



Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 06.V.1963 (P 101 494)

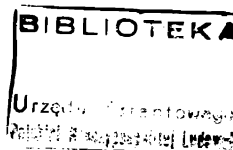
Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.V.1965

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c

UKD



69/02.

Twórca wynalazku: mgr inż. Lucjan Cichoń

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

## Sposób jednoczesnego wytwarzania octanu butylu i maślanu etylu

1

W powszechnie znanych i stosowanych sposobach wytwarzania octanu butylu i maślanu etylu używa się jako surowców alkoholu butylowego i kwasu octowego dla octanu butylu, a alkoholu etylowego i kwasu masłowego dla maślanu etylu. Sposoby te polegają na estryfikacji alkoholi kwasami w obecności znanych katalizatorów.

Wytwarzane według tych sposobów octan butylu i maślan etylu otrzymywane są oddzielnie w różnych urządzeniach i w różnych technologiach produkcyjnych.

Wiadomo również, że estry proste wytwarza się z aldehydów w drodze reakcji zachodzącej między cząsteczkami tego samego aldehydu pod katalitycznym wpływem alkoholatów glinu, aktywowanych dodatkami chlorku glinu, chlorku żelaza oraz chlorku cynku.

Reakcje te znane są pod nazwą reakcji Tiszczenki. W ten sposób wytwarza się również octan etylu z aldehydu octowego oraz maślan butylu z aldehydu masłowego.

Przedmiotem wynalazku jest sposób jednoczesnego wytwarzania octanu butylu i maślanu etylu przez reakcję między cząsteczkami dwóch różnych aldehydów w obecności katalizatora. W tym celu poddaje się reakcji aldehyd octowy i aldehyd masłowy w obecności katalizatora w postaci etanolanu glinu lub butanolanu lub etanolanobutanolanu glinu lub mieszaniny etanolanu glinu i butanolanu

2

glinu, aktywowanych dodatkiem wody, chlorku żelazowego i chlorku glinowego w roztworze octanu etylu lub innego bezwodnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie estru otrzymywanego w procesie według wynalazku, przy czym ilość wolnych alkoholi w roztworze katalizatora nie powinna przekraczać 3%.

Proces prowadzi się w środowisku bezwodnym w temperaturze 0—80°C przy czym najlepsze wyniki otrzymuje się w zakresie temperatur 25—50°C pod ciśnieniem koniecznym dla utrzymania składników w fazie ciekłej. W przeprowadzeniu reakcji przeszkadzają kwasy organiczne i nieorganiczne oraz alkohole. W wyniku reakcji otrzymuje się mieszaninę estrów; octanu butylu, maślanu etylu oraz octanu etylu i maślanu butylu.

Mieszaninę otrzymanych estrów oddziela się od katalizatora i produktów ubocznych przez destylację, a następnie wyodrębnia poszczególne estry przez destylację frakcjonowaną okresowo lub ciągle w znanych, powszechnie stosowanych urządzeniach.

W ten sposób otrzymuje się poszczególne estry lub stosowane w przemyśle ich mieszaniny np. mieszaninę octanu etylu z 10—15% octanu butylu stosowaną jako rozpuszczalnik lakierów nitrocelulozowych.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymywanie z aldehydów w jednym urządzeniu estrów prostych lub estrów mieszanych. Dla wytwarza-

nia tych estrów w drodze znanych reakcji estryfikacji należy uprzednio otrzymać odpowiednie kwasy i alkohole w specjalnych urządzeniach, a następnie prowadzić reakcję estryfikacji w innych urządzeniach.

Sposób według wynalazku pozwala na szybką i łatwą zmianę profilu produkcji w zależności od zapotrzebowania na poszczególne estry. Zastosowanie sposobu według wynalazku umożliwia dodatkowo otrzymywanie octanu butylu i maślanu etylu w istniejących urządzeniach, produkujących dotychczas tylko octan etylu metodą Tiszczenki.

Sposób według wynalazku pozwala na regulowanie stosunku ilościowego otrzymywanych estrów przez zmianę proporcji reagentów oraz składu katalizatora. Zmiana składu katalizatora w kierunku wzrostu udziału etanolanów przy zmniejszeniu lub wyeliminowaniu udziału butanolanów prowadzi przy ustalonych proporcjach reagentów i parametrach reakcji do wzrostu ilości maślanu etylu i octanu etylu w produktach reakcji.

Zmiana składu w kierunku odwrotnym prowadzi do wzrostu ilości octanu butylu i maślanu butylu w produktach reakcji.

Nadmiar aldehydu masłowego prowadzi do zwiększenia ilości powstałych maślanów i octanu butylu, natomiast nadmiar aldehydu octowego prowadzi do przesunięcia reakcji w kierunku octanów i maślanu etylu.

Sposób jednoczesnego wytwarzania octanu butylu i maślanu etylu według wynalazku może być prowadzony okresowo lub ciągle w dowolnym urządzeniu, zapewniającym dokładne wymieszanie reagentów i odbieranie wywiązywanego w czasie reakcji ciepła przy zachowaniu podanych zakresów temperatur.

Sposób jednoczesnego wytwarzania octanu butylu i maślanu etylu według wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na przykładzie wykonania.

