

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51701

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.VII.1964 (P 105 224)

Pierwszeństwo: _____

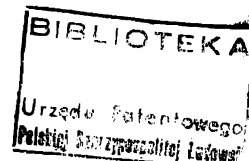
Opublikowano: 30.VII.1966

Kl. 12 o, 2/01

MKP C 07 c

43/12

UKD



Współtwórcy wynalazku: Jan Orłowski, Janina Herczyk, Bolesław Zaborowski, Joanna Żołędziowska

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania β,β' -dwuchlorodwuetoksymetanu

1

β,β' -dwuchlorodwuetoksymetan jest półproduktem stosowanym do wyrobu niektórych gatunków tiokoli, znajdujących szerokie zastosowanie w technice. Metody syntezy tego związku, które mają znaczenie techniczne, polegają — podobnie jak większość przemysłowych metod syntezy acetalu, na kondensacji aldehydu — w tym przypadku aldehydu mrówkowego — z alkoholem — w tym przypadku 2-chloroetanolem. Reakcja ta jest typową reakcją dążącą do dynamicznej równowagi, którą można przesunąć w pożądanym kierunku przez usunięcie lub związanie wody kondensacyjnej oraz wprowadzonej z substratami. W znanych metodach syntezy β,β' -dwuchlorodwuetoksymetanu stosowano wiązanie wody metodami chemicznymi.

Związki o budowie chemicznej podobnej do β,β' -dwuchlorodwuetoksymetanu otrzymywano przez kondensację w obecności substancji tworzącej z wodą azeotrop o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia substratów i głównego produktu.

Ten sposób syntezy okazał się w niektórych zastosowaniach korzystny, jednakże szersze jego stosowanie ograniczone jest trudnością doboru odpowiedniego środka azeotropującego, który by spełniał podstawowe wymagania, a mianowicie: nie wchodził w reakcje chemiczne prowadzące do powstawania ubocznych produktów reakcji, tworzył z wodą azeotrop o odpowiednio niskiej temperatu-

2

rze wrzenia, był tani lub łatwy do zregenerowania i nie korodował aparatury.

W sposobie według wynalazku β,β' -dwuchlorodwuetoksymetan otrzymuje się przez kondensację paraformaldehydu z bezwodnym lub wysokoprocentowym 2-chloroetanolem, przy czym ten ostatni związek spełnia jednocześnie rolę czynnika azeotropującego, w obecności katalizatorów lub bez katalizatorów. Katalizatorami mogą być kwasy nieorganiczne, korzystnie kwas solny lub siarkowy albo organiczne sulfokwasy.

W sposobie według wynalazku kondensację prowadzi się w temperaturze, w której paraformaldehyd ulega zdepolimeryzowaniu do formaldehydu, lecz produkt reakcji nie ulega rozkładowi, korzystnie w temperaturze 120—180°C. Czas potrzebny do uzyskania odpowiednio wysokiego stopnia prze-reagowania substratów wynosi co najmniej 30 minut, zaś stosunek molowy 2-chloroetanolu do formaldehydu jest nie niższy od 2:1. Reakcję prowadzi się przy jednoczesnym odprowadzaniu ze środowiska tworzącej się wody w postaci azeotropu z nieprzereagowanym 2-chloroetanolem, po czym produkt reakcji poddaje się destylacji próżniowej pod ciśnieniem nie wyższym od 100 mm Hg.

Dzięki stosowaniu formaldehydu w jego bezwodnej niskopolimeryzowanej postaci oraz bezwodnego lub wysoko-procentowego 2-chloroetanolu otrzymuje się produkt z wysoką wydajnością molową liczoną na oba użyte do reakcji substraty.

2-chloroetanol zawarty w oddestylowanym roztworze może być odzyskany w postaci bezwodnej lub mało uwodnionej przez destylację tego roztworu z użyciem 1,2-dwuchloroetanu jako środka tworzącego z wodą azeotrop o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia azeotropu 2-chloroetanol — woda.

Sposób według wynalazku może być realizowany w procesie periodycznym lub ciągłym.

Usuwanie w czasie reakcji jednego z produktów, a mianowicie wody, umożliwia uzyskanie wysokiego stopnia przereagowania formaldehydu, a dzięki regeneracji 2-chloroetanu z destylatu wydajność β,β' -dwuchlorodwuetoksymetanu, liczona na ten surowiec, jest bliska teoretycznej.

Sposób według wynalazku pozwala uzyskać wyższe wydajności β,β' -dwuchlorodwuetoksymetanu od osiągniętych w znanych metodach syntezy tego związku, a przy tym nie wymaga stosowania kosztownych środków wiążących wodę i jest ekonomiczny w zużyciu czynników energetycznych. Dzięki tym zaletom jest on bardziej ekonomiczny od innych metod.

Sposób według wynalazku pozwala otrzymywać β,β' -dwuchlorodwuetoksymetan bardzo wysokiej czystości, w pełni przydatny do syntezy tiokoli i do innych znanych zastosowań tego związku.

Przykład I. Do reaktora emaliowanego pojemności 1 m³ ładuje się 600 kg bezwodnego 2-chloroetanu, 95 kg paraformaldehydu oraz 5 kg 30%-go kwasu solnego. Całość ogrzewa się przy mieszaniu z taką szybkością, aby po 1 godzinie temperatura w reaktorze wynosiła 100°C. Następnie podnosi się stopniowo temperaturę w reaktorze, odbierając jednocześnie destylat stanowiący wodny, około 40%-owy roztwór 2-chloroetanu. Po około 2 godzinach, kiedy ilość odebranego destylatu wynosi 110 kg, a temperatura w reaktorze osiąga 160°, schładza się zawartość reaktora, którą następnie poddaje się destylacji próżniowej pod ciśnieniem nie wyższym od 100 mm Hg, otrzymując czysty β,β' -dwuchlorodwuetoksymetan w ilości 500 kg. Z destylatu odzyskuje się bezwodny 2-chloroetanol przez powtórzną destylację z 1,2-dwuchloroetