

URZĄD PATENTOWY



CO7c 29/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18289.

Kl. 12 o, 5/02.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Spesób katalitycznego uwodorniania estrów kwasów karbonowych.

Zgłoszono 3 marca 1930 r.

Udzielono 21 kwietnia 1933 r.

Stwierdzono, że można redukować estry kwasów karbonowych, zawierających 4 lub więcej atomów węgla w cząsteczce, w grupie karboksylowej, jeśli uwodornianie estrów kwasów karbonowych prowadzić w warunkach energicznych, to znaczy przy dużym stężeniu wodoru i w temperaturach między 150° a 400°C w obecności silnie czynnych katalizatorów uwodorniających, które mogą być znane jako takie, tak długo, aż istotne ilości materiałów wyjściowych zostaną zredukowane w grupie karboksylowej. Wystarczającą aktywność katalizatorów osiągnąć można, albo stosując katalizatory w postaci wysokiego rozdrobnienia, albo umieszczając kataliza-

tor na środkach o dużej powierzchni, jak np. na włóknistym azbeście, albo dodając środków aktywujących do znanych katalizatorów uwodorniających. Odpowiednimi katalizatorami są np. aktywowane katalizatory miedzi, srebra, cynku, niklu, zawierające oprócz jednego lub kilku katalitycznie działających pierwiastków jeszcze bor, tytan, chrom, wanad lub mangan, albo pierwiastki 4, 5, 6 lub 7 grupy systemu perjodycznego, zbliżone do wyżej wymienionych, albo kilka takich pierwiastków równocześnie, najlepiej w postaci ich tlenków lub soli, ponadto tlenki metaliczne trudno ulegające redukcji, a zwłaszcza mieszaniny takich tlenków, jak np. tlenku cyn-

ku i chromu. Nadają się również katalizatory mieszane, które otrzymuje się, jeżeli do stopów soli potasowców lub ziem alkalicznych kwasów tlenowych pierwiastków o charakterze metali dodaje się tlenki albo sole innych pierwiastków lub same pierwiastki, albo jeżeli ogrzewa się odpowiednie mieszanki aż do utworzenia płynnego stopu lub masy spieczonej. Również nadają się masy kontaktowe, wytworzone z tlenków cynku i kadmu oraz trudno ulegających redukcji połączeń tlenowych co najmniej dwóch metali, należących do wyższych grup systemu perjodycznego. Nadmiar wodoru jest naogół korzystny.

W opisany sposób można katalitycznie uwodornić estry zarówno jedno, jak dwuzasadowych kwasów albo jedno lub więcej wartościowych alkoholi. Można stosować także podstawione estry karbonowe, np. estry kwasów oksykarbonowych. Uwodornianie może się odbywać przy normalnem albo zwiększonym ciśnieniu, w stanie gazowym lub płynnym.

Przy uwodornianiu ze składnika kwasowego estru powstaje najpierw aldehyd, a w końcu alkohol. Można np. składową kwasową przeprowadzić przez stosowanie niskiego stężenia wodoru i wyższej temperatury w aldehyd, a przez stosowanie wyższego stężenia wodoru i niższej temperatury w alkohol. Przez bardzo silne uwodornianie można zmienić grupę alkoholową na grupę metylową.

Przy uwodornianiu estrów wielozasadowych kwasów karbonowych wobec katalizatorów wysoko aktywnych, zostaje najpierw zredukowana jedna grupa karboksylowa. Można jednakowoż przez dłuższe lub silniejsze działanie przeprowadzić redukcję dalej posuniętą. Dobierając odpowiednie warunki pracy, można prowadzić proces, otrzymując dowolne fazy przejściowe reakcji. W ten sposób można otrzymać alkohole wielowartościowe z kwasów dwu albo trójkarbonowych lub ich oksydwiazków.

Dodatek tlenków zasad, jak magnezji, oraz środków odszczepiających wodę, jak tlenku glinu, do mas kontaktowych powoduje naogół dalekoidące energiczne uwodornianie już w temperaturach niskich, podczas gdy dodatki o charakterze kwaśnym, jak np. strąconego kwasu krzemowego, pozwalają zatrzymać proces w przejściowej fazie reakcji uwodorniania. Również przez dobór metalu katalizatora można wpływać na przebieg procesu. Nikiel działa często energiczniej niż miedź, a katalizatory wytworzone z dodatkiem aktywatorów działają silniej od samych metali miało rozdrobionych. Estry kwasów wysokodrobinowych, jak ester metylowy kwasu olejowego, estry etylowe kwasu olejowego, kwasu otrzymanego z tranu, kwasu linolowego, można w ten sposób przeprowadzić w wysokodrobinowe alkohole parafinowe, które dotąd praktycznie były niedostępne, a obecnie mogą być wytworzone prostym sposobem. Powyższe alkohole wysokodrobinowe mogą znaleźć szerokie zastosowanie, np. do wytwarzania wosków.

Proponowano wprowadzić katalityczną redukcję mrówczanu metylowego. Z tego jednak nie wynika niniejszy sposób, gdyż nie można było w żaden sposób przewidzieć, jak zachowywać się będą estry w niniejszym przypadku stosowane. Jak wiadomo, zajmuje kwas mrówkowy, jako pierwsze ogniwo w szeregu kwasów karbonowych, stanowisko wyjątkowe. Jest on bowiem kwasem karbonowym, ulegającym łatwo redukcji i rozkładowi, podczas gdy kwasy karbonowe, zawierające cztery lub więcej atomów węgla, są naogół o wiele trwalsze i całkowicie odporne wobec redukcji. To co powiedziano o kwasach, odnosi się również do ich estrów. Nie było zatem rzeczą zgóry pewną, jaki przebieg będzie miała w niniejszym przypadku redukcja estrów o dwóch lub trzech atomach węglowych, i że uda się takie estry przeprowadzić w alkohole w dobrej wydajności, stosując wysoko aktywne

przyczem przechodzi między 220° do 240°C prawie czysty alkohol oktyodecyłowy; wydajność wynosi około 50%. Przez zastosowanie przy uwodornieniu wyższego ciśnienia, przy zachowaniu tych samych warunków pracy, można podnieść wydajność alkoholu oktyodecyłowego do przeszło 90% w odniesieniu do ilości kwasu rycynowego, zawartego w rycynowym oleju.

Przykład IX. Zasadowy chromian cynku ogrzewa się w piecu mufłowym przez kilka godzin w temperaturze 400° — 500°C. W ten sposób otrzymany katalizator dodaje się w ilości 3% do oleju soja i traktuje olej w autoklawie z miesadłem przy 270°C i 200 atm. tak długo wodorem, aż nie ustanie pochłanianie wodoru. Produkt reakcyjny, pozbawiony katalizatora przez filtrowanie, posiada liczbę zmydlenia tylko około 30. Przez destylację otrzymuje się z dobrą wydajnością mieszaninę alkoholu oktyodecyłowego i olejowego. Jako pozostałość otrzy-

muje się produkt, który składa się w części z nasyconych, a w części z nienasyconych estrów woskowych.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób katalitycznego uwodorniania estrów kwasów karbonowych, zawierających 4 lub więcej atomów węgla w cząsteczce, znamienny tem, że estry kwasów karbonowych uwodornia się przy dużym stężeniu wodoru w temperaturach pomiędzy 150° a 400°C tak długo w obecności silnie działających katalizatorów uwodorniających, które mogą być same przez się znane, aż istotne ilości materiałów wyjściowych zostaną zredukowane w grupie karboksylowej.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.