



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.10.76 (P. 193120)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.78

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1979

Int. Cl.²

C07C 41/10

Twórcy wynalazku: Wanda Kiewlicz, Marek Malinowski,
Stanisław Malinowski, Aleksander Wielopolski,
Piotr Wierzchowski

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii Orga-
nicznej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania eterów niesymetrycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania eterów niesymetrycznych.

Znane jest otrzymywanie eterów niesymetrycznych zawierających grupę trzeciorzędową na drodze reakcji alkoholu z olefiną, wobec katalizatora kwaśnego. Tak np. według austriackiego opisu patentowego nr 2303345 cztery alkilo-III. rzęd. butylowe wytwarza się przez przepuszczanie metanolu w fazie ciekłej i gazowego izobutyleny pod zwiększonym ciśnieniem, nad wymiennicem jonowym, zawierającym grupy sulfonowe. Wadą tej metody jest stosowanie reagentów w dwóch fazach, a mianowicie w fazie ciekłej i gazowej.

Obecność fazy ciekłej rzutuje ujemnie na dobór katalizatora. Wiadomo, że aktywność katalizatora wzrasta z jego stopniem rozdrobnienia. Przepuszczanie przez silnie rozdrobniony katalizator fazy ciekłej jest jednak utrudnione ze względu na wysokie opory przepływu.

W związku z tym, w celu sprawnego przeprowadzenia procesu trzeba dobrać katalizator o większych ziarnach lecz tym samym o mniejszej aktywności. Niezależnie od powyższego w sposobie tym zawsze część katalizatora przechodzi do produktów reakcji, w związku z czym konieczne jest stosowanie operacji oddzielania fazy ciekłej od katalizatora.

Stwierdzono, że niedogodności te można ominąć przez przeprowadzenie reakcji między olefiną i alkoholem wyłącznie w fazie gazowej, jak też

2

najkorzystniej wobec katalizatora stałego, wykazującego wysokie stężenie centrów kwasowych.

Sposobem według wynalazku reakcję między alkoholem i olefiną prowadzi się w takich warunkach temperaturowych, w których substraty występują w fazie gazowej. Warunki te mogą być różne w zależności od stosowanego ciśnienia. Sposób według wynalazku zezwala bowiem na pracę zarówno przy ciśnieniu normalnym jak i podwyższonym. Na ogół stosuje się temperaturę 80—200°C.

Jako olefiny stosuje się alkeny o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym jak propylen, butylen, izobutylen, penten, izopenten, heksen lub izoheksen, ewentualnie olefiny cykliczne jak cykloheksen lub alkiloheksen.

Jako szczególnie przydatne okazały się w sposobie według wynalazku katalizatory stałe, zawierające kwas fosforowy, kwas siarkowy lub ich chlorowcowe pochodne, osadzone na nośniku takim jak żel glinowy, żel krzemionkowy, syntetyczne lub naturalne glinokrzemiany jak np. pumeks.

Alkohol przeprowadza się znaną metodą w stanie gazowym, po czym pary jego miesza się z olefiną w stanie gazowym, a następnie mieszaninę par alkoholu i olefiny przepuszcza się nad katalizatorem stałym w temperaturze 80—200°C. Pary po przejściu nad warstwą katalizatora oziębia się i skroplony produkt reakcji poddaje destylacji

frakcjonowanej po oddzieleniu go od gazów, w wyniku której otrzymuje się niesymetryczny eter. Prowadzenie procesu, w którym oba substraty reagują wobec katalizatora stałego w fazie gazowej jest korzystniejsze niż znane dotychczas metody, w których reakcja odbywa się w fazie ciekłej ze względu na wyeliminowanie procesu oddzielania katalizatora po reakcji, ułatwienie procesu regeneracji katalizatora i związane z tym przedłużenie czasu jego pracy oraz zwiększenie selektywności eteryfikacji. Ponadto istnieje możliwość prowadzenia procesu bez zwiększania ciśnienia, co w dotychczas znanych procesach nie było korzystne ze względu na konieczność rozpuszczania substratu gazowego w cieczy.

Sposób według wynalazku polegający na prowadzeniu reakcji w fazie gazowej jest mało skomplikowany jeśli chodzi o stosowaną aparaturę i bardziej ekonomiczny od dotychczas opisanych. Metoda ta pozwala na otrzymywanie eterów niesymetrycznych zawierających trzeciorzędową grupę alifatyczną, w której węgiel trzeciorzędowy jest związany z tlenem.

Prowadzenie procesu w fazie gazowej umożliwia zastosowanie katalizatorów o różnym stopniu rozdrobnienia w przeciwieństwie do znanych sposobów, w których jeden z substratów stosuje się w fazie ciekłej.

Etery niesymetryczne otrzymane sposobem według wynalazku nadają się do zastosowania jako cenne rozpuszczalniki oraz dodatki do paliw i smarów. Stanowią one również produkty pośrednie do wytwarzania środków do zwalczania szkodników, produktów farmaceutycznych oraz barwników.

Przykład I. Alkohol metylowy odparowywano w wymienniku ciepła z szybkością 30 g na godzinę, po czym pary jego w temperaturze około 100°C mieszano w odparowywalniku z gazowym izobutylenem przepuszczanym z szybkością 22 g na godzinę. Mieszaninę tę przepuszczano przez reaktor pod ciśnieniem atmosferycznym nad 70 g katalizatora stałego składającego się z żelu krzemionkowego nasyconego kwasem fosforowym w ilości 20% wagowych. Po przejściu przez warstwę katalizatora pary oziębano w chłodnicy do temperatury około 20°C. Skroplona ciecz zawierała około 62% wagowych eteru metylowo-III-rzęd. butylowego i 38% wagowych alkoholu metylowego. Po rektyfikacji na aparacie destylacyjnym frakcyjnym z efektem 40—50 pólk teoretycznych otrzymano frakcję zawierającą około 98% wagowo eteru metylowo-III-rzęd. butylowego.

Przykład II. 2000 g alkoholu metylowego umieszczono w kolbie na 5 litrów i doprowadzono do temperatury wrzenia. Przez wrzący metanol przepuszczano gazowy izobutylen. Wydzielające się pary kierowano do rury szklanej wypełnionej katalizatorem z ziemi okrzemkowej, nasyconej kwasem fosforowym i ogrzewanej z zewnątrz do temperatury około 100°C. Pary poreaekcyjne oziębano w chłodnicy. Skroplona ciecz zawierała około 54% wagowo eteru metylowo-III-rzęd. butylowego, około 8% wagowo eteru metylowo-izo-

butylowego i około 30% wagowo alkoholu metylowego.

Przykład III. Frakcję techniczną C₄ o składzie (podanym w % objętościowych): 2,5% -izo-butanu, 13,9% -n-butanu, 17,4% -n-butenu (1), 31,5% izo-buteny, 11,1% -cis-buteny, 23,7% -trans-buteny, 0,2% -butadienu (1,3) przepuszczano w temperaturze około 20°C przez warstwę metanolu z szybkością 40 g/godzinę. Pary frakcji C₄ nasycone parami metanolu po przejściu przez przegrzewacz i ogrzanie do temperatury 250°C kierowano na warstwę katalizatora, składającego się z tlenku glinu nasyconego kwasem siarkowym. Po przejściu przez katalizator pary oziębano w chłodnicy. Otrzymana warstwa ciekła zawierała około 45% wagowo eteru metylowo-III-rzęd. butylowego około 47% wagowo metanolu, a resztę stanowił eter dwumetylowy, eter dwuizobutylowy, nieprereagowany metanol oraz nieznaczne ilości węglowodorów o rozgałęzionych łańcuchach.

Przykład IV. Alkohol metylowy odparowywano w wymienniku ciepła z szybkością 30 g/godzinę i pary jego w temperaturze około 150°C łączono z mieszaniną izopentenów w fazie gazowej, dozowaną z szybkością 24 g na godzinę.

Mieszaninę substratów przepuszczono przy nadciśnieniu 100 mm Hg i w temperaturze 105°C nad 80 g katalizatora stałego składającego się z fabrycznego nośnika glinokrzemowego (o zawartości 25% Al₂O₃), nasyconego kwasem fluorosiarkowym w ilości 10% wagowych. Po przejściu przez warstwę katalizatora pary rozprężano i oziębano w chłodnicy do temperatury około 20°C. Skroplona ciecz zawierała około 65% wagowych eteru metylowo-pentylowego i około 30% wagowych alkoholu metylowego. Resztę stanowiły główne węglowodory o rozgałęzionych łańcuchach.

Przykład V. Mieszaninę cykloheksenu i metanolu w stosunku molowym 1:2, odparowywano w przegrzewaczu w temperaturze 250°C, a następnie wprowadzano na stały katalizator zeolitowy, zawierający 50% formy protonowej mordenitu z naniesionym TiCl₃ w ilości 10% wagowych.

Otrzymano eter metylowo-cynkoheksyloowy z wydajnością 40% w stosunku do cykloheksenu. W produkcie reakcji występował również metylowo-cyklopentan.

Przykład VI. Do szklanego reaktora zaopatrzonego w przegrzewacz pary, o temperaturze 250°C dozowano fenol w ilości 35 g na godzinę. Do reaktora dozowano równocześnie izobutylen w ilości 6 l/godzinę. Po reakcji nad katalizatorem w postaci glinokrzemianu nasyconego fosforanem glinu, otrzymano eter fenylowo-III-rzęd. butylowy z wydajnością 35% w stosunku do izobutyleny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania eterów na drodze reakcji alkoholu z olefiną lub olefinami wobec stałego kwaśnego katalizatora, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w fazie gazowej, przy czym jako katalizator stosuje się znany układ w postaci kwasu siarkowego, kwasu fosforowego lub ich

5

chlorowcowych pochodnych osadzonych na nośniku takim jak żel glinowy, żel krzemionkowy, syntetyczne lub naturalne glinokrzemiany jak pumeks.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako olefinę stosuje się propylen, butylen, izobu-

6

tylen, penten, izopenten, heksen, izoheksen, cykloheksen albo frakcję techniczną olefin C_4-C_5 .

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się metanol, etanol, propanol, butanol lub fenol albo jego pochodne.

5