejstvo. Na pr. može da se doda jedan u pepelu siromašni sitno samleveni (drveni) ćumur u količini od 12% i da se time postignu slično dobri rezultati što se tiče trajanja i čvrstoće kontakta. Pošto je potrebno upotrebljene kontakte kao sve kontakte, koji se upotrebljavaju za slične organske reakcije izložiti uticaju oksidujućih gasova i vodene pare na temperaturama od na pr. 300—500°, nastaje supstanca, koja sadrži ugljenika iz naposljetku pomenutog kontakta potpuno. U prkos tome ostaje pomenuto povoljno dejstvo na ishod reakcije na trajanje i na vrstoće. Svakako služe sve pomenute materije da stabiliziraju za reakciju povoljno razvijanje površine, koje postoji u početku na

duže vreme u prkos prolaznoj upotrebi temperature do 500° na pr. čišćenju kontakta.

Celishodno je sveže mešane kontakte isto tako podvrgnuti jednom kratkom uticaju vlažnih gasova koji sadrže kiseonika, jer onda odmah deluju sa punim dejstvom.

Niže se navode još neki dalji primeri:

Primer 3: Preko jednog kontakta, koji se sastoji iz 89 delova magnezium oksida, 9 delova aluminium oksida, 1,5 delova bakra oksida i 0,7 delova oksida srebra provodi se analogo 1 primeru na 260° jedna smeša etil-alkohola i vodonika. I ovde se dobijaju natrag 40% nepromenjenog alkohola dalje 15% prelaze u acetaldehid, 8% u ulja i 16% u butil-alkohol.

Primer 4: Kada se u katalizatoru iz 3. primera zameni oksid srebra sa hrom-oksdom, dobijaju se na 220° pored 48% nepromenjenog alkohola 16% acet-aldehida, 11% kao ulja i 11% kao butanol. Prema tome je količina dobivenog heksil-alkohola isto toliko kao i količina butil-alkohola.

Kao što primeri pokazuju acet-aldehid postaje uvek u ograničenim količinama. Sem toga viši aldehidi kao butir-aldehid i eventualno kroton-aldehid dobijaju se samo u sasvim malim procentima. Svi se aldehidi celishodno odvajaju destilacijom ili drugim podesnim merama od butanola i ostalih viših alkohola i vraćaju ponovo reakciji. Pošto, zahvaljujući prisustvu vodonika i upotrebi samo malih količina metala i metalnih oksida za aktivatore u kontaktu, postajanje aldehida je jako ograničeno, stupa ovaj aldehid pri ponovnom vraćanju pomešan sa alkoholom u odnosu na pr. od 1 prema 6 do 10 ponovo u reakciju i na ovaj se način uvek ponovo iskorišćava, a da ne nastanu veći gubici razlaganjem na kontaktu u metan i ugljen monoksid. Izvodjenje reakcija pod uslovima, koji mi dajemo, pruža mogućnost u ostalom da se smeša etil-alkohola i acet-aldehida u molekulskom odnosu provede sa zadovoljavajućim prinosom u više alkohole. Ali se prinos pogoršava u takvoj meri, u kakvoj acet-aldehid preovladjuje u polaznoj smeši. Zbog tog je za uspeh postupka od važnosti, da se acet-aldehid nalazi samo u ograničenim količinama pored etil-alkohola.

U proizvodima reakcije, estara ili nema ili se mogu dokazati samo u količini od nekoliko desetih delova od procenta pod navedenim uslovima. Isto se tako nije mo-

gao da izoluje aceton ili drugi ketoni pri preradi reakcionih proizvoda. Uspeva se samo sa naročito osetljivim reakcijama u pojedinim slučajevima da dokaže njihovo prisustvo, naročito pri reakcionim temperaturama od preko 300°.

Na suprot drugim postupcima za predstojeći postupak nije potrebna upotreba viših pritisaka. Pritisak nema bitnog uticaja na ishod reakcije kao što se to može da predvidi i iz reakcione jednačine. Viši pritisak pruža na svaki način mogućnost, da se na litar kontaktnog prostora proture veće količine.

Reakcioni proizvodi sadrže prema sastavu kontakta i kondenzacione temperature oko 50—85% butil-alkohola, i to isključivo normalnog butil-alkohola. Od viših alkohola preovladjuje heksil-alkohol i to prvenstveno normalni heksil-alkohol. Pored toga mogao se dokazati i jedan heksil-alkohol koji ključa za približno 5° niže. Dalje je nadjen i jedan normalni heksil-alkohol. U manjim količinama nalaze se još viši alkoholi koji mogu da kristališu.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje viših alkohola iz etil-alkohola izbegavanjem postajanja estera i ketona, naznačen time, što se pare etil alkohola, razblažene u molekulskom ili većem odnosu sa vodonikom, prevode na 200—350° preko jednog kontakta, koji se uglavnom iz magnezium-oksida sastoji, a kome su dodate male količine jednog ili više metalnih oksida, ili metala, za koji se zna da imaju katalitičkog dejstva.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što je količina metala ili metalnih oksida sa katalitičkim dejstvom ispod 10% kontaktne supstance.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2 naznačen time, što se kontakt od magnezium-oksida u pogledu razvijanja površine i mehaničke čvrstoće stabilizuje pri spravljanju dodatkom materija, kao što je aluminium-oksid odnosno aluminium-oksida hidrat, silikagel, gel kalajne kiseline, čumur itd. u ograničenim količinama.

4. Variacija postupka po zahtevu 1, 2 i 3 naznačena time, što se izlaže reakciji smeša etil-alkohola i acet-aldehida, koji može da sadrži i male količine kroton i butir-aldehida, kao što se dobiva iz reakcije onog proizvoda, posle odvajanja nagradjenih viših alkohola.

