

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55011

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.III.1966 (P 113 556)

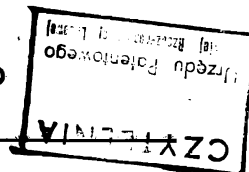
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.V.1968

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 67/00

UKD



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Lucjan Cichoń, Kazimierz Brzózka

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

Sposób wytwarzania estrów z aldehydów

1

W znanych i stosowanych sposobach otrzymywania estrów z aldehydów poddaje się reakcji aldehydy wobec roztworów alkoholów, oksy- i hydroksyalkoholów glinu w rozpuszczalnikach organicznych, aktywowanych halogenkami i tlenkami metali i niemetalu, znanej pod nazwą reakcji Tiszchenki.

W ten sposób wytwarza się octan etylu z aldehydu octowego oraz maślan butylu z aldehydu masłowego, a octan butylu i maślan etylu z mieszaniny aldehydu octowego i aldehydu masłowego.

Wiadomo, że reakcji głównej wytwarzania estrów towarzyszą reakcje uboczne prowadzące do powstawania acetalu, aldoli oraz polimerów aldehydów. Reakcje te powodują zmniejszenie wydajności reakcji głównej oraz utrudniają oczyszczenie produktu. Przebieg i wydajność reakcji ubocznych zależy od czystości surowców, parametrów procesu oraz od właściwości stosowanego katalizatora.

Sposób wytwarzania estrów z aldehydów według wynalazku polega na przeprowadzeniu reakcji aldehydów przy użyciu znanych katalizatorów reakcji Tiszchenki, w obecności kompleksów i związków powstających w wyniku reakcji składników katalizatora z wprowadzonymi do środowiska reakcji niewielkimi ilościami amoniaku lub alifatycznych zasad organicznych zawierających azot, korzystnie amin trzeciorzędowych, zwanych dalej krótko zasadami.

2

Jako alifatyczne zasady organiczne zawierające azot wchodzi w rachubę wolne zasady aminowe, ich pochodne acylowe, oraz ich sole chlorowcowodorowe, korzystnie sole chlorowodoru. Mogą to być zasady pierwszorzędowe, drugorzędowe, korzystnie trzeciorzędowe.

Stosuje się na przykład etyloaminę, dwuetyloaminę, korzystnie trójetetyloaminę lub trójetanolaminę, sześciometylenoczteteroaminę, ich sole, i tym podobne zasady.

Amoniak lub zasady organiczne, korzystnie trójetanolaminę i sześciometylenoczteteroaminę wprowadza się do środowiska reakcji z aldehydem lub korzystnie w roztworze katalizatora.

Stężenie molowe zasady wprowadzanej z aldehydem nie powinno przekraczać stężenia molowego kwasów znajdujących się w aldehydzie, z którymi wprowadzana zasada wchodzi w reakcję, w przeciwnym przypadku znacznie przebiegać reakcja aldolizacji i żywienia aldehydu.

Zasady organiczne lub amoniak tworzą kompleksy z alkoholami glinu i związki z kwaśnymi składnikami katalizatora, takimi jak wolne kwasy alkoksylowe. Związanie tych składników przez wprowadzone zasady zmniejsza ich wpływ na reakcje uboczne aldehydów towarzyszące reakcji Tiszchenki. Kompleksy alkoholów glinu z zasadami wiążą w środowisku reakcji kwasy organiczne — zanieczyszczenia aldehydu, których

obecność dezaktywuje katalizator i wpływa do-
datnio na przebieg reakcji ubocznych.

Zasady wprowadzone do roztworu katalizatora reagując z jego składnikami tworzą z nimi związki i kompleksy, w niektórych przypadkach nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w roztworze katalizatora, powodując wypadanie osadów, w związku z tym zbyt duża ilość zasad lub niewłaściwe ich wprowadzenie do roztworu katalizatora może obniżać aktywność katalizatora. Z tego powodu należy wprowadzać zasady do roztworu katalizatora w ilości niepowodującej wypadania osadów, przy intensywnym mieszaniu, korzystnie z alkoholem lub rozpuszczalnikiem stosowanym do sporządzania katalizatora, najkorzystniej przez powolne wkraplanie.

Stężenie wprowadzonej zasady powinno wynosić do 0,2% roztworu katalizatora, korzystnie do 0,05%, co odpowiada do 0,04% użytego do reakcji aldehydu, korzystnie do 0,01%.

Amoniak wprowadza się do roztworu katalizatora w ilości nie powodującej wypadania osadów, uzależnionej ściśle od składu i właściwości katalizatora. Wprowadzenie amoniaku do roztworu katalizatora powoduje bowiem również powstawanie pochodnych aminowych i soli w postaci związków lub kompleksów ze składnikami katalizatora.

Wprowadzenie zasad do roztworu katalizatora może nastąpić po zakończeniu sporządzania katalizatora lub korzystnie przed zakończeniem jego sporządzania i całkowitym wprowadzeniu aktywatorów typu halogenków metali z grupy kwasów „Lewis” jak na przykład chlorku żelazowego.

Obecność wyżej omówionych kompleksów i związków w środowisku reakcji wpływa na złagodzenie przebiegu reakcji i zwolnienie przebiegu reakcji ubocznych.

Stosując sposób według wynalazku można zmniejszyć o 30—70% ilość produktów ubocznych reakcji w porównaniu ze znanymi sposobami.

Sposób według wynalazku jest dokładniej wyjaśniony na przykładach.

