

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 23 (3)

IZDAN 1 JUNA 1940

PATENTNI SPIS BR. 15679

Les Usines de Melle, Saint - Léger - lès - Melle (Deux Sèvres), Francuska.

Postupak za izradu diolefina, naročito butadina i njegovih homologa, polazeći od glikola i odgovarajućih etilenskih alkohola

Prijava od 11 januara 1939.

Važi od 1 jula 1939.

Pravo prvenstva od 21 marta 1938 (Francuska)

Različite, sada upotrebljavane metode za dehidraciju glikola u di-etilenska goriva, a naročito butilenskog glikola 1.3 u butadin, baziraju se sve na prolazu glikola kroz peć sa čvrstim katalizatorom kod prikladne temperature.

Kao katalizatori su bili nadasve pohvaljeni najrazličitiji produkti kao: kalcijev fosfat, kalijev alaun, ilovača itd., ali svi oni imaju nedostatak da im je trajanje relativno kratko, a naročito se brzo zamažu i daju sve manje i manje čist diolefin.

Firma prijaviteljica je pronašla da se ti nedostaci mogu izbeći, ako se kao katalizatori upotrebe hlapivi produkti, koji se direktno u maloj količini dodaju glikolu.

Prema pronalasku se prvenstveno upotrebljavaju hlapivi produkti, organski ili ne, čija molekula sadrži fosfora, a naročito fosforni esteri i fosforni oksihlorat.

Između fosfornih estera naročito je prikladan tri-etilni fosfat za izvedbu predložene postupka, ali se ne izlazi iz okvira pronalaska upotrebom također fosfornih estera iz drugih alkohola, zasićenih ili nezasićenih, te također estera drugih fosfornih kiselina.

Osim gore spomenutih produkata, mogu se također s uspehom upotrebiti fosforni trihlorat i pentahlorat, ali se s njima postizava nešto manji dobitak nego sa ostalima.

Proporcija upotrebljavanog katalizatora varira prema okolnostima rada i priro-

di odabranog katalizatora. Općenito, da se postigne željeni efekat, dovoljno je da se jestivom glikolu doda količina katalizatora manja od 2%; ovo navođenje procenta ne može ni u kojem slučaju značiti neko ograničavanje predložene pronalaska.

Primjer 1:

U šuplju peć iz kvarca ili specialnog čelika, položenu okomito i po obodu električki grijanu, koja je u gornjem dijelu napunjena porcelanskim kuglicama, što vrše funkciju vaporizatora, šalje se kod temperature od 300 do 350° butilenglikol 1.3 sa dodatkom od 0,5% tri-etilnog fosfata. Na taj se način pretvori u butadin 90% prerađivanog glikola, pri čem je čistoća butadina nakon prvog strujanja 90%.

Primjer 2:

Postupa se kao u primjeru 1 samo se kao katalizator upotrebljava fosforni oksihlorat u količini od 0,2%, dok se nutrašnjost peći potpuno obloži nekom inertnom materijom, kao kamenom plovcem ili drvenim ugljenom, koja omogućuje bolju raspodjelu topline. Dobitak butadina je 85% uz čistoću od 90%.

Prijaviteljica je također pronašla da čim se reakcija razvije, dostaje za njezino održavanje minimalna količina katalizatora, svakako najmanje kroz neko izvjesno

vrijeme, variabilno prema prirodi katalizatora i uslovima rada.

Tako se namjesto snabdjevanje peći kontinuiranim načinom sa glikolom, koji sadrži 0,5% tri-etilenskog fosfata, kao u primjeru 1, može najprije potaknuti reakcija sa 1,5% katalizatora kroz nekoliko minuta, a onda je dalje održavati sa samo 0,1% tri-etilenskog fosfata. Čim nakon izvjesnog vremena tok reakcije izgubi nešto od svoje aktivnosti, dovoljno je da se povremeno povisi procenat katalizatora da bi se opet postigla početna aktivnost. Također se ne izlazi iz okvira pronalaska ako se za podržavanje reakcije upotrebi katalizator, koji je različit od onoga za počinjanje reakcije, na primjer fosforni oksihlorat nakon tri-etilenskog fosfata kao inicijalnog katalizatora.

U toku dehidracije u prethodna dva primjera stvara se uzgred mala količina etilenskih alkohola (alkoholi krotionički, vinilički i alilički), koji se sa glikolom vraćaju ponovno, nakon rektifikacije, u proces u svrhu potpunog pretvaranja u butadin.

Prijaviteljica je uistinu pronašla da se sa katalizatorima, čija je upotreba predmet predležećeg pronalaska, mogu sa najvećom lakoćom pretvarati u di-olefine etilenski alkoholi, a naročito krotionički alkohol, čija dehidracija pomoću uobičajenih čvrstih katalizatora predstavlja praktički izvjesne poteškoće.

Primjer 3:

Peć, slična onoj u prethodnim primjerima, snabdjeva se krotioničkim alkoholom, dobivenim na primjer hidrogenizacijom krotionaldehida, a kojemu se prethodno doda 0,5% fosfornog trihlorata. Dobitak na butadinu transformacijom u jednom jedinom prolazu je 50%, pri čem iz prve cirkulacije dobiveni plin ima čistoću od 85%

butadina. Nakon rektifikacije se vraća natrag u peć netransformirani krotionički alkohol.

Postupak se također daje primjeniti za preradu etilenskih alkohola ili glikola sa više od četiri atoma ugljika. Tako se na izdašan način dobiva izopren dehidracijom metil-butilen-glikola pomoću hlapivih katalizatora, čija upotreba predstavlja predmet pronalaska.

Konačno, makar da upotreba hlapivih katalizatora omogućuje ostvarenje dehidracije kod atmosferskog pritiska, može u izvjesnim slučajevima imati prednosti da se radi i kod nekog drugog tlaka, a da se time ne izade iz okvira pronalaska.

Patentni zahtjevi:

1. Postupak za izradu di-olefina katalitičkom dehidracijom glikola, etilenskih alkohola ili smjesa glikola i odgovarajućih etilenskih alkohola, naznačen time, što se upotrebljavaju hlapivi odn. plinoviti katalizatori, koji se direktno pridodaju prerađivanim produktima.

2. Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, što se kao hlapivi katalizatori upotrebljavaju organski ili mineralni derivati, čija molekula sadrži fosfora, a naročito fosforni esteri, fosforni oksihlorat i fosforni trihlorat.

3. Postupak po zahtjevu 1 i 2, naznačen time, što se u slučaju preradbe glikola hvataju uzgred dobiveni etilenski alkoholi i natrag vraćaju u tok operacije istovremeno sa prerađivanim glikolom, da bi se postigla njihova potpuna transformacija u odgovarajući di-olefin.

4. Postupak po zahtjevima 1—3, naznačen time, što se nakon poticanja reakcije sa relativno nešto povišenim procentom katalizatora (na primjer 1 do 2%), održava reakcija dalje sa 10 do 20 puta manjom količinom katalizatora.