

Warszawa, dnia 2 kwietnia 1952 r.

C 07c 47/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34770

Kl. 12 o, 7/03

Les Usines de Melle
(Melle, Deux Sèvres, Francja)

Sposób wytwarzania aldehydu masłowego

Udzielono z mocą od dnia 15 lipca 1949 r.
Pierwszeństwo: 20 sierpnia 1948 r. (Francja)

Wiadomo, że aldehyd masłowy można otrzymać przez uwodornianie aldehydu krotonowego. Mimo stosowanych ostrożności nie udawało się jednak dotychczas ograniczyć reakcji do uwodorniania wiązania etylenowego i uniknąć w dostatecznym stopniu uwodorniania grupy aldehydowej. Toteż według znanych sposobów otrzymuje się zawsze obok aldehydu masłowego, produktu pożądanego, znaczne ilości butanolu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób, pozwalający na otrzymywanie aldehydu masłowego z dużą wydajnością.

Sposób ten, będący sposobem uwodorniania na gorąco w obecności katalizatorów zdolnych do uwodorniania aldehydu krotonowego na butanol, polega na przepuszczaniu nad katalizatorem aldehydu krotonowego w mieszaninie z butanolem, który następnie regeneruje się i kieruje się z powrotem do strefy reakcyjnej.

Na jedną cząsteczkę aldehydu krotonowego wprowadza się do komory reakcyjnej 1 — 5, najkorzystniej 2 — 3 cząsteczek butanolu w mieszaninie z 1 — 2 cząsteczkami wodoru, pochodzącego np. z odwodorniania alkoholu.

Według najkorzystniejszej postaci przeprowadzania sposobu mieszaninę aldehydu krotonowego, butanolu i wodoru prowadzi się przez katalizator miedziowy, utrzymywany w temperaturze 150 — 220° C, najkorzystniej 150 — 200° C. Osiąga się stopień przetworzenia aldehydu krotonowego większy niż 95%, przy czym, zależnie od warunków reakcji, ilość utworzonego ubocznie butanolu sprowadza się prawie do zera. Otrzymuje się poza tym 6 — 9% wyżej wrzących produktów, składających się przeważnie z maślanu butylu.

W celu uproszczenia sposobu można stosować aldehyd krotonowy nasycony wodą, np. aldehyd

tworzący górną warstwę mieszaniny azeotropowej woda — aldehyd krotonowy, otrzymywanej z reakcji krotonizacji alkoholu.

Surowy produkt uwodorniania frakcjonuje się następnie przez destylację. W pierwszej kolumnie odciąga się jako pierwszą frakcję wodny aldehyd masłowy, zawierający 95 — 96% aldehydu masłowego, a następnie wodę, którą destyluje się dodatkowo w celu odayskania rozpuszczonego aldehydu masłowego. W drugiej kolumnie regeneruje się bezwodny butanol, zawierający niewielką ilość nie przetworzonego aldehydu krotonowego, i butanol ten kieruje się z powrotem do komory reakcyjnej. U podstawy tej drugiej kolumny odciąga się bezwodną mieszaninę produktów ciężkich, zawierającą ewentualnie nieco butanolu. Mieszaninę tę można rozdzielić przez destylację.

Jeśli do reakcji użyje się bezwodnego aldehydu krotonowego, wówczas w pierwszej kolumnie otrzymuje się aldehyd masłowy bezwodny.

Niżej podany przykład, nie ograniczający wynalazku, obrazuje, jak wynalazek stosuje się w praktyce.

Przykład. Do komory reakcyjnej zawierającej 120 litrów katalizatora miedziowego i utrzymywanej w temperaturze 165° C wprowadza się na godzinę: 45 litrów aldehydu krotonowego nasyconego wodą, to jest 35 kg aldehydu krotonowego bezwodnego, 92 litry bezwodnego butanolu zregenerowanego, zawierającego około 74 kg butanolu i 0,7 kg aldehydu krotonowego, oraz 17 m³ wodoru.

Całkowita ilość wprowadzonego aldehydu krotonowego wynosi zatem 35,7 kg na godzinę.

Mieszaninę gazów i par opuszczającą komorę poddaje się skraplaniu i ewentualnie przemycaniu w celu odzyskania cennych produktów. Gazy nieskroplone składają się z 4 — 5 m³ wodoru, zawierającego niewielką ilość CO₂ i węglowodorów.

Produkty reakcji poddaje się następnie rozdzielaniu przez destylację w warunkach ogólnych opisanych wyżej.

W pierwszej frakcji z pierwszej kolumny odciąga się 34,2 kg aldehydu masłowego nasyconego wodą, o zawartości 95,6% wagowych czyli 32,6 kg aldehydu masłowego bezwodnego.

W pierwszej frakcji z drugiej kolumny otrzymuje się bezwodną mieszaninę 74 kg butanolu i 0,7 kg aldehydu krotonowego, którą to mieszaninę kieruje się z powrotem do komory reakcyjnej.

U podstawy drugiej kolumny otrzymuje się 2,93 kg produktów ciężkich, zawierających 0,33 kg bezwodnego butanolu i 2,6 kg produktów wrzących w temperaturze 130° — 220° C.

Tak więc z wziętych do reakcji 35,7 kg aldehydu krotonowego przetwarza się 35 kg, czyli procent przetworzenia wynosi

$$\frac{35 \times 100}{35,7} = 98\%$$

W ostatecznym obliczeniu bilans fabrykacyjny przedstawia się następująco:

Aldehyd masłowy czysty: 32,6 kg odpowiadających 31,7 kg aldehydu krotonowego. Wydajność: 90,9%.

Butanol bezwodny: 0,330 kg odpowiadających 0,315 kg aldehydu krotonowego. Wydajność: 0,9%.

Produkty ciężkie: 2,6 kg odpowiadających 2,49 kg aldehydu krotonowego. Wydajność: 7,1%

$$\text{Razem wydajność} \quad 98,9\%$$

Po 1000 godzin przebiegu reakcji nie stwierdzono żadnego zmniejszenia się aktywności katalizatora.

Użyty katalizator miedziowy otrzymuje się działając na ciepło ługiem sodowym na roztwór azotanu miedzi zawierający zawieszoną ziemię okrzemkową, na której strąca się tworzący się wodorotlenek miedzi. Osad odsacza się i przemycwa. Następnie nadaje mu się postać pastylek i redukuje wodorem w komorze katalitycznej.

W celu jaśniejszego wykazania korzyści, osiągniętych ze sposobu według wynalazku w porównaniu do sposobów znanych, opisano niżej proces przeprowadzony w tej samej aparaturze i dokładnie w tych samych warunkach co poprzednio, jednakże bez wprowadzania butanolu. Do komory katalitycznej wprowadza się na godzinę 46 litrów aldehydu krotonowego nasyconego wodą, to jest 35,7 kg aldehydu krotonowego bezwodnego, oraz 17 m³ wodoru.

Produkt reakcji poddaje się rozdzielaniu, przy czym otrzymuje się następujące produkty:

W pierwszej frakcji z pierwszej kolumny otrzymuje się 20,8 kg wodnego aldehydu masłowego, o zawartości 95,6% wagowych czyli 19,9 kg aldehydu masłowego bezwodnego.

W pierwszej frakcji z drugiej kolumny odzyskuje się 6,8 kg aldehydu krotonowego i w pozostałości otrzymuje się 9,4 kg produktów ciężkich zawierających 2,2 kg butanolu.

A zatem z wprowadzonych 35,7 kg aldehydu krotonowego przetwarza się 28,9 kg czyli procent przetworzenia wynosi:

$$\frac{28,9 \times 100}{35,7} = 81\%$$

Bilans procesu przedstawia się więc następująco:
Aldehyd masłowy czysty: 19,9 kg odpowiadających 19,4 kg aldehydu krotonowego. Wydajność 67,0%.

Butanol: 2,2 kg odpowiadające 2,08 kg aldehydu krotonowego. Wydajność: 7,2%.

Produkty ciężkie: 7,2 kg odpowiadające 7 kg aldehydu krotonowego. Wydajność: 24,2%.

Razem wydajność 98,4%

Prowadzenie reakcji w nieobecności butanolu powoduje więc znaczny spadek wydajności aldehydu masłowego na korzyść wydajności butanolu i produktów ciężkich. Jednakże opisane warunki prowadzenia reakcji są dalekie od warunków najbardziej sprzyjających otrzymaniu lepszej wydajności aldehydu masłowego. Prowadząc reakcję w nieobecności butanolu należy w celu osiągnięcia lepszych wyników podwyższyć temperaturę i zwiększyć ilość doprowadzanego aldehydu krotonowego, a zmniejszyć ilość wodoru. Stwierdzono mimo to, że nawet jeśli zachowuje się optymalne warunki, wyniki osiągane są jeszcze znacznie gorsze od wyników, które można osiągnąć prowadząc reakcję w obecności butanolu zgodnie ze sposobem według wynalazku, co widać z niżej podanego przykładu.

Do komory katalitycznej wprowadza się na godzinę 100 litrów aldehydu krotonowego nasyconego wodą, to jest 78 kg aldehydu krotonowego bezwodnego oraz 32 m³ wodoru, przy czym katalizator utrzymuje się w temperaturze 180° C. Po skraplaniu i przemylaniu odprowadza się 6 — 7 m³ na godzinę czystego wodoru. Produkt reakcji poddaje się rozdzielaniu otrzymując następujące produkty:

W pierwszej frakcji z pierwszej kolumny otrzymuje się 57,5 kg aldehydu masłowego nasyconego wodą, o zawartości 95,6% wagowych czyli 55 kg aldehydu masłowego bezwodnego.

W pierwszej frakcji z drugiej kolumny odciąga się 9 kg aldehydu krotonowego, które kieruje się z powrotem do komory reakcyjnej, oraz u podstawy kolumny 15,45 kg produktów ciężkich, zawierających 4,85 kg butanolu bezwodnego i 10,6 kg produktów wrzących w temperaturach od 130° C do 220° C.

Przetwarza się zatem 69 kg aldehydu krotonowego z 78 kg wprowadzonych, co stanowi procent przetworzenia

$$\frac{69 \times 100}{78} = 88,4\%$$

Bilans procesu przedstawia się więc następująco:

Aldehyd masłowy czysty: 55 kg odpowiadających 53,3 kg aldehydu krotonowego, Wydajność: 77,2%.

Butanol bezwodny: 5,5 kg odpowiadających 5,53 kg aldehydu krotonowego. Wydajność: 6,7%.

Produkty ciężkie: 10,6 kg odpowiadających 10,2 kg aldehydu krotonowego. Wydajność: 14,8%.

98,7%

Czas trwania katalizatora zostaje znacznie skrócony w porównaniu do czasu trwania przy użyciu butanolu. Po 180 godzinach prowadzenia reakcji zanotowano gwałtowny spadek, poniżej 60% współczynnika przetworzenia.

Korzyści osiągane przy zastosowaniu sposobu według wynalazku widać jasno, skoro można osiągnąć współczynnik przetworzenia 98% wobec 88%, wydajność aldehydu masłowego 90,9% wobec 77% i wydajność butanolu zaledwie 0,9% wobec 6,7%, i skoro poza tym uzyskuje się wielokrotne przedłużenie czasu trwania aktywności katalizatora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągły wytwarzania aldehydu masłowego przez uwodornianie aldehydu krotonowego na gorąco w obecności katalizatorów zdolnych do uwodorniania aldehydu krotonowego na butanol, znamienny tym, że aldehyd krotonowy przepuszcza się nad katalizatorem w mieszaninie z butanolem, który odzyskuje się z produktów reakcji i kieruje z powrotem do strefy reakcyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się 1 — 5, najkorzystniej 2 — 3 części butanolu na jedną cząsteczkę aldehydu krotonowego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w temperaturze 150 — 220° C, najkorzystniej w temperaturze 150 — 200° C.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że stosuje się katalizator miedziowy, w szczególności katalizator w postaci pastylek, wytworzonych z wodnej zawiesiny ziemi okrzemkowej, na powierzchni której strącono wodorotlenek miedzi, przy czym pastylki te redukuje się wodorem w komorze do produkcji aldehydu masłowego.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że do reakcji stosuje się aldehyd krotonowy nasycony wodą.

Les Usines de Melle

Zastępca: Kolegium Reczników Patentowych