

Warszawa, 17 lutego 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



CO7 c 27/90

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24289.

Kl. 12 o, 19/03.

NaamlOOze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Haga, Niderlandy).

Sposób wytwarzania nienasyconych alkoholi lub nasyconych związków karbonylowych.

Zgłoszono 29 września 1933 r.

Udzielono 19 grudnia 1936 r.

Pierwszeństwo: 4 października 1932 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wiadomo, że chlor w związkach typu alylowego reaguje znacznie łatwiej niż w izomerycznych z nimi związkach typu winylowego. Dzięki temu przy traktowaniu mieszanin dwóch rodzajów chlorków pewnymi odczynnikami chlorki typu alylowego przechodzą w inne związki, np. alkohole, aldehydy, ketony, estry, aminy i t. d., podczas gdy chlorki typu winylowego pozostają zasadniczo obojętne.

Stwierdzono, że nienasycone alkohole i izomeryczne nasycone związki karbonylowe albo izomeryczne nasycone związki karbonylowe można otrzymywać przez działanie substancjami zasadowymi na

nienasycone organiczne związki chlorowcowe o jednym co najmniej atomie chlorowca przy atomie węgla połączonym z innymi członami wiązaniem pojedynczym, zawierające trzeciorzędowy atom węgla w cząsteczce, np. chlorek izobutenylowy, przy czym reakcję tę przeprowadza się w obecności wody w temperaturach od 80 do 250°C i pod ciśnieniem od 2 do około 100 atm.

W celu otrzymania alkoholu nienasyconego jako produktu głównego działa się na nienasycone chlorki bardzo mocną zasadą, np. wodorotlenkiem potasowca lub wapniowca w temperaturach wahających

się w granicach między 80° a 250°C . W temperaturach niższych, t. j. 65° — 70°C , szybkość reakcji jest znacznie mniejsza, co wymaga zastosowania wielkich naczyń reakcyjnych. W wyższych zaś temperaturach tworzą się aldehydy i ketony, jak również produkty polimeryzacji i kondensacji, zmniejsza się natomiast wydajność alkoholu, zwłaszcza jeżeli mieszanie jest niedostateczne.

Nienasycone alkohole otrzymane przez hydrolizę chlorków można przetworzyć w aldehydy lub ketony przez przegrupowanie metameryczne. Stwierdzono, że przegrupowanie to może być spowodowane przez zakwaszenie i może się odbywać w każdej części masy reakcyjnej, w której wytwarza się odczyn kwaśny wskutek wydzielania się kwasu solnego dzięki hydrolizie. W celu uniknięcia tego przy wytwarzaniu alkoholi dobrze jest masę reakcyjną dokładnie mieszać aż do ukończenia hydrolizy, wskutek czego cały uwolniony kwas solny zostaje natychmiast zobojętniony ługiem. Mieszanie to powinno być szybsze w wyższych temperaturach.

Ażeby obejść się bez dużych naczyń ciśnieniowych zaopatrzonych w mieszanadła dobrze jest stosować naczynie reakcyjne wykonane z rur połączonych szeregowo lub równolegle, przez które masa reakcyjna przepływa z żadaną szybkością. Na całej długości rur mogą być umieszczone przegrody z otworami osadzone w takich odstępach, ażeby masa była stale w ruchu. Rurowe naczynie reakcyjne jest podzielone na dwie części główne. Pierwsza część jest umieszczona w piecu lub w płaszczu parowym albo w innym ośrodku ogrzewającym i służy do podwyższania temperatury masy od 80° do 250°C , a przez to do zapoczątkowania reakcji. Druga część naczynia reakcyjnego jest umieszczona zewnątrz ośrodka ogrzewającego i urządzona tak, że wskutek oddawania ciepła ota-

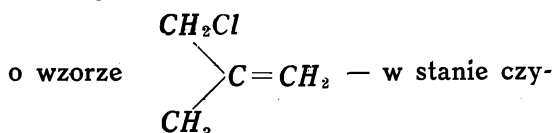
czającej atmosferze albo oziębiania odpowiednim czynnikiem rozprasza pewną ilość ciepła zasadniczo równą ilości ciepła uwolnionej w naczyniu wskutek reakcji. Dzięki temu proces może być prowadzony sposobem ciągłym.

