



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.09.1970 (P. 143595)

Pierwszeństwo: 01.10.1969
Republika Federalna Niemiec

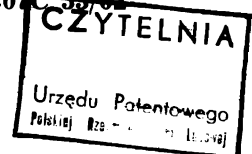
Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1976

MKP C07c 33/02

Int. Cl.²

C07c 33/02



Twórcy wynalazku: Günter Roscher, Heinz Schmitz

Uprawniony z patentu: Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals
Meister Lucius u. Brüning, Frankfurt nad Menem
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania alkoholu allilowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkoholu allilowego przez hydrolizę octanu allilu.

Znane są już między innymi sposoby wytwarzania alkoholu allilowego z chlorku allilu lub octanu allilu. Hydrolizę chlorku allilu przeprowadza się za pomocą alkaliów w różnych warunkach.

W przypadku użycia octanu allilu można przeprowadzać hydrolizę za pomocą wodorotlenków metali alkalicznych lub ogólnie tlenków albo wodorotlenków metali, z jednoczesnym utworzeniem soli kwasu octowego, lub za pomocą kwasów mineralnych, jak kwas siarkowy albo też kwaśnych wymienniczy jonowych. Jako produkt uboczny hydrolizy powstaje, między innymi, eter allilowy.

Wszystkie opisane metody hydrolizy octanu allilu mają tę wadę, że do jej przeprowadzenia potrzebne są pomocnicze substancje chemiczne, które przy wytwarzaniu alkoholu allilowego w skali technicznej zwiększają koszty, przy czym w przypadku hydrolizy alkalicznej, z powodu powstających octanów metali w stechiometrycznym stosunku do utworzonego alkoholu allilowego, część kwasu octowego zawarta w octanie allilu może być odzyskana dopiero w dodatkowym procesie.

Sposób wytwarzania alkoholu allilowego przez hydrolizę octanu allilu według wynalazku polega na tym, że octan allilu hydrolizuje się za pomocą wody użytej w stosunku molowym 1:1 — 1:10, korzystnie 1:2 — 1:5, w temperaturze 150—350°C,

2

korzystnie w temperaturze 170—250°C, pod zwiększonym ciśnieniem.

Sposobem według wynalazku można przeprowadzić reakcję octanu allilu i wody z wytworzeniem alkoholu allilowego i kwasu octowego bez użycia 5 pomocniczych substancji chemicznych z ponad 95% wydajnością alkoholu allilowego i praktycznie ilościową wydajnością kwasu octowego.

Nieoczekiwany był fakt, że w warunkach temperatury, czasu reakcji i ciśnienia stosowanych do 10 hydrolizy występują uboczne reakcje zmniejszające wydajność tylko w bardzo niewielkim stopniu, ponieważ wiadomo, że octan allilu już przy ogrzaniu do temperatury 210°C pod ciśnieniem można poddać 15 polimeryzacji termicznej albo że przy ogrzaniu kwasu octowego z octanem allilu powstaje dwu-octan glikolu propylenowego. Można było spodziewać się powstawania większych ilości eteru allilowego, gdyż np. przy alkalicznej hydrolizie chlorku 20 lub octanu allilu, nawet już w niższej temperaturze niż według wynalazku, powstają duże ilości eteru allilowego.

Stosunek molowy octanu allilu do wody można 25 zmieniać w szerokim zakresie. Korzystnie jest jednak stosowanie proporcji niezbyt bliskich stechiometrycznemu stosunkowi octanu allilu do wody, ponieważ w miarę zmniejszania ilości wody, obok malejącego stopnia hydrolizy, wzrasta tworzenie 30 się produktu ubocznego. Użycie zbyt dużego nadmiaru wody, np. więcej niż 10 moli na 1 mol octa-

nu allilu jest, z powodu powstawania rozcieńczonych roztworów alkoholu allilowego, mniej ekonomiczne niż stosowanie zakresu stosunku molowego octanu allilu do wody 1 : 2 — 1 : 5.

Temperatura reakcji nie jest ściśle ograniczona. Ponieważ czas ogrzewania, potrzebny do osiągnięcia określonego stopnia hydrolizy, maleje ze wzrostem temperatury, nie należy stosować temperatury niższej niż 150°C. Zwiększanie temperatury reakcji jest ograniczone przez rosnące tworzenie się produktu ubocznego. Celowe jest stosowanie temperatury reakcji poniżej 350°C, korzystnie 170—250°C.

Ponieważ reakcję prowadzi się zasadniczo w fazie ciekłej, ciśnienie musi odpowiadać przynajmniej ciśnieniu pary nasyconej mieszaniny reakcyjnej w wybranej temperaturze reakcji. Najniższe ciśnienie korzystnie powinno być większe niż 5 atn. Możliwość zwiększania ciśnienia zasadniczo nie jest ograniczona.

Proces można przeprowadzać w sposób nieciągły, korzystnie jednak przeprowadza się go w sposób ciągły. Przy prowadzeniu procesu w sposób ciągły, naczynie reakcyjne może być wypełnione całkowicie lub częściowo cieczą. W nieobecności gazów obojętnych i przy częściowym wypełnieniu reaktora, ciśnienie robocze jest równe ciśnieniu pary nasyconej mieszaniny. Można oczywiście stosować również całkowicie wypełnienie cieczą przestrzeni reakcyjnej i wyższe ciśnienia.

kich ilościach: aldehyd propionowy, akroleina i eter allilowy.

Alkohol allilowy można stosować do wytwarzania polimerów żywicopodobnych albo jako rozpuszczalnik. Służy on również jako produkt pośredni do wytwarzania np. gliceryny albo glikolu propylenowego.

Sposób według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady.

Przykład I. Naczynie reakcyjne składa się z naczynia ciśnieniowego o pojemności 2 l ze stali szlachetnej, z regulowanym ogrzewaniem elektrycznym, mieszałem i manometrem. Zastosowano octan allilu i wodę w różnych stosunkach ilościowych, ogólna ilość wsadu wynosiła 1 kg. W zależności od temperatury i czasu ogrzewania oznaczono stopień hydrolizy za pomocą miareczkowanego w produkcie reakcji kwasu octowego; utworzone produkty uboczne oznaczono metodą chromatografii gazowej.

Warunki doświadczalne i wyniki zestawiono w tabeli. Oznaczenie utworzonych produktów ubocznych przeprowadzano każdorazowo tylko przy najwyższej temperaturze szeregu doświadczeń, gdyż tutaj leży maksimum tworzenia się produktu ubocznego. Czas rozgrzewania nie jest zawarty w podanym okresie ogrzewania. Ciśnienia podane w tabeli odpowiadają ciśnieniu pary nasyconej mieszaniny reakcyjnej w podanej temperaturze doświadczenia.

Tabela

Mieszanina wyściłowa stosunek molowy octan allilu woda	Temperatura °C	Czas ogrzewania h	Ciśnienie atn	Produkt hydrolizy							Wydajność reakcji % octanu allilu obliczony z miareczkowania kwasu	Wydajność reakcji % octanu allilu obliczony z analizy chromatografii gazowej	Produkty uboczne % wagowy w odniesieniu do alkoholu allilowego
				kwas octowy miareczkowany % wagowy	woda miareczkowana % wagowy	octan allilu % wagowy	alkohol allilowy % wagowy	aldehyd propionowy % wagowy	eter allilowy % wagowy	akroleina i inne % wagowy			
1 : 3,7	200	1	20	22,4							62,3		
	210	1	22	23,5							65,3		
	220	1	27	24,1							67,0		
	250	1	45	24,9	33,8	19,1	21,7	0,2	0,3	0,07	68,9	66,8	2,6
	190	5	16	24,1	33,7	20,2	21,6	0,2	0,1	0,04	66,7	65	1,6
	170	5	11	17,5	34,9	30,2	17,0	0,2	0,01	0,05	48,5	49,6	1,2
1 : 2,5	200	1	20	19,1							46,3		
	210	1	22	22,7							55		
	220	1	28	24,1							58,2		
	250	1	46	24,7	25,1	27,0	21,9	0,2	0,3	0,1	59,8	58,8	2,8
1 : 1,5	200	1	19	18							38,1		
	210	1	22	19							40,2		
	220	1	26	22,6							47,6		
	250	1	43	24,9	15,6	39,0	19,3	0,2	0,4	0,63	52,7	47,6	6,3
1 : 3,7	300	1	90	26,7	32,9	18,6	21,1	0,3	1,0	0,6	74	68,2	9,0
	340	1	144	29,4	31,8	18,9	13,1	0,6	0,9	5,6	81,5	65	54,3

Przeróbkę mieszaniny reakcyjnej prowadzi się w znany sposób, np. przez destylację. Mieszaninę odbiera się z reaktora w stanie ciekłym albo z ewentualnej przestrzeni parowej w postaci pary.

Jeśli stosuje się reaktor w postaci kolumny, wówczas może nastąpić już przynajmniej częściowe rozdzielanie mieszaniny. Jako produkty uboczne w sposobie według wynalazku powstają w niewiel-

Przykład II. Octan allilu i wodę wpompowano oddzielnie przez przepływomierz w sposób ciągły do osłoniętego naczynia reakcyjnego. Naczynie było wyposażone w automatyczną regulację poziomu cieczy. Odbieraną w stanie ciekłym mieszaninę z hydrolizy zbierano w naczyniu. Ogrzewanie reaktora do hydrolizy było przeprowadzane za pośrednictwem przenoszącego ciepło oleju, w obiegu wy-

muszonym, w osłonie zewnętrznej. Naczynie reakcyjne miało średnicę wewnętrzną 150 mm, wysokość 75 cm, a wysokość napełnienia wynosiła w warunkach roboczych 40 cm, co odpowiada objętości napełnienia około 7 litrów.

W ciągu godziny wpompowano do naczynia 5 kg octanu allilu i 2,3 kg wody. Utrzymywano temperaturę 250°C. W naczyniu do hydrolizy ustaliło się ciśnienie równowagi 48 atn. Zebrana w naczyniu do produktu mieszanina z hydrolizy miała następujący skład:

kwas octowy	24%	wagowe
woda	24,3%	wagowe
octan allilu	28,5%	wagowe
alkohol allilowy	22,5%	wagowe
aldehyd propionowy	0,2%	wagowe
eter allilowy	0,3%	wagowe

akroleina i inne

0,2% wagowe

Stopień hydrolizy wynosi 58,5%, tworzenie produktów ubocznych 3,1% wagowych, zatem 3 kg na 100 kg wytworzonego alkoholu allilowego.

5

Zastrzeżenia patentowe

10 1. Sposób wytwarzania alkoholu allilowego przez hydrolizę octanu allilu, **znamienny tym**, że octan allilu hydrolizuje się za pomocą wody użytej w stosunku molowym 1 : 1 — 1 : 10, korzystnie 1 : 2 — 1 : 5, w temperaturze 150—350°C, korzystnie 170—250°C, pod zwiększonym ciśnieniem.

15 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrolizę prowadzi się pod ciśnieniem powyżej 5 atn.