

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55 972

Patent dodatkowy
do patentu _____

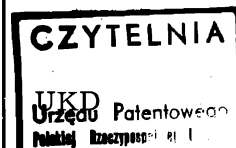
Zgłoszono: 18.III.1965 (P 107 981)

Pierwszeństwo: 23.III.1964 Francja

Opublikowano: 25.IX.1968

Kl. 12 o, 5/09

MKP C 07 c 41/10



Właściciel patentu: Melle-Bezons, Saint-Leger les Melle (Francja)

Sposób wytwarzania eterów przez odwadnianie niższych alkoholi alifatycznych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania eterów przez odwadnianie niższych alkoholi alifatycznych zawierających do 6 atomów węgla w cząsteczce.

Znane są sposoby prowadzenia reakcji odwadniania alkoholi, w fazie ciekłej, w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem utrzymującym mieszaninę reakcyjną w stanie ciekłym w obecności katalizatorów jonowymiennych. Sposoby te wykazują jednakże tę niedogodność, że nie eliminują reakcji ubocznych powodujących powstawanie substancji smolistych.

Stwierdzono, że można uniknąć tych niedogodności, jeżeli proces prowadzi się w obecności takiej żywicy jonitowej typu kationitu i zawierającej reszty kwasu nieorganicznego, która po skontaktowaniu jej w ilości 10 miliwali ze 100 ml roztworu 0,1n NaCl doprowadza pH roztworu do wartości 2 lub mniejszej.

Jako żywica jonitowa o wyżej wspomnianych właściwościach nadaje się zwłaszcza żywica typu sulfonowanego polistyrenu w postaci uwodornionej.

Szczególnie korzystne jest stosowanie takich żywic jak Amberlite IR 120, Allaslon CS i Dowex 50X8.

Sposobem według wynalazku reakcję prowadzi się z szybkością, zależną od czasu stykania się reagentów z żywicą i od temperatury, która z kolei uzależniona jest od rodzaju żywicy. Możliwości bowiem stosowania żywicy są ograniczone jej odpornością wobec podwyższonej temperatury. Najko-

2

rzystniejszą jest temperatura 90—170°C. Przy okresowym prowadzeniu reakcji żywicę utrzymuje się w ruchu i kontaktuje z alkoholem, najkorzystniej uprzednio odgazowanym w celu uniknięcia ubocznej reakcji utleniania. Następnie mieszaninę pozostawia się do odstania, po czym oddziela od żywicy powstałą na powierzchni ciekłą warstwę, którą przerabia się w znany sposób, na przykład przez destylację. Na ogół proces prowadzi się w sposób ciągły, gdyż jest on dogodniejszy, przepuszczając alkohol przeznaczony do odwodnienia przez warstwę katalizatora, najkorzystniej w kierunku od dołu do góry. Można proces ten prowadzić w reaktorze opisanym we francuskim opisie patentowym nr 1169924.

Należy zaznaczyć, że nie jest konieczne stosowanie do reakcji absolutnie bezwodnego alkoholu. Może on zawierać wodę oraz ewentualnie eter w różnych ilościach pod warunkiem jednak, że dodawana mieszanina będzie jednorodna w fazie ciekłej w temperaturze reakcji.

Czas zetknięcia z katalizatorem, potrzebny do przeprowadzenia reakcji zależy od temperatury i od stężenia substancji reagujących wprowadzonych do reaktora. Czas zetknięcia z katalizatorem może wynosić od 10 minut do 10 godzin, a przy prowadzeniu reakcji sposobem ciągłym wynosi on na ogół 1/2—2 godzin. Proces odwadniania należy prowadzić pod takim ciśnieniem, które w danej temperaturze warunkuje występowanie reagentów w stanie ciek-

łym. Normalnie stosuje się ciśnienie 0—70 kg/cm².

Szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest prawie całkowite wyeliminowanie reakcji ubocznych wskutek czego nie tworzą się substancje smołiste. Dalszą korzyścią jest możliwość stosowania w konstrukcji reaktora stosunkowo niedrogich materiałów, takich jak na przykład zwykła stal. Okres aktywności żywicy w mieszaninie reakcyjnej jest szczególnie długi (wiele tysięcy godzin).

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w następujących przykładach, które nie ograniczają jego zakresu. Sposób według wynalazku może być stosowany do alifatycznych alkoholi, zawierających do 6 atomów węgla w cząsteczce, które można odwadniać na eter w znany sposób, pod warunkiem, że te alkohole nie powodują rozpuszczenia katalizatora.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 2 litrów wprowadza się 200 ml żywicy Allasion GS uprzednio wysuszonej alkoholem etylowym oraz 1 litr odwodnionego alkoholu etylowego. Po zamknięciu naczynia zawartość jego poddaje się jednocześnie gwałtownemu wstrząsaniu i regulowanemu ogrzewaniu w celu utrzymania stałej temperatury 160°C.

