

20 stycznia 1933 r.

2

CO7C 34/18

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 17290.

Kl. 12 o 5.

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft
(Gampel i Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania 1. 3-butylenoglikolu.

Zgłoszono 10 grudnia 1930 r.

Udzielono 24 października 1932 r.

Pierwszeństwo: 13 grudnia 1929 r. (Szwajcaria).

W patencie niemieckim Nr 394116 opisano sposób wytwarzania 1.3-butylenoglikolu, polegający na tem, że acetaldoł traktuje się wodorem w temperaturze pokojowej lub słabo ogrzewając, pod ciśnieniem zwykłym lub zwiększonym w obecności katalizatora, zawierającego nikiel. W patencie tym zaleca się prowadzenie redukcji w obecności alkoholu etylowego, metylowego, propylowego albo wody.

Obecnie wykryto, że redukcja acetaldołu przebiega o wiele łatwiej, jeśli ją prowadzić w obecności alkoholu butylowego, stosując wysoko czynny katalizator, otrzymywany z dających się redukować związków metali ciężkich, zwłaszcza ze związków miedzi, niklu, kobaltu, żelaza lub mie-

szaniny takich związków przez stopniową ich redukcję najpierw wodorem, zmieszanym z gazem obojętnym, w możliwie niskiej temperaturze i w możliwie małym stężeniu wodoru, później o stężeniu rosnącym, a wreszcie czystym wodorem.

Z podanych poniżej czterech przykładów porównawczych wynikają wyraźnie zalety sposobu według wynalazku. W przykładzie I i II redukcję aldołu wykonano w obecności wody, względnie alkoholu etylowego, stosując wysoko aktywny katalizator niklowy, otrzymany według opisanego sposobu. W przykładzie III-cim redukcję acetaldołu przeprowadzono w obecności alkoholu butylowego, stosując katalizator niklowy, wytworzony w zwykły sposób.

Wreszcie w przykładzie IV-tym otrzymano 1,3-butylenoglikol według niniejszego wynalazku.

Przykład I. 450 g surowego aldolu, uwolnionego od niezmienionego aldehydu octowego i zachowującego się obojętnie wobec lakmusu, rozcieńczono 450 g wody. Następnie mieszaninę zadano 20 g wysoko aktywnego katalizatora niklowego (zawierającego 10 g Ni), otrzymanego zapomocą stopniowanej redukcji związku niklowego stopniowo zwiększającymi ilościami wodoru, i w temperaturze od 50° — $100^{\circ}C$ traktowano ją wodorem pod ciśnieniem 40 atm. W ciągu trzech godzin zostało pochłonięte 70 l wodoru, poczem pochłanianie szybko osłabło, aby po 5 godzinach (licząc od początku pochłaniania) ustać zupełnie. Ilość pochłoniętego wodoru wynosiła wtedy 81 litrów. (450 g aldolu wymagają teoretycznie do całkowitej redukcji 114 l wodoru).

Produkt redukcji rozpadł się na dwie warstwy, z których górna była zabarwiona mocno żółto i pachniała znanymi produktami kondensacji aldehydu krotonowego. W dolnej, zielonej warstwie można było wykryć nikiel, co należy przypisać rozkładowi katalizatora. Ani z dolnej, ani z górnej warstwy nie można było wyosobnić butylenoglikolu.

Przykład II. 450 g surowego aldolu, jak w przykładzie I, rozcieńczono 450 g 96%-owego alkoholu, mieszaninę zadano 20 g katalizatora niklowego i w temperaturze 50° do $100^{\circ}C$ traktowano wodorem pod ciśnieniem 40 atm. W ciągu 200 minut pochłonięto się 100 l wodoru, a wreszcie po upływie 250 min (licząc od początku reakcji) absorbcja ustała, poczem stwierdzono, że całkowita ilość pochłoniętego wodoru wynosiła 110 litrów.

Mieszanina reakcyjna po odsączeniu katalizatora była lekko żółta i słabo pachniała aldehydem masłowym. Podczas destylacji w próżni po odpędzeniu alkoholu etylowego przeszła najpierw niewielka

ilość aldehydu masłowego i alkoholu butylowego, a następnie 1,3-butylenoglikol.

Przykład III. Katalizator otrzymano, jak niżej: na 70 części sproszkowanego pulmeksu wprowadzono 149 części azotanu niklu w postaci stężonego roztworu i wysuszono. Mieszaninę zredukowano w strumieniu wodoru w rurze w temperaturze 350° — $400^{\circ}C$. Otrzymany katalizator zawiera 30% niklu.

450 g surowego aldolu, jak w przykładzie I, rozcieńczono 450 g alkoholu butylowego i zadano 100 g katalizatora, otrzymanego wyżej opisanym sposobem, poczem traktowano wodorem w temperaturze 100° do $110^{\circ}C$ pod ciśnieniem 40 atmosfer. Pochłanianie rozpoczęło się w $70^{\circ}C$. Po 180 minutach pochłonięto się 80 litrów, a po 240 min (licząc od początku reakcji) 100 litrów wodoru.

Produkt redukcji pachniał aldehydem masłowym i był słabo żółto zabarwiony. Destylacja w próżni dała, oprócz użytych 450 g alkoholu butylowego, 15 g aldehydu masłowego, 25 g alkoholu butylowego, 380 g glikolu butylenowego i 40 g wysokowrzącej pozostałości.

Przykład IV. 450 g surowego aldolu, jak w przykładzie I, rozcieńczono 450 g alkoholu butylowego, mieszaninę zadano 20 g wysoko aktywnego katalizatora niklowego, otrzymanego wyżej opisanym sposobem stopniowanej redukcji, a następnie traktowano wodorem w temperaturze 50° do $100^{\circ}C$ pod ciśnieniem 40 atmosfer. Pochłanianie wodoru rozpoczęło się już w temperaturze 35° , a skończyło się po 130 minutach. Całkowita ilość pochłoniętego wodoru wynosiła 120 litrów.

Produkt redukcji po usunięciu katalizatora był zaledwie słabo żółty i pachniał alkoholem butylowym. Podczas destylacji w próżni po odpędzeniu niewielkiej ilości aldehydu masłowego oraz użytego alkoholu butylowego otrzymano z bardzo dobrą (95%-ową) wydajnością 1,3-butylenoglikol.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania 1.3-butylenoglikolu przez redukcję acetaldołu wodorem pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze, przy użyciu katalizatorów i środków rozcieńczających, znamienny tem, że jako środek rozcieńczający stosuje się alkohol butylowy, a jako katalizator metale ciężkie, jak nikiel lub miedź, wytworzone przez redukcję ich związków wodorem, zmieszanym z gazem obojętnym tak, iż w pierwszym

stadium redukcji wodór użyty jest w możliwie niskiej temperaturze i małym stężeniu, następnie w dalszych stadjach — w coraz wyższych stężeniach, a wreszcie — w postaci czystej.

Lonza Elektrizitätswerke
und Chemische Fabriken
Aktiengesellschaft.

Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.