

### Sposób wytwarzania alkoholu allilowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkoholu allilowego stanowiącego surowiec do wielu syntez chemicznych, m.in. do wytwarzania estrów, w przemyśle farmaceutycznym i perfumeryjnym oraz tworzyw sztucznych.

Alkohol allilowy jest otrzymany z gliceryny, chlorku allilu, octanu allilu, tlenku propylenu lub akroleiny jako głównych substratów.

Opisywana i rozwijana w I połowie XX wieku przemiana gliceryny do alkoholu allilowego w wyniku jej ogrzewania z technicznym kwasem mrówkowym lub szczawiowym jako substratami ze względu na koszty związane ze stratą kwasu, tworzeniem się znacznych ilości produktów smolistych oraz długotrwałością procesu posiada dziś znaczenie jedynie historyczne.

Alkohol allilowy otrzymuje się na skalę przemysłową w wyniku hydrolizy chlorku allilu przy użyciu 10% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego w temperaturze 423 K i pod ciśnieniem 1,3 - 1,4 MPa. Po osiągnięciu 100% konwersji wydajność alkoholu allilowego wynosi 85-95%, powstają także eter diallilowy, aldehyd propionowy i ciężkie produkty kondensacji. Wadą metody oprócz straty chloru w postaci chlorku sodowego jest dodatkowy koszt związany z koniecznością wytworzenia instalacji odpornej na korozję.

Octan allilu, otrzymany z propylenu, kwasu octowego i tlenu w obecności katalizatora palladowego w reakcji acetoksytacji poddawany jest hydrolizie do alkoholu allilowego w wyniku działania katalizatorów kwasowych (kwasy mineralne lub kwasowe żywice jonowymiennie) lub w nieobecności katalizatora w temperaturze 503 K pod ciśnieniem 30 MPa. Otrzymany kwas octowy jest

zawracany do procesu syntezy octanu allilu. Selektywność procesu do alkoholu allilowego wynosi około 90% w przeliczeniu na propylen wzięty do syntezy estru.

Kolejnym procesem stosowanym do syntezy alkoholu allilowego jest katalityczna izomeryzacja tlenku propylenu, która może być realizowana w fazie ciekłej lub gazowej. W tym pierwszym wariancie, do zawiesiny rozdrobnionego fosforanu litu  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  w organicznym, wysokowrzącym rozpuszczalniku, utrzymywanej w temperaturze 548 – 553 K, wprowadzany jest tlenek propylenu. Konwersja tlenku propylenu wynosi 65% a wydajność alkoholu allilowego 60%.

Proces może być prowadzony również w fazie gazowej, z użyciem katalizatora  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  osadzonego na nieorganicznym nośniku, w zakresie temperatur 523 – 623 K. W tym przypadku uzyskuje się wyższą konwersję substratu rzędu 70-75% i selektywność do alkoholu wynoszącą 97%. Produktami ubocznymi są aldehyd propionowy i aceton.

Znana jest także metoda przeniesienia wodoru pomiędzy alkoholem izopropylowym i akroleiną w fazie gazowej przy użyciu katalizatora  $\text{MgO-ZnO}$  utrzymywanego w temperaturze 673 K. Otrzymuje się alkohol allilowy z selektywnością do 80%. Jako donor wodoru w tej reakcji stosowano także 2-butanol. Obserwowane niezbyt wysokie konwersje akroleiny są podstawową wadą tej metody.

Ostatnio rozwijane są metody bezpośredniego uwodornienia pod ciśnieniem gazowym wodorem akroleiny w fazie ciekłej w obecności katalizatorów metalicznych, głównie złota, o zaprojektowanej dyspersji metalicznej fazy aktywnej, osadzonych na wybranych nośnikach w postaci tlenków metali. Selektwność redukcji i wydajność alkoholu allilowego zależą w pierwszym rzędzie od rodzaju katalizatora, a także temperatury reakcji i ciśnienia wodoru, szybkości mieszania katalizatora z substratami oraz od rodzaju rozpuszczalnika. Wadą ostatniej metody jest wysoki koszt fazy aktywnej katalizatora (złoto) i stosunkowo szybka utrata jego aktywności.

Sposób według wynalazku pozwala na uniknięcie wyżej wymienionych trudności.

Sposób wytwarzania alkoholu allilowego polega na przepuszczaniu mieszaniny akroleiny i etanolu, korzystnie bezwodnego, przy czym stosunek molowy akroleiny do etanolu wynosi odpowiednio od 1÷3 do 1÷12, przez złożo katalizatora zawierające tlenek magnezu o granulacji 0,15-2,5 mm. Zložo katalizatora uprzednio kalcynuje się w temperaturze 573 – 1073 K w strumieniu powietrza lub gazu obojętnego w ciągu 1 – 10 godzin a następnie modyfikuje jodem, kwasem jodowodorowym lub bezwodnymi jodkami metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, korzystnie jodkiem magnezu, rozpuszczonymi w alkoholu, korzystnie w metanolu a tak otrzymane złożo przed przepuszczeniem mieszaniny akroleiny i etanolu ogrzane jest do temperatury 423 – 673 K.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach stosowania.