Ponieważ dobrze jest przeprowadzać reakcję w fazie ciekłej, przeto w naczyniu reakcyjnym należy utrzymywać ciśnienie, co najmniej równe sumie cząstkowych prężności par odczynników i produktów powstających. Najlepiej jest pracować pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia atmosferycznego, ponieważ pozwala to na zastosowanie wyższych temperatur, które zwiększają szybkość reakcji. Wyższe ciśnienie utrzymuje większość chlorowcowych nienasyconych związków organicznych w roztworze. W celu otrzymywania aldehydów lub ketonów stosuje się zasady o słabym tylko charakterze zasadowym, np. zasadowy octan ołowiu, zasadowy azotan bizmutu, zasadowy węglan bizmutu, wodorotlenek ołowiu, wodorotlenek żelazowy, wodorotlenek żelazawy i podobne, najlepiej zaś jest używać dwuwęglanów potasowców lub węglanów wapniowców. Unika się przy tym stosowania silnych ługów, stwierdzono bowiem, że ich obecność w masie reakcyjnej powoduje polimeryzację otrzymanych aldehydów lub ketonów. W naczyniu reakcyjnym można z korzyścią utrzymywać wspomniane wyżej temperatury i odpowiednie ciśnienia.

Proces rozdzielania produktów reakcji musi być dostosowany do ich charakteru. Jeżeli produkty te wykazują wysoki punkt wrzenia i nie mogą być destylowane bez rozkładu, wówczas dobrze jest oziębć mieszaninę reakcyjną i albo pozwolić jej rozdzielić się na dwie warstwy, przy czym produkty żądane odzyskuje się z jednej z tych warstw, albo jeżeli mieszanina jest jednorodna, jak to ma miejsce w przypad-

ku, gdy produktem jest glikol, można odparować go pod dowolnym ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym i t. d. Jeżeli produkty reakcji są lotne, wówczas dobrze jest oddestylować je z autoklawu lub poddać je frakcjonowaniu w kolumnie.

Przykład I. Na chlorek izobutenylowy



stym albo z domieszką izomerycznego z nim chlorku dwumetylowinyloвого o wzorze $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCl}$ działa się 12%owym roztworem wodnym wodorotlenku sodu doprowadzając ciecz do naczynia reakcyjnego w takim stosunku, aby wpływało około 1—25% więcej roztworu ługu, niż tego potrzeba do uwolnienia całej ilości chloru zawartego w doprowadzanym chlorku izobutenylowym. Stężenie odczynników dobiera się tak, aby po ukończeniu reakcji w ciekłej fazie produktów reakcji nie było więcej niż 30% alkoholu, przy czym najlepiej jest utrzymywać stężenie w granicach 20% — 25%. Stwierdzono przy tym, że większe stężenie powoduje niepożądane reakcje wtórne, np. eteryfikowanie.

Materiał wyjściowy doprowadza się do naczynia reakcyjnego w ten sposób, aby każda część masy reakcyjnej przechodziła przez nieogrzaną część naczynia reakcyjnego w ciągu trzech do pięciu minut, a doprowadzanie ciepła do węzownicy ogrzewającej jest regulowane tak, aby temperatura masy reakcyjnej u wylotu części ogrzewającej naczynia wahała się w granicach 100°C — 150°C. W tych warunkach w celu niedopuszczenia do parowania należy utrzymywać w naczyniu reakcyjnym ciśnienie nie przewyższające 17 atm. Konieczność zastosowania większych ciśnień może być spowodowana oporem węzownicy i t. d.