Przykład I. Do trójszyjnej kolby 500 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr wprowadza się 360 g bezwodnej mieszaniny, 255 g aldehydu octowego i 105 g aldehydu masłowego. Kolbę umieszcza się w kąpeli chłodzącej i po uruchomieniu mieszadła wkrapla w ciągu kilkunastu minut 25–35 ml aktywowanego roztworu etanolanu glinu w octanie etylu, sporządzonego według przykładu VII. Wkrapla się 1–2% katalizatora w przeliczeniu na suchą pozostałość w stosunku do użytej ilości aldehydów. Kolbę chłodzi się nie dopuszczając do wrzenia cieczy i przez dalsze 15–20 minut utrzymuje temperaturę w granicach 30–35°C. Otrzymaną mieszaninę estrów oddziela się od katalizatora i produktów ubocznych przez destylację, po czym wyodrębnia poszczególne estry przez destylację frakcjonowaną.

W wyniku reakcji otrzymuje się do 100 g octanu butylu i maślanu etylu, oraz do 240 g octanu etylu i maślanu butylu. Reakcja przebiega z wydajnością ponad 90%, całkowite przereagowanie należy od aktywności i ilości użytego katalizatora.

Przykład II. Do rurowego wymiennika ciepła wprowadza się w sposób ciągły bezwodną mieszaninę aldehydów, zawierającą 10–30% aldehydu masłowego i 70–90% aldehydu octowego

w ilości 1000 kg/h oraz aktywowany roztwór etanolanu glinu w octanie etylu sporządzony według przykładu VII w ilości odpowiadającej 1–2% suchej substancji w stosunku do użytych aldehydów, przy czym ważne jest dokładne zmieszanie reagentów z katalizatorem. Środowisko reakcji chłodzi się przeponowo solanką utrzymując temperaturę 35–44°C przy ciśnieniu około 3 atn. Wielkość reaktora winna zapewnić czas reakcji ponad 30 minut. Otrzymaną mieszaninę estrów oddziela się od katalizatora i produktów ubocznych przez destylację, po czym wyodrębnia poszczególne estry przez destylację frakcjonowaną. Wydajność reakcji wynosi ponad 90%. Przereagowanie aldehydu można zwiększyć kosztem zużycia katalizatora, rośnie jednak ilość produktów ubocznych.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I lub II z tym, że stosuje się roztwór butanolanu glinu sporządzony według przykładu VIII. W wyniku reakcji otrzymuje się mieszaninę zawierającą więcej estrów butylowych.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I lub II z tym, że stosuje się roztwór etanolanobutanolanu glinu sporządzony według przykładu IX.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie I lub II z tym, że stosuje się roztwór mieszaniny etanolanu i butanolanu glinu sporządzony według przykładu X.

Przykład VI. Postępuje się jak w przykładzie I lub II z tym, że stosuje się roztwór katalizatora sporządzony według przykładu XI.

Przykład VII. Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną i mieszadło, wprowadza się 7 g wiórek aluminiowych, 130 ml bezwodnego octanu etylu oraz 10 ml alkoholu etylowego absolutnego i 0,3–0,6 g wody. Następnie wsypuje się 4 g chlorku glinu przy energicznym mieszanii. Całość ogrzewa się do wrzenia w ciągu 8-miu godzin. W tym czasie wkrapla się dalsze 30 ml alkoholu etylowego, 130 ml bezwodnego octanu etylu i 0,3–0,6 g wody. Ogrzewanie prowadzi się 36–48 godzin, po czym dodaje się 1,2–1,6 g chlorku żelazowego i pozostawia roztwór katalizatora przez 2–4 doby w temperaturze 25–35°C. Po upływie tego czasu dojrzały katalizator może być stosowany do reakcji.

Przykład VIII. Katalizator sporządza się jak w przykładzie VII z tym, że zamiast alkoholu etylowego stosuje się bezwodny alkohol butylowy.

Przykład IX. Roztwór katalizatora sporządza się jak w przykładzie VII z tym, że zamiast alkoholu etylowego stosuje się mieszaninę alkoholu etylowego z alkoholem butylowym, otrzymując roztwór etanolanobutanolanu glinu.

Przykład X. Oddzielnie sporządza się dwie partie katalizatora jak w przykładzie VII i w przykładzie VIII, po czym roztwory miesza się ze sobą.

Przykład XI. Roztwór katalizatora sporządza się jak w przykładach VII–X z tym, że zamiast octanu etylu stosuje się inny bezwodny rozpuszczalnik organiczny, korzystnie ester otrzymywany w procesie według wynalazku.

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób jednoczesnego wytwarzania octanu butylu i maślanu etylu, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się aldehyd octowy i aldehyd masłowy w środowisku bezwodnym w temperaturze 0—80°C, korzystnie 25—50°C, przy ciśnieniu wyższym od prężności par mieszaniny reakcyjnej, w obecności katalizatora w postaci etanolanu glinu lub butanolanu glinu lub ich mieszaniny lub etanolanobutano-

lanu glinu, aktywowanych dodatkiem wody, chloru żelazowego oraz chlorku glinu w roztworze bezwodnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie estru otrzymywanego w wyniku reakcji, najkorzystniej octanu etylu, przy czym ilość wolnych alkoholi w roztworze katalizatora nie powinna przekraczać 3%, następnie otrzymaną mieszaninę estrów oddziela się od katalizatora i produktów ubocznych przez destylację, po czym wyodrębnia poszczególne estry przez destylację frakcjonowaną.