



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 09.IV.1968 (P 126 318)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.XII.1971

Kl. 12 o, 19/03

MKP C 07 c, 49/20

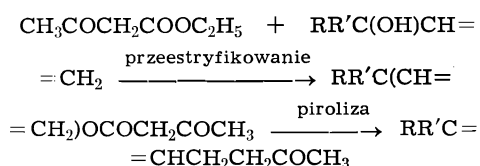
UKD

Współtwórcy wynalazku: Włodzimierz Daniewski, Władysław Stanisław
Brud, Adam Woliński

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania nienasyconych ketonów w reakcji pirolizy Carrolla

1 Wynalazek dotyczy sposobu prowadzenia pirolizy Carrolla, w której wychodząc z acetylooctanu etylu i III-rzędowego alkoholu nienasyconego uzyskuje się nienasycony keton. Reakcja przebiega dwustopniowo według poniższego schematu:



w którym symbole R i R' oznaczają rodniki alkilowe.

Dotychczas reakcję pirolizy Carrolla prowadzono w ten sposób, że mieszaninę surowców ogrzewano do temperatury 140—200°C w reaktorze zaopatrzonym w kolumnę (reflux) lub wkraplano surowce do obojętnej cieczy ogrzanej uprzednio do takiej temperatury, bądź też alkohol wkraplano do ogrzanego acetylooctanu. Wszystkie te sposoby wymagają długotrwałego ogrzewania przez 15—24 godzin. Wydajność takiego procesu wynosi w zależności od rodzaju użytego alkoholu i stosowanego sposobu 40—70%. Największą niedogodnością tych metod jest długotrwałość procesu i nieuniknione w dużej masie miejscowe przegrzania przy ściankach reaktora. Tak długie ogrzewanie prowadzi do powstawania produktów ubocznych. W wyniku kondensacji dwóch cząsteczek acetylooctanu etylu po-

2 wstaje kwas dehydrooctowy, a równocześnie dehydratacja i rozkład alkoholu prowadzi do szeregu produktów, przy czym dodatkowo wyzwalająca się woda powoduje hydrolizę acetylooctanu etylu. 5 Przez skrócenie procesu nie uzyskuje się pełnego przereagowania, co powoduje obniżenie wydajności i wymaga wielokrotnego powtarzania procesu (opróżnienie reaktora, dogrzewanie itp.).

Sposób według wynalazku pozwala na ograniczenie do minimum czasu przebywania reagentów w 10 wysokiej temperaturze przy maksymalnie równomiernym ogrzewaniu i wymieszaniu reagentów oraz szybkim usuwaniu produktów ze środowiska reakcji, co zapobiega ich rozkładowi.

15 Proces według wynalazku prowadzi się jednoetapowo wprowadzając w temperaturze otoczenia ciekłą mieszaninę etylu i odpowiedniego alkoholu lub surowca zawierającego ten alkohol do pirolizera ogrzewanego elektrycznie, parą wodną lub innym medium grzejnym do temperatury 160—220°C. 20 Temperaturę reakcji dobiera się w zależności od rodzaju alkoholu. Pirolizer stanowi rura szklana lub ze stali kwasoodpornej, pusta lub wypełniona obojętnym wypełnieniem, w której stosunek średnicy do wysokości wynosi 1:100 — 1:1000, przy 25 czym może to być rura prosta lub zwinięta w postaci spirali. Szybkość przepływu ciekłych reagentów przez pirolizer zależy od rodzaju reagentów i długości reaktora i w związku z tym musi być ustalana indywidualnie dla każdego konkretnego 30

przypadku, tak aby uzyskać maksimum konwersji przy minimalnych stratach substratu. Sposobem według wynalazku uzyskuje się w procesie konwersji do ketonu rzędu 15—30%.

Poza uproszczeniem technologii do jednego etapu uzyskuje się uproszczenie aparatury (ogrzewana rura zamiast reaktora z kolumną, refluxem itp.) oraz co najistotniejsze równomierność ogrzewania wobec niewielkiej średnicy rury i wypełnienia. Oprócz tego wydzielający się CO₂ i etanol, który w temperaturze pirolizy natychmiast odparowuje przeprowadzając mieszaninę reakcyjną w stan pary co daje idealne wymieszanie i ułatwia reakcję. Z produktu pirolizy oddestylowuje się kolejno alkohol, niewielką ilość produktów ubocznych oraz w zależności od stopnia konwersji 50—60% wprowadzanych surowców, które zawraca się do pirolizy. Produkt rektyfikuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Takie prowadzenie procesu pozwala na uzyskanie 40—80% wydajności (w zależności od alkoholu i budowy pirolizera), przy czym pirolizer w raz ustalonych parametrach pracuje w sposób ciągły bez przerywania reakcji.

Tak więc prowadzenie pirolizy Carrolla sposobem ciągłym pozwala na uproszczenie technologii tej reakcji oraz aparatury.

Przykład I. Mieszaninę 50 g acetylooctanu etylu i 50 g linalolu o temperaturze otoczenia przepuszczano przez rurę szklaną w kształcie spirali o długości 2,5 m i średnicy 5 mm wypełnioną granulowanym szkłem porowatym. Rurę ogrzewano pa-

rami cykloheksanolu o temperaturze 160°C. Surowce wprowadzano do reaktora z szybkością około 15 ml/godz. Uzyskano 20 g geranyloacetonu, co stanowi 30% konwersji, przy czym z pirolizera odzyskano 27,5 g linalolu. Oznacza to wydajność reakcji około 70% w przeliczeniu na zużyty linalol, a 40% w przeliczeniu na wprowadzony linalol.

Przykład II. Mieszaninę 50 g acetylooctanu etylu i 28,5 g 2-metylobuten-3-olu-2 przepuszczano z szybkością 10 ml/godz przez podobną rurę szklaną jak w przykładzie I stosując ogrzewanie elektryczne rury do temperatury 180°C. Otrzymano metyloheptenon z wydajnością około 65% w przeliczeniu na zużyty 2-metylobuten-3-ol-2.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nienasyconych ketonów w reakcji pirolizy Carrolla przy stosowaniu jako substratów acetylooctanu etylu i trzeciorzędowego alkoholu nienasyconego lub surowca zawierającego ten alkohol, **znamienny tym**, że ciekłą mieszaninę surowców o temperaturze otoczenia przepuszcza się w sposób ciągły przez pirolizer w postaci rury z wypełnieniem obojętnym lub bez wypełnienia, w której stosunek średnicy do wysokości wynosi 1:100 — 1:1000 i ogrzewanej do temperatury 160—220°C, a z uzyskanej mieszaniny poreakcyjnej wyodrębnia się produkt przez oddestylowanie produktów ubocznych oraz nieprzereagowanych substratów, które zawraca się ponownie do reaktora.