Po upływie 1/2 godziny otrzymuje się z alkoholu 21,4% eteru, po upływie 4 godzin — 58,3%, zaś po upływie 7 godzin — 77,0%.

Przykład II. Do reaktora o pojemności 1,4 litra, utrzymywanego pod ciśnieniem 13 kg/cm² i załadowanego 0,445 litra żywicy Allasion CS, dodaje się mieszaninę składającą się z 1,5% alkoholu etylowego, 24% wody i 4,5% eteru, w ilości 863 g na godzinę.

Mieszaninę ogrzewa się uprzednio do temperatury 157°C i reaktor utrzymuje się w tej temperaturze za pomocą przepuszczania pary wodnej przez płaszczyz reaktora.

W czasie 1 godziny i 35 minut 21% alkoholu przereagowuje w eter. Zawartość zanieczyszczeń aldehydowych jest mniejsza niż 0,0002 mola na kg mieszaniny wychodzącej z reaktora, a zawartość kwasu octowego wynosi mniej niż 0,001 mola/kg.

Przykład III. Do reaktora załadowanego 1 litrem Allasion CS (użytkowanym już przez 345 godzin) wprowadza się 1000 ml/godzinę mieszaniny składającej się z 47,46% butanolu, 51,40% eteru dwubutyłowego, 1,14% wody. Mieszaninę ogrzewa się uprzednio do temperatury 136°C i utrzymuje temperaturę reaktora na tym samym poziomie jak w przykładzie II. Zastosowane w reaktorze ciśnienie wynosi 6 kg/cm². Po upływie 1 godziny i 25 minut przereagowuje 33% butanolu, przy czym w produkcie odprowadzonym z reaktora zawartość grup karbonylowych i kwasowych wynosi mniej niż 0,006 względnie 0,0008 mola/litr.

Sposób według wynalazku można stosować również do wytwarzania eterów mieszanych wychodząc z co najmniej dwóch alkoholi.

Przykład IV. Do reaktora wprowadza się 1 litr wilgotnej żywicy Amberlite IR 120. Następnie wprowadza się w sposób ciągły 500 ml/godzinę alkoholu izoamylowego zawierającego 5% wagowych wody. Czas zetknięcia żywicy z alkoholem wynosi 2 godziny i 45 minut. Mieszaninę zasila-
jąca ogrzewa się uprzednio do 140°C i na tym sa-

mym poziomie utrzymuje się temperaturę w reaktorze. Ciśnienie w reaktorze wynosi 6 kg/cm² (absolutne).

Produkt odprowadzony z reaktora wykazuje, że 25% alkoholu przereagowało w eter, przy czym zawartość grup karbonylowych i kwasowych w produkcie wynosi po 0,002 mola/litr, zaś zawartość związków nienasyconych nie przekracza 0,005 mola/litr.

Przykład V. Do reaktora według przykładu I wprowadza się stopniowo 1 litr glikolu etylenowego, 50 ml żywicy Allasion CS wysuszonej jak w przykładzie I i 20 ml wody. Następnie zawartość reaktora wstrząsa się i jednocześnie ogrzewa do 150°C w ciągu 3 godzin stosując ciśnienie 6 kg/cm² (absolutne).

W rezultacie tego procesu stopień przereagowania glikolu etylenowego w eter dwuglikolowy wynosi 13,6%. Kwasowość produktu jest mniejsza niż 0,005 ml/litr, a zawartość związków nienasyconych niższa niż 0,003 ml/litr.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania eterów przez odwadnianie niższych alkoholi alifatycznych zawierających do 6 atomów węgla w cząsteczce, w fazie ciekłej, w podwyższonej temperaturze, pod ciśnieniem potrzebnym do utrzymywania mieszaniny w stanie ciekłym i przy zastosowaniu katalizatora jonowymiennego, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności takiej żywicy kationitowej zawierającej resztę kwasu nieorganicznego, która po skontaktowaniu jej w ilości 10 miliwoli ze 100 ml 0,1n roztworu NaCl doprowadza pH roztworu do wartości 2 lub niższej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako żywicę stosuje się sulfonowany polistyren w postaci uwodornionej, korzystnie Amberlite IR 120, Allasion CS i Dowex 50×8.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że przy okresowym prowadzeniu reakcji katalizator najpierw miesza się z alkoholem, a następnie pozostawia do odstania, po czym ciekłą mieszaninę poreakcyjną oddziela się na drodze dekantacji.
4. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że przy ciągłym prowadzeniu procesu alkohol przeznaczony do odwodnienia przepuszcza się poprzez warstwę katalizatora, najkorzystniej w kierunku od dołu do góry.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że odwadnianiu poddaje się alkohol ewentualnie w takiej mieszaninie z wodą i eterem, która w warunkach reakcji pozostaje jednorodna w fazie ciekłej.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 90—170°C.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w czasie wynoszącym 10 minut do 10 godzin, najkorzystniej 1/2—2 godzin.
8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że odwadnianiu poddaje się alkohol uprzednio odgazowany.