Przykład I. Tlenek magnezu o granulacji ziaren 0,16 – 0,40 mm poddaje się kalcynacji w temperaturze 873 K w strumieniu powietrza w ciągu 1 godziny a następnie w ciągu 5 godzin w strumieniu suchego azotu. Do suchego, zaazotowanego naczynia wsypuje się 0,25 g tak przygotowanego tlenku, zalewa go bezwodnym metanolem w ilości 5 cm<sup>3</sup> i wsypuje 0,0064 g (0,025 mmola) jodu. Zamknięte naczynie odstawia się na 24 godziny, po czym oddestylowuje się metanol pod zmniejszonym ciśnieniem na wyparce próżniowej i suchą pozostałość wsypuje do rurowego reaktora umieszczonego w piecu ogrzewanym elektrycznie. Po ogrzaniu złoża katalizatora do temperatury 573 K przepuszcza się suchy azot z szybkością objętościową wynoszącą 50 cm<sup>3</sup>/min. Roztwór akroleiny w bezwodnym etanolu, zmieszanych w stosunku molowym 1 do 3, dozuje się na szczyt reaktora przy użyciu pompy dozującej. Obciążenie złoża katalizatora wynosi 3 cm<sup>3</sup>/(g·h). Gazowe produkty reakcji zostają wstępnie ochłodzone w chłodnicy wodnej, a następnie w łaźni chłodzącej zawierającej mieszaninę suchy lód–2-propanol. Konwersja akroleiny 56%, wydajność alkoholu allilowego 51%.

Przykład II. Proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie I stosując katalizator otrzymany w reakcji 0,25 g tlenku magnezu z 0,0064 g (0,025 mmola) jodu w 5 cm<sup>3</sup> metanolu. Przez tak otrzymany katalizator, ogrzany do temperatury 523 K przepuszcza się suchy azot z szybkością objętościową wynoszącą 50 cm<sup>3</sup>/min i jednocześnie dozuje roztwór akroleiny w bezwodnym etanolu w stosunku molowym 1 do 6, przy obciążeniu złoża wynoszącym 3 cm<sup>3</sup>/(g·h). Uzyskano konwersję akroleiny 78% i wydajność alkoholu allilowego 73%.

Przykład III. Proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie I stosując katalizator otrzymany w reakcji 0,25 g tlenku magnezu z 0,0064 g (0,025 mmola) jodu w 10 cm<sup>3</sup> 2-propanolu. Przez tak otrzymany katalizator, ogrzany do temperatury 473 K przepuszcza się suchy azot z szybkością objętościową wynoszącą 50 cm<sup>3</sup>/min i jednocześnie dozuje roztwór akroleiny w bezwodnym etanolu w stosunku molowym 1 do 6, przy obciążeniu złoża wynoszącym 3 cm<sup>3</sup>/(g·h). Uzyskano konwersję akroleiny 66% i wydajność alkoholu allilowego 65%.

Przykład IV. W procesie stosowano katalizator otrzymany w reakcji 0,25 g tlenku magnezu z. roztworem kwasu jodowodorowego 0,0116 g (0,05 mmola) 55%wag HI w 10 cm<sup>3</sup> metanolu i postępując analogicznie jak w przykładzie I. Przez tak otrzymany katalizator, ogrzany do temperatury 523 K przepuszcza się suchy azot z szybkością objętościową wynoszącą 50 cm<sup>3</sup>/min i jednocześnie dozuje roztwór akroleiny w bezwodnym etanolu w stosunku molowym 1 do 6, przy obciążeniu złoża wynoszącym 3 cm<sup>3</sup>/(g·h). Uzyskano konwersję akroleiny 72% i wydajność alkoholu allilowego 70%.

Przykład V. W procesie stosowano katalizator otrzymany w reakcji 0,25 g tlenku magnezu z roztworem bezwodnego jodku amonu 0,0072 g (0,05 mmola) NH<sub>4</sub>I w 10 cm<sup>3</sup> metanolu i postępując analogicznie jak w przykładzie I. Przez tak

otrzymany katalizator, ogrzany do temperatury 473 K przepuszcza się suchy azot z szybkością objętościową wynoszącą  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  i jednocześnie dozuje roztwór akroleiny w bezwodnym etanolu w stosunku molowym 1 do 6, przy obciążeniu złoża wynoszącym  $3 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$ . Uzyskano konwersję akroleiny 69% i wydajność alkoholu allilowego 67%.

Przykład VI. W procesie stosowano katalizator otrzymany w reakcji 0,25 g tlenku magnezu z roztworem bezwodnego jodku magnezu 0,0070 g (0,025 mmola)  $\text{MgI}_2$  w  $10 \text{ cm}^3$  metanolu i postępując analogicznie jak w przykładzie I. Przez tak otrzymany katalizator, ogrzany do temperatury 523 K przepuszcza się suchy azot z szybkością objętościową wynoszącą  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  i jednocześnie dozuje roztwór akroleiny w bezwodnym etanolu w stosunku molowym 1 do 6, przy obciążeniu złoża wynoszącym  $3 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$ . Uzyskano konwersję akroleiny 71% i wydajność alkoholu allilowego 68%.

Przykład VII. W procesie stosowano katalizator otrzymany w reakcji 0,25 g tlenku magnezu z roztworem bezwodnego jodku cezu 0,0065 g (0,025 mmola)  $\text{CsI}$  w  $10 \text{ cm}^3$  metanolu i postępując analogicznie jak w przykładzie I. Przez tak otrzymany katalizator, ogrzany do temperatury 623 K przepuszcza się suchy azot z szybkością objętościową wynoszącą  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  i jednocześnie dozuje roztwór akroleiny w bezwodnym etanolu w stosunku molowym 1 do 6, przy obciążeniu złoża wynoszącym  $3 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$ . Uzyskano konwersję akroleiny 76% i wydajność alkoholu allilowego 69%.

**BIURO PATENTOWE**  
ul. Jana Kochanowskiego  
00-663 Warszawa  
Al. Niepodległości 222 lok. 20  
Regon 012465801 NIP 526-109-17-31