Przykład I. Do mieszalnika zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną wprowadza się 40 kg wiórków aluminiowych, 70 litrów alkoholu etylowego absolutnego, 3,5 litra wody oraz 600 litrów bezwodnego octanu etylu. Następnie dodaje się 20 kg chlorku glinu, całość ogrzewa do wrzenia przez dwie godziny, po czym w ciągu 4—10 godzin wkrapla się mieszaninę 80 litrów alkoholu etylowego absolutnego, 3,5 litra wody i 600 litrów octanu etylu, utrzymując mieszaninę w temperaturze wrzenia. Po 48 godzinach ogrzewania dodaje się do roztworu 8—10 kg chlorku żelazowego.

Po dwóch dobach stygnięcia i dojrzewania roztwór katalizatora sący się i wprowadza do reaktora rurowego chłodzonego solanką w ilości 20—40 l/h wraz z bezwodnym aldehydem octowym w ilości 800 kg/h. W temperaturze 20—40°C w ciągu 30 minut 90—95% aldehydu ulega reakcji, w tym 95% reaguje do octanu etylu, reszta daje produkty uboczne. Produkt reakcji ma barwę żółtą z odcieniem pomarańczowym przechodzącym w brunatno-czerwony w miarę upływu czasu z powodu postępujących dalej reakcji ubocznych. Pro-

dukt rozdziela się przez destylację i oczyszcza przez rektyfikację.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, z tym, że z aldehydem octowym wprowadza się do reaktora sześciometylenoczeroaminę w ilości do 0,2 kg/h. Osiąga się 97% wydajności octanu etylu licząc na przereagowany aldehyd. Produkt reakcji ma barwę jasno-żółtą, nie obserwuje się ciemnienia produktu w ciągu 2—4 godzin.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I, z tym, że do roztworu katalizatora wprowadza się po 40 godzinach ogrzewania 0,2 kg trójetanolaminy zmieszanej z 1 litrem alkoholu etylowego absolutnego, roztwór ogrzewa się przez 8 godzin do wrzenia, po czym dodaje się chlorek żelazowy. Otrzymuje się 97—99% wydajności octanu etylu, licząc na przereagowany aldehyd, produkt zawiera do 70% mniej produktów ubocznych w porównaniu z przykładem I.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I, z tym, że do sporządzonego roztworu katalizatora wprowadza się 0,03 kg gazowego amoniaku. Otrzymuje się około 97% wydajności octanu etylu w przeliczeniu na przereagowany aldehyd.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie III, z tym, że trójetanolaminę wprowadza się do katalizatora po dodaniu chlorku żelazowego, a aktywność katalizatora koryguje się ponownie dodatkiem chlorku żelazowego. Otrzymuje się do 99% wydajności octanu etylu, licząc na przereagowany aldehyd.

Przykład VI. Postępuje się jak w przykładzie III, z tym, że trójetanolaminę dodaje się w początkowej fazie sporządzania katalizatora, po lub przed wprowadzeniem chlorku glinu. Otrzymuje się lepsze wydajności octanu etylu, niż w przykładzie I, licząc na przereagowany aldehyd.

Przykład VII. Postępuje się jak w przykładach II—VI, z tym, że zamiast sześciometylenoczeroaminy, amoniaku lub trójetanolaminy stosuje się inną alifatyczną zasadę organiczną zawierającą azot w ilości równoważnej w przeliczeniu molowym na azot trzyczlorowody. Podobnie jak w przykładach II—VI otrzymuje się mniej produktów ubocznych w porównaniu z przykładem I.

Przykład VIII. Postępuje się jak w przykładach II—VII, z tym, że zamiast alkoholu etylowego stosuje się do sporządzania katalizatora inny alkohol lub mieszaninę alkoholi, na przykład alkohol butylowy lub mieszaninę alkoholu butylowego z alkoholem etylowym. W wyniku reakcji otrzymuje się mniej produktów ubocznych niż przy prowadzeniu reakcji jak w przykładzie I.

Przykład IX. Postępuje się jak w przykładach II—VIII, z tym, że zamiast aldehydu octowego stosuje się inny aldehyd lub mieszaninę aldehydów na przykład aldehyd masłowy lub mieszaninę aldehydu octowego z aldehydem masłowym. Wyniki reakcji głównej są lepsze niż przy prowadzeniu reakcji według przykładu I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów z aldehydów na drodze reakcji Tiszczenki **znamienny tym**, że aldehydy poddaje się reakcji w obecności kom-

pleksów i związków powstających w wyniku reakcji składników katalizatora reakcji Tiszczenki z wprowadzonym do środowiska reakcji amoniakiem lub alifatyczną zasadą organiczną, zawierającą azot, korzystnie trzeciorzędową w ilości do 0,2% roztworu katalizatora, korzystnie do 0,05%, co odpowiada 0,04% użytego do reakcji aldehydu, korzystnie do 0,01%.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że amoniak lub zasadę alifatyczną, korzystnie trójetanoloaminę wprowadza się do środowiska reakcji z aldehydem lub korzystnie z roztworem katalizatora.

5

10

3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że amoniak lub zasadę alifatyczną, korzystnie trójetanoloaminę wprowadza się do roztworu katalizatora przed zakończeniem jego sporządzenia, korzystnie w roztworze.
4. Sposób według zastrz. 2 i 3 **znamienny tym**, że stosuje się sześciometylenoczteroaminę lub inną zasadę alifatyczną zawierającą azot w ilości równoważnej w przeliczeniu molowym na azot trzeciorzędowy.
5. Sposób według zastrz. 1—4 **znamienny tym**, że jako produkt wyjściowy stosuje się aldehyd octowy, aldehyd masłowy lub ich mieszaniny.