W powyższych warunkach i w podanym czasie chlorek izobutenylu, praktycznie biorąc, całkowicie przechodzi w izobutenol, podczas gdy obecny chlorek dwumetylowinyloвого pozostaje zasadniczo niezmieniony. Masa reakcyjna jest stale doprowadzana pod ciśnieniem z naczynia reakcyjnego do wyparnicy, w której panuje ciśnienie prawie równe ciśnieniu atmosferycznemu. Wskutek zmniejszenia ciśnienia następuje parowanie alkoholu, niezmiennego chlorku dwumetylowinyloвого i pewnej części wody. W razie potrzeby parowanie można podtrzymywać przez podgrzewanie wyparnicy w jakikolwiek sposób.

Pary wywiązujące się w wyparnicy frakcjonuje się następnie w odpowiedniej kolumnie, przy czym alkohol, woda i chlorek typu winylowego uchodzą z górnej części kolumny.

Wiadomo, że izobutenol i woda tworzą mieszaninę azeotropową. Pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym mieszanina ta składa się z 65,8% wagowych alkoholu i 34,2% wody, przy czym jej temperatura wrzenia wynosi 92,5°C. Pary wypływające z góry kolumny frakcjonującej zawierają izobutenol i wodę w tym stosunku. Stwierdzono również, że skoro para ta zostaje skroplona, a skropliny oziębione do 15° — 20°C, wtedy dzielą się one na dwie fazy. Górna faza stanowiąca wagowo około 76% całości składa się z 78% wagowych alkoholu i 22% wody. Dolna faza stanowiąca wagowo około 24% całej masy zawiera 20% wagowych alkoholu i 80% wody.

Górna faza może być następnie odwodniona, np. przez destylację w aparacie frakcjonującym. Woda zostaje wtedy usunięta w postaci mieszaniny azeotropowej. Część wody można też usunąć przez dodanie soli przed destylacją. Bezwodny izobutenol, którego temperatura wrzenia

pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi 114,2°C, destyluje później. Alkohol zawarty w dolnej fazie zostaje oddestylowany jako mieszanina azeotropowa, większa zaś część zawartej w tej fazie wody destyluje później.

Chlorek dwumetylowinylowy (o punkcie wrzenia = 68,5°C) w znacznym stopniu przyczynia się do wydzielania wody z mieszaniny alkoholu i wody. Chlorek ten miesza się we wszelkich stosunkach z izobutenolem, nie rozpuszcza się jednak w wodzie, przeto gdy jest on obecny w skroplinach, górna faza skroplin jest bogatsza w alkohol, co przyczynia się do jego odwodnienia. Chlorek dwumetylowinylowy daje się łatwo usunąć z alkoholu przez oddestylowanie.

Przy przeprowadzaniu procesu w powyższy sposób otrzymuje się wydajność izobutenolu wynoszącą 94—96% ilości teoretycznej.

W celu przemiany chlorku izobutenyloвого na aldehyd izomasłowy postępuje się w podobny sposób biorąc węglan wapnia zamiast roztworu ługu. Temperaturę w naczyniu reakcyjnym utrzymuje się w granicach 80° — 250°C, a otrzymane produkty rozdziela się przez oddestylowanie w sposób podobny do wyżej opisanego. Oprócz aldehydu izomasłowego otrzymuje się jako produkty uboczne izobutenol, aldol izomasłowy, oktandiol, alkohol izobutyłowy i sole kwasu izomasłowego oraz hydroksyoktyłowego.

Przykład II. 154 kg chlorku izobutenyloвого, zawierającego pewną ilość chlorku izokrotyłowego, i 750 kg 10%-owego roztworu ługu sodowego umieszczono w autoklawie wyposażonym w mieszadło, po czym mieszaninę podgrzano do 120°C i mieszano w ciągu 20 minut. Początkowe ciśnienie wynosiło 5 atm, a końcowe 3 atm.

Z produktu reakcji otrzymano dzięki destylacji frakcjonowanej nieznaczną ilość niezmienionego chlorku izokrotyłowego (około 3%), jako mieszaninę azeotropową z wodą (o punkcie wrzenia 60 — 70°C), oraz 167 kg mieszaniny azeotropowej izobutenolu i wody (o punkcie wrzenia 92,5°C). Mieszanina ta zawierała 116 kg izobutenolu, co odpowiada 95% wydajności w przeliczeniu na chlorek.

Przykład III. Zmieszano 500 kg (5,53 kg/mol = 5530 moli) chlorku izobutenyloвого zawierającego nieco chlorku izokrotyłowego z 2030 kg 12%-owego roztworu ługu sodowego (zawierającego 6,08 moli wodorotlenku sodu), po czym mieszaninę doprowadzono do układu rurowego przy pomocy opisanego powyżej układu dwóch pomp, które doprowadzają do rury reakcyjnej cieczy reakcyjne we właściwym stosunku ilościowym. Ten układ rurowy utrzymywano w temperaturze 130° — 140°C, a mieszaninę doprowadzano z taką szybkością, że czas reakcji wynosił 4 minuty. Ciśnienie wynosiło 34 atm.

Produkt reakcji odprowadzano stale do wyparnicy i aparatu frakcjonującego pod ciśnieniem 13 atm. Podczas pierwszej destylacji mieszaninę azeotropową izobutenolu, niezmienionego chlorku izokrotyłowego i wody oddzielano od „zużytego ługu”, który był ciągle odprowadzany. Gromadzono tylko górną warstwę mieszaniny azeotropowej, podczas gdy dolna warstwa stale powracała do części zasilającej aparatu frakcjonującego.

Skropliny ważyły 590 kg. Przez dalsze frakcjonowanie z mieszaniny wydzielono chlorek izokrotyłowy jako mieszaninę azeotropową z wodą (punkt wrzenia frakcji w granicach 60° — 80°C). Pozostałość w naczyniu była zasadniczo mieszaniną surowego izobutenolu i wody. Otrzymano 378 kg (5,25 kg/mol) bezwodnego izobutenolu, co

odpowiada 95% molowym w stosunku do chlorku użytego do reakcji.

Otrzymane chlorki izokrotylowe ważyły 15 kg (0,17 mola) lub 3% molowe w stosunku do chlorków wziętych do reakcji. 2% molowe stanowiły straty podczas reakcji.

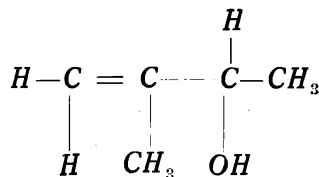
Przykład IV. Do autoklawu wprowadzono 108,8 kg chlorku izobutenyloвого, 400 kg wody i 48,8 kg wodorotlenku wapnia, po czym mieszaninę podgrzano do 130°C pod ciśnieniem 6 atm silnie ją mieszając. Reakcja została ukończona w ciągu 20 minut.

Z produktu reakcji otrzymano 129 kg mieszaniny azeotropowej izobutenolu i wody. Mieszanina ta zawierała 82 kg izobutenolu, czyli 95% molowych w stosunku do pierwotnej ilości chlorku.

Oprócz izobutenolu otrzymano 2,6% molowych chlorku izokrotylowego; 2,4% molowe chlorku stanowiły straty.

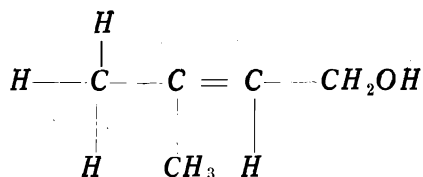
Przykład V. Do autoklawu wyposażonego w mieszadło wprowadzono 31,4 kg surowych chlorowanych amylenów trzeciorzędowych z frakcyj oleju skalnego (chlorków izopentenylowych) zawierających 15% innych chlorków, które składały się z jednochlorków pentanu, chlorku metyloetylowinyloвого i chlorku trójmetylowinyloвого, 13,2 kg wodorotlenku sodu i 200 kg wody. Autoklaw podgrzano do temperatury 120°C. Ciśnienie wynosiło 4 atm. Reakcja została ukończona po 20 minutach.

Z produktu reakcji wydzielono mieszaninę dwóch nienasyconych alkoholi, z których po frakcjonowaniu otrzymano 12,5 kg produktu o wzorze:



którego mieszanina azeotropowa z wodą wrzała w temperaturze 90°C. Sam alkohol po odwodnieniu wrzał w temperaturze 115° — 116°C i posiadał ciężar właściwy 0,841.

Druga frakcja ważyła 4,8 kg, wrzała w temperaturze 135° — 140°C; jej ciężar właściwy wynosił 0,863 i była ona utworzona z produktu o wzorze:



którego mieszanina azeotropowa z wodą wrzała w temperaturze 96°C, skład jej zaś stanowiło: 53,3% alkoholu i 46,7% wody. Produkty te stanowią 66% wydajności w stosunku do całkowitej ilości chlorków. Chlorki typu winyloвого i jednochlorki

pentanowe pozostały zasadniczo niezmienione.

Przykład VI. 2010 g (10 moli) mieszaniny następujących nienasyconych chlorków izomerycznych:

Δ 2 - 1 - fenylo - 2 - chlorometylo - 3 - chloropropenu,
 Δ 1 - 1 - fenylo - 1 - chloro - 2 - chlorometylopropenu,
 Δ 2 - 1 - fenylo - 1 - chloro - 2 - metylo - 3 - chloropropenu

zmieszano z 4400 g 10%-owego ługu (11 moli NaOH) i podgrzewano w autoklawie przy jednoczesnym mieszaniu w ciągu 30 min do 120°C . Ciśnienie wynosiło 2 atm.

Produktami reakcji były odpowiednie nienasycone chloroalkohole:

Δ 2 - 1 - fenylo - 2 - hydroksymetylo - 3 - chloropropen,
 Δ 1 - 1 - fenylo - 1 - chloro - 2 - hydroksymetylopropen,
 Δ 2 - 1 - fenylo - 1 - hydroksy - 2 - metylo - 3 - chloropropen.

Wydajność była prawie ilościowa.

Przykład VII. Do autoklawu zaopatrzonego w mieszadło wprowadzono 27,2 kg chlorku izobutenylowego i 33 kg węglanu wapnia w postaci zawiesiny w 200 kg wody. Autoklaw podgrzano do temperatury 140°C , po czym temperatura podniosła się wskutek ciepła reakcji do 150°C ; ciśnienie wynosiło 55 atm.

Z produktu reakcyjnego oddzielono 12,2 kg aldehydu izomasłowego i 4 kg izobutenolu, co odpowiada 80% w stosunku do użytego chlorku.

Przykład VIII. 16 kg wodorotlenku sodu i 200 kg wody wprowadzono do autoklawu i podgrzano do 170°C . Ciśnienie w autoklawie wynosiło 23 atm. Następnie do autoklawu wprowadzono 33,3 kg chlorku izobutenylowego. Wskutek ciepła reakcji temperatura wzrosła do 180°C . Ładunek utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 60 minut przy jednoczesnym mieszaniu.

Z produktu reakcji wydzielono 6,6 kg aldehydu izomasłowego, 9,6 kg mieszaniny izobutenolu i alkoholu izobutyloвого, 3,6 kg kwasu izomasłowego i 6,5 kg 2,2,4 - trójmetylopentadiolu 1.3 (izooktandiolu), przy

czym wszystkie produkty wyniosły 96 moli w stosunku do użytego chlorku.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania nienasyconych alkoholi lub izomerycznych nasyconych związków karbonylowych przez działanie substancjami zasadowymi na nienasycone organiczne związki chlorowcowe o jednym co najmniej atomie chlorowca przy atomie węgla połączonym z innymi członami wiązaniem pojedynczym, zawierające trzeciorzędowy atom węgla, np. chlorek izobutenylowy, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w obecności wody w temperaturach od 80° — 250°C i pod ciśnieniem 2 — 100 atm, przy czym w celu otrzymania większej wydajności aldehydów lub ketonów utrzymuje się kwaśny odczyn masy reakcyjnej i przeprowadza reakcję w wyższej temperaturze.

Naamlooze Vennootschap
de Bataafsche Petroleum
Maatschappij.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

