

9 maja 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7C, 69/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

№ 1373.

Kl. 12 012.

Consortium f. elektrochemische Industrie G. m. b. H.,
Monachjum (Niemcy).

Sposób wytwarzania estru etylowego kwasu octowego z aldehydu octowego.

Zgłoszono: 29 stycznia 1920 r.

Udzielono: 13 stycznia 1925 r.

Pierwszeństwo: 30 marca 1914 r. (Niemcy).

Jest rzeczą wiadomą, że przemiana aldehydów alifatycznych na odpowiadające im estry kwasów tłuszczowych, naprzykład aldehydu octowego na ester etylowy kwasu octowego, może być uskuteczniiona działaniem alkoholu glinu. Taka polimeryzacja aldehydów była przedmiotem gruntownych badań Tiszchenki (Żurn. russk. fiz. chim. obszcz. 38, strona 398 do 418; Zentralblatt, 1906, II, strona 1309 i 1552), który obrał następujący sposób działania: dodawał do ochłodzonego do -20° aldehydu octowego etylan glinu w stanie nierozdrobnionym, pozostawiając tę mieszaninę, w której odbywała się reakcja, samej sobie conajmniej przez dni kilka, najczęściej zaś przez tygodnie i miesiące. Na podstawie swych starannie przeprowadzonych badań przyszedł do wniosku, że wydajność estru octowego, odpowiednio do

ilości dodanego alkoholu, może być powiększony jedynie do pewnych maksymalnych granic, mianowicie 69,1% estru, który to wydatek osiągnąć można przez użycie 15% etylanu glinu, oraz że dla osiągnięcia tegoż wydatku, konieczne jest zastosowanie alkoholu w kawałkach. W dalszym ciągu ustalił on nadto, że przy użyciu małej ilości alkoholu glinu wydajność estrów obniża się znacznie na korzyść tworzących się produktów ubocznych i że przy dodatku około 4% alkoholu tworzenie się produktów ubocznych uzyskuje nawet przewagę nad kondensacją estrów.

Został jednak zaobserwowany nieoczekiwany fakt, że można otrzymać prawie ilościową wydajność estru octowego, używając znacznie mniejszych ilości katalizatora, że po za tem można bardzo długi czas pracy znacznie skrócić, jeżeli używać

nie zwykły alkohol glinu, jako czynnik kondensacyjny. Patent austriacki № 70054 zabezpiecza sposób postępowania, którym można osiągnąć podwyższenie katalitycznego wpływu alkoholu glinu przy wytwarzaniu etylowego estru kwasu octowego z aldehydu octowego przez dodatek wody, względnie związków, oddających swą wodę, najkorzystniej wodorotlenku glinu, oraz związków, zawierających chlorowce, które same przez się nie są w stanie wytworzyć estru octowego z aldehydu octowego.

Zostało obecnie wykryte, że powiększenie wpływu katalitycznego alkoholu glinu może być osiągnięte również w ten sposób, że w roztopionym alkoholu glinu rozpuszcza się lub pozostawia w zawieszeniu jakiekolwiek inne związki, niż wymienione w patencie austriackim № 70054. Wystarczy zatem „zanieczyścić” alkohol glinu substancjami, które oczywiście nie wpływałyby destrukcyjnie z jakiegokolwiek bądź przypadkowego powodu na działanie katalityczne alkoholu, ażeby działanie to osiągnąć. O ile dodatki te nie przeszkadzają tworzeniu się alkoholu, można je już dodawać przy wytwarzaniu alkoholu glinu z glinu i alkoholu.

Według wszelkiego prawdopodobieństwa wpływ tych obcych ciał polega na tem, że przeszkadzają one przejściu stopionego alkoholu w modyfikację trwałą w temperaturze zwykłej, co do której Tiszchenko ustalił, że reaguje nader wolno (Żurn. russk. fiz. chim. obszcz. 38, strona 398: Chem. Zentrbl. 1906, II, strona 4309 i 1552). Jak wiadomo, zawartość ciał obcych przeszkadza w ogólności krystalizacji stopionych mas, zwłaszcza zaś związków organicznych. Dodatki, wymienione w patencie austriackim № 70054 przedstawiają tylko szczególny wypadek, nie rozstrzygając kwestji, czy wpływ ciał, zabezpieczonych rzeczonym patentem, po-

lega tylko na udaremnieniu tworzenia się normalnego alkoholu, czy też na jakimś szczególnem działaniu specyficznem. Stosownemi dodatkami, odpowiadającemi temu wynalazkowi, są naprzykład związki glinu, jak odwodniony alun potasowy, octan glinu, ciała organiczne najróżniejszych rodzajów, jak kamfora, parafina, naftalina, stearyna i t. p.

Powyższy pogląd na wpływ dodatków da się udowodnić w ten sposób, że, jak się dalej pokazało, udaje się czysty alkohol bez dodawania żadnych innych ciał, przeprowadzić w bardzo czynną formę tą drogą, że się go przed użyciem gwałtownie chłodzi, naprzykład przetapiając alkohol i wylewając go na zimną metalową płytę lub wlewając do rozpuszczalnika. Jeżeli do rozpuszczenia używać estru octowego, to daje się zauważyć, że w tym wypadku rozpuszcza się wyjątkowo duża ilość alkoholu. Podczas gdy zwyczajny, powoli ochłodzony alkohol także i w ciepłym estrze octowym jest mało rozpuszczalny, przez wlewanie roztopionego alkoholu do estru octowego dają się osiągnąć roztwory, zawierające 40% i więcej alkoholu. Można poddać aldehyd działaniu tych roztworów zarówno w gorącym, przesyconym stanie, jako też można ich używać w stanie ochłodzonym. W tym ostatnim wypadku alkohol oddziela się częściowo w formie emulsji, jednakże alkohol nawet w tej formie posiada istotnie czynniejszy charakter, aniżeli produkt uprzednio nieobrabiany.

Jak już było powiedziane wyżej, wydaje się, iż przy dopiero co opisanych sposobach uprzedniej obróbki alkoholu glinu powstaje specjalna odmiana tegoż. Przypuszczalnie jest ona stanem przechłodzonej cieczy, tak jak wogóle, krystalizacja mas stopionych bywa uniemożliwiona, jeżeli masy te zawierają ciała obce. W dalszym ciągu ten stan alkoholu gli-

nu będziemy nazywali „przechłodzoną formą“, zaznaczając wyraźnie, że pod nazwą tą należy rozumieć zarówno wytwory, otrzymane przez szybkie ochładzanie alkoholu, jako też przez domieszkę dodatków, wyszczególnionych w wywodach powyższych. Wszystkie wytwory, otrzymane według niniejszego sposobu postępowania, posiadają rozpuszczalność większą, niż zwyczajny alkohol, tak jak to zawsze bywa przy odmianach niestałych. Ta ostatnia okoliczność pozwala na użycie katalizatora w roztworze estru, co umożliwia równy i łatwy przebieg esteryfikacji.

Przykład 1.

Do czystego, stopionego alkoholu glinu dodaje się około 10% wagi tegoż odwodnionego glinu potasowego, utrzymuje się przez pewien przeciąg czasu ponad punktem topliwości, poczem pozwala się powoli ochłodzić, 30 części tego produktu w formie małych kawałków wprowadza się do 594 części aldehydu octowego, znajdującego się w naczyniu z mieszađłami. Następuje żywa reakcja. Wytwarzające się przytem ciepło zostaje usunięte przez staranne chłodzenie. Przez kilka godzin miesza się, poczem oddestylowuje się produkt reakcji. Wydajność estru octowego wynosi około 80% wydatku teoretycznego.

Przykład 2.

Czysty stopiony alkohol glinu zostaje zmieszany z 30% swej wagi czystej kamfory; przez pewien okres czasu przetapia się i pozwala powoli ostygnąć. 30 części otrzymanej lepkiej masy wprowadza się do 589 części aldehydu octowego. Wydajność estru octowego stanowi około 80% ilości teoretycznej.

Przykład 3.

Do uprzednio ogrzanego kotła z mieszađłami nalewa się około 300 g gorącego estru octowego, do którego dodaje się 160

g, zupełnie czystego, wolnego od chloru, stopionego alkoholu glinu o zawartości Al = 16,9%. Do tego gorącego roztworu wlewa się po kilku minutach, mieszając, 2,655 g świeżo przedestylowanego aldehydu octowego. Następuje niezwłocznie bardzo żywa reakcja, wytwarzająca znaczne ciepło, które należy odprowadzić przez ochłodzenie. Mieszanie odbywać się winno przez te kilka godzin, poczem produkt reakcji wydestylowuje się z kotła. Wydajność wytworzonego estru octowego wynosi około 90% teoretycznego.

Przykład 4.

120 g czystego stopionego alkoholu wlewa się do podwójnej ilości gorącego estru octowego; otrzymuje się gorący czysty roztwór, któremu pozwala się ostygnąć. Przytem alkohol glinu częściowo się oddziela. Ta mieszanina zostaje umieszczona w kotle z mieszađłami, poczem dodaje się do niej po upływie kilku minut ochładzając i mieszając 2250 g świeżo oddestylowanego aldehydu octowego. Mieszanie odbywa się przez kilka godzin, po ukończeniu reakcji zaś produkt podlega destylacji. Wydajność estru octowego wynosi około 80% wydatku teoretycznego.

W szeregu prób porównawczych, przeprowadzonych z tymże samym, nieobra-bianym uprzednio, lecz powoli ochładzanym, czystym, wolnym od chloru, alkoholu glinu (w formie sproszkowanej i w kawałkach), otrzymano, przy użyciu również 4 do 5 części katalizatora na 100 części aldehydu, wydajność, wynosząca 10 do 25% najwyżej estru octowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania etylowego estru kwasu octowego z aldehydu octowego za pomocą alkoholu glinu, jako katalizatora, tem znamieny, że w celu powiększenia wpływu katalizatora używa się tego ostatniego w formie przechłodzonej, w ja-

kiej naprzykład otrzymuje się go, gdy stopiony alkohol glinu poddać szybkiemu ochłodzeniu, lub też gdy rozkłada się alkohol glinu zapomocą jakiegokolwiek ciała, nie niszczącego wpływu katalizatora, z wyjątkiem chlorowców i ciał zawierających chlorowce.

2. Sposób postępowania według zastrz. 1, tem znamienny, że przechłodzony katalizator

otrzymuje się przez zmieszanie alkoholu glinu z etylowym estrem kwasu octowego i że tą mieszaniną działa się na aldehyd octowy.

3. Sposób postępowania według zastrz. 1, tem znamienny, że używa się uprzednio przechłodzonego alkoholu, rozpuszczonego w estrze octowym.

**Consortium f. elektrochemische Industrie
G. m. b. H.**

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

