

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49880

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 27.V.1964 (P 104 685)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 13.IX.1965

Kl. 12 g, 4/01

MKP B 01 j M/58

UKD

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Lucjan Cichoń, mgr inż. Jan Kowalczyk

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

Sposób wytwarzania alkoholów glinu jako katalizatorów do produkcji estrów z aldehydów

1

Przy powszechnie znanych i stosowanych sposobach wytwarzania katalizatorów do produkcji estrów z aldehydów otrzymuje się roztwory alkoholów glinu aktywowane dodatkami halogenków metali w wyniku reakcji metalicznego glinu i alkoholi. Jako rozpuszczalniki katalizatorów stosuje się benzen, toluen, czterochlorek węgla i estry, a jako aktywatory halogenki cynku, żelaza, glinu i rtęci. Katalizatory takie stosuje się do wytwarzania octanu etylu z aldehydu octowego i maślanu butylu z aldehydu masłowego. Dla wytworzenia roztworu alkoholów glinu zużywa się na jeden mol glinu 3 mole alkoholu.

Sposób wytwarzania katalizatorów do produkcji estrów z aldehydów według wynalazku polega na wytworzeniu obok alkoholów również oksy i hydroksyalkoholów glinu w drodze reakcji glinu, alkoholu i tlenu lub związków tlenu przebiegającej w roztworze rozpuszczalnika.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie łatwo rozpuszczalnych, aktywnych katalizatorów, przy zmniejszonym o 20—30% zużyciu alkoholu, a uzyskane katalizatory dają o 10—50% mniejsze ilości produktów ubocznych reakcji aldehydów jak acetale, aldole i żywice.

Wytworzenie oksyalkoholów i hydroksyalkoholów glinu jest istotną cechą różniącą sposób według wynalazku od znanych i powszechnie stosowanych sposobów.

Oksyalkoholany i hydroksyalkoholany glinu

2

otrzymuje się przez wprowadzenie tlenu w postaci wolnej lub związanej do środowiska reakcji glinu z alkoholem.

Otrzymane związki tworzą z halogenkami metali bardzo aktywne kompleksy wpływające na przebieg reakcji aldehydów do estrów.

Najłatwiej jest wprowadzić tlen do reakcji w postaci wodorotlenku glinu, tlenku glinu lub wody.

Najlepsze wyniki uzyskuje się gdy ilość wprowadzonego tlenu nie przekracza 35% ilości użytego glinu metalicznego.

W związku z wprowadzeniem tlenu należy stosować ilości dowolnego alkoholu lub mieszaniny alkoholi mniejsze niż wynika to z reakcji stechiometrycznej dla wytworzenia alkoholów. Najlepsze wyniki uzyskuje się nie przekraczając ilości 7 moli alkoholu na 3 mole glinu metalicznego.

Reakcję wytwarzania katalizatora według wynalazku można prowadzić w dowolnym urządzeniu zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną i płaszcz grzejno-chłodzący.

Reakcję prowadzi się w roztworze estru lub dowolnego obojętnego rozpuszczalnika organicznego, którego wybór zależy od reakcji, dla której wytwarza się katalizator.

Korzystne jest stosowanie jako rozpuszczalnika estru będącego produktem tej reakcji, dla której przygotowuje się katalizator — ułatwia to rozdział mieszaniny poreakcyjnej. Na przykład dla wytwarzania octanu etylu z aldehydu octowego korzyst-

ne jest stosowanie octanu etylu jako rozpuszczalnika katalizatora.

Optymalna ilość rozpuszczalnika wynosi 80–90% masy sporządzonego katalizatora w zależności od użytego alkoholu. Wytwarzanie katalizatora prowadzi się w temperaturze wrzenia mieszaniny przy zastosowaniu chłodnicy zwrotnej. O aktywności katalizatora decyduje przy określonym składzie sposób wprowadzania surowców do reakcji.

Najlepsze wyniki uzyskano przy wprowadzeniu całej na początku reakcji ilości glinu metalicznego, 50% ilości rozpuszczalnika 30–50% alkoholu oraz około 50% obliczonej ilości tlenu w postaci związanej. Przebieg reakcji przyspiesza się dodatkiem chlorku glinu, chloru lub chlorowodoru na początku szarży, w ilości 40–60% użytej ilości glinu. Po 4 godzinach ogrzewania wprowadza się w ciągu 8–10 godzin pozostałe ilości surowców i ogrzewa dalej mieszaninę przez 36–48 godzin, po czym wprowadza się aktywatory – halogeniki metali. Najlepsze wyniki uzyskano przy zastosowaniu chlorków żelaza i tytanu.

Roztwór katalizatora pozostawia się przez dwie doby w temperaturze 25–35 °C i po przesączeniu używa do reakcji.

Sposób według wynalazku może być stosowany do otrzymywania katalizatorów do produkcji dowolnych estrów z aldehydów.

Sposób według wynalazku jest dokładniej wyjaśniony w przykładach.

Przykład I. Do kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszałkę wprowadza się 8,1 g wiórków aluminiowych, 140 ml bezwodnego octanu etylu, oraz 15 ml alkoholu etylowego absolutnego. Następnie dodaje się do 4 g chlorku glinu i do 1,5 g wodorotlenku glinu. Całość ogrzewa się do wrzenia przez 4 godziny, po czym wprowadza się 1 g wodorotlenku glinu i przez 8 godzin wkrapla 23,5 ml absolutnego alkoholu etylowego i 140 ml bezwodnego octanu etylu. Po 48 godzinach ogrzewania dodaje się do roztworu 1,6 g chlorku żelazowego i pozostawia roztwór przez dwie doby w temperaturze pokojowej lub podwyższonej do 35 °C. Otrzymany roztwór sący się, oznacza standardowym testem aktywność, którą można w razie potrzeby skorygować dodatkiem chlorku żelaza i używa do przeprowadzenia reakcji aldehydów do estrów.

Przykład II. Katalizator sporządza się jak w przykładzie I z tym, że zamiast wodorotlenku glinu stosuje się dodatek tlenku glinu w ilości 3,4 g.

Przykład III. Katalizator sporządza się jak w przykładzie I z tym, że zamiast wodorotlenku glinu stosuje się dodatek do 2,5 g wody zmieszanej z wprowadzonym alkoholem.

Przykład IV. Katalizator sporządza się jak

w przykładach I–III z tym, że zamiast alkoholu etylowego używa się alkoholu butylowego w równoważnej ilości moli.

Przykład V. Katalizator sporządza się jak w przykładach I–III z tym, że zamiast alkoholu etylowego używa się mieszaniny alkoholu etylowego z alkoholem butylowym w stosunku 1:1, w równoważnej ilości moli.

Przykład VI. Katalizator sporządza się jak w przykładach I–V z tym, że zamiast chlorku glinu używa się chloru w równoważnej ilości, zwiększając stechiometrycznie ilość glinu metalicznego.

Przykład VII. Katalizator sporządza się jak w przykładach I–V z tym, że zamiast chlorku glinu używa się chlorowodoru w równoważnej ilości, zwiększając stechiometrycznie ilość glinu metalicznego.

Przykład VIII. Katalizator sporządza się jak w przykładach I–VII z tym, że zamiast octanu etylu używa się bezwodnego estru będącego produktem reakcji dla której sporządza się katalizator.

Przykład IX. Katalizator sporządza się jak w przykładach I–VII z tym, że zamiast octanu etylu używa się benzenu.

Przykład X. Katalizator sporządza się jak w przykładach I–IX z tym, że zamiast chlorku żelaza lub oprócz niego, stosuje się do atki halogenków żelaza i tytanu w ilości łącznej do 30% użytego glinu metalicznego. Reakcję można prowadzić w skali dowolnie zwiększonej w stosunku do przykładów podanych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alkoholów glinu jako katalizatorów do produkcji estrów z aldehydów, **znamienny tym**, że oprócz alkoholów glinu wytwarza się hydroksy lub oksyalkoholany glinu przez wprowadzenie tlenu w postaci wolnej lub związanej do środowiska reakcji glinu z alkoholem w czasie sporządzania katalizatora, a wytworzony katalizator aktywuje się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tlen wprowadza się jako wodorotlenek glinu, tlenek glinu lub wodę.
3. Sposób według zastrz. 1, 2 **znamienny tym**, że wprowadza się tlen w ilości do 35% użytej ilości glinu metalicznego.
4. Sposób według zastrz. 1–3 **znamienny tym**, że jako aktywatory stosuje się chlor, chlorowódor, halogenki lub tlenki metali a zwłaszcza glinu, żelaza, tytanu, a reakcję prowadzi się w roztworze rozpuszczalnika organicznego przy użyciu dowolnego alkoholu lub mieszaniny alkoholi.