



URZĄD PATENTOWY



C07c

29/06

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37674

Kl. 12 o, 5/02

Polska Akademia Nauk *)

Warszawa, Polska

Sposób przerobu olefinów i innych związków nienasyconych na alkohole

Udzielono patentu z mocą od dnia 9 kwietnia 1954 r.

Sposób przyłączania cząsteczki wody do olefinów pod wpływem katalitycznego działania kwasu siarkowego znany jest od dawna. Kwas siarkowy rozpuszczając olefiny tworzy z nimi przejściowo związki addycyjne: kwasy alkilosiarkowe oraz produkty reakcji wtórnych: siarczany dwualkilowe, dimery, polimery, związki cykliczne i inne. Warunkiem powstania alkoholi z odpowiednich związków nienasyconych jest obecność wody w kwasie siarkowym. Wiadomo jednak, że w rozcieńczonym kwasie siarkowym olefiny rozpuszczają się trudno, a zatem i wydajność alkoholi jest bardzo mała. Stosowanie natomiast stężonego kwasu siarkowego, z którym olefiny łatwiej reagują, prowadzi do tworzenia się dimerów lub polimerów, a nie pożądaných związków alkilosiarkowych, które hydrolizują na alkohole.

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu olefinów i innych związków nienasyconych na alkohole, polegający na tym, że dane związki nie-

nasycone rozpuszcza się w kwasie siarkowym rozcieńczonym nie wodą, jak w dotychczas używanych metodach, lecz takim związkiem organicznym, który z kwasem siarkowym reaguje, lub rozpuszcza się w nim, np. zasadą organiczną, alkoholem, odpowiednią frakcją związków nienasyconych i innymi.

Modyfikacja powyższa jest bardzo istotna. Wprowadzony od kwasu siarkowego rodnik lub cząsteczka związku organicznego nie tylko rozcieńcza kwas siarkowy, przeciwdziałając zachodzącym w nim procesom wtórnym, a więc przede wszystkim powstawaniu polimerów, lecz także zwiększa rozpuszczalność olefinów w kwasie siarkowym.

Po oddzieleniu warstw, warstwę kwasową zlewa się na lód do wody lub do wody oziębionej do 0° C lub przechłodzonej. Następnie hydrolizuje się zwarte związki alkilosiarkowe, przeważnie przez ogrzewanie wyżej wymienionej, rozcieńczonej warstwy kwasowej i wydestylowuje się surowe alkohole z wodą. Można również wprowadzać związki nienasycone do stężonego kwasu siarko-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcami wynalazku są Wojciech Świętosławski, Janina Górzyńska, Halina Majewska i Janina Werle.

wego, zmieszanego z pewną ilością takiego kwasu siarkowego, który już służył do rozpuszczania olefinów. Jako surowiec zawierający węglowodory nienasycone można stosować np. odpowiednie frakcje syntyny, smoły niskotemperaturowej, nafty itd. Można również stosować węglowodory nienasycone gazowe, np. etylen, propylen, acetylen itd.

Sposób według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady:

Przykład I. Przygotowuje się mieszaninę 70 ml kwasu siarkowego i 12 ml alkoholu etylowego. 200 ml syntyny, wrzącej np. w granicach temperatur 37°—41° C, wytrząsa się z małymi porcjami wyżej wymienionej mieszaniny w temperaturze nie przekraczającej 5° C. Warstwę kwasową, zawierającą związki organiczne wylewa się na lód i destyluje. Początkowo wydestylowuje 5 ml syntyny i eterów. Następnie destyluje się azeotropowo z wodą wydzielone alkohole. Uzyskuje się 60 ml alkoholi amyloowych z domieszką alkoholi butylowych, czyli około 95% olefinów zawartych w syntynie ulega przeróbce na alkohole.

Jeśli w powyższym doświadczeniu wprowadzi się do środka kwasu siarkowego zamiast alkoholu taką samą objętość wody, uzyskuje się tylko 15 ml alkoholi, co odpowiada około 25% olefinów. Przy użyciu wyłącznie stężonego kwasu siarkowego, ulega przeróbce na alkohole tylko 4,5% olefinów.

Przykład II. Sporządza się mieszaninę 175 ml kwasu siarkowego i 30 ml alkoholu metylowego. 500 ml frakcji syntyny, wrzącej w temperaturze 41°—46° C, oziębia się i wytrząsa z małymi porcjami wyżej wymienionej mieszaniny, w temperaturze w pobliżu 0° C. Warstwę kwasową szybko oddziela się, wylewa na lód i mieszaninę tę destyluje. Otrzymuje się 140 ml alkoholi amyloowych.

Przykład III. 200 ml syntyny, wrzącej w temperaturze 73—80° C, oziębia się i wytrząsa z mieszaniną 70 ml kwasu siarkowego i 10 ml alkoholu izoamyloвого, utrzymując w czasie ekstrakcji temperaturę w pobliżu 0° C. Warstwę kwasową wylewa się na lód, po czym mieszaninę tę destyluje się. Otrzymuje się 62 ml alkoholi heksyloowych i heptyloowych. Przy użyciu stężonego kwasu siarkowego lub też rozcieńczonego wodą, a nie związkiem organicznym — alkoholu wogóle nie otrzymuje się.

Przykład IV. 100 ml syntyny wrzącej w temperaturze 37—42° C i zawierającej przeważnie penteny wytrząsa się z mieszaniną 100 ml kwasu siarkowego i 6 ml alkoholu metylowego w tempe-

raturze około 0° C. Dolną warstwę kwasową szybko oddziela się i dodaje do niej 80 ml stężonego kwasu siarkowego oziębionego do 0° C. Z kolei tą mieszaniną ekstrahuje olefiny z 500 ml syntyny wrzącej w granicach 92—95° C i zawierającej 21% olefinów, przeważnie heptenów. Ekstrakcję prowadzi się w niskiej temperaturze. Warstwę kwasową szybko oddziela się, wylewając ją na lód, po czym mieszaninę tę destyluje się. Otrzymuje się 108 ml alkoholi, przeważnie heptyloowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerobu olefinów i innych związków nienasyconych na alkohole, znamienny tym, że dane związki nienasycone wprowadza się w niskiej temperaturze do kwasu siarkowego zmieszanego z takim związkiem organicznym, który się w tym kwasie rozpuszcza lub z nim reaguje, np. z zasadą organiczną, alkoholem, odpowiednią frakcją związków nienasyconych i innymi podobnymi. Po oddzieleniu warstw, warstwę kwasową zlewa się na lód, do wody lub do wody oziębionej do 0° C lub przechłodzonej, po czym hydrolizuje zawarte w niej związki alkilosiarkowe, przeważnie przez ogrzewanie wyżej wymienionej, rozcieńczonej warstwy kwasowej i wydestylowuje surowe alkohole z wodą.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że związki nienasycone wprowadza się do stężonego kwasu siarkowego, zmieszanego z pewną ilością takiego kwasu siarkowego, który już służył do rozpuszczania olefinów.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że jako surowiec zawierający węglowodory nienasycone stosuje się odpowiednie frakcje syntyny, smoły niskotemperaturowej, nafty itd.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że stosuje się węglowodory nienasycone gazowe, np. etylen, propylen, acetylen itd. lub ich mieszaniny.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że wykonuje się go w sposób ciągły, używając do tego ogólnie znanych metod i aparatów do ekstrakcji ciągłej, destylacji ciągłej, przy czym zawraca się do ponownego obiegu kwas siarkowy, zawierający odpowiednią ilość węglowodorów nienasyconych, rozpuszczonych lub reagujących z kwasem siarkowym.

Polska Akademia Nauk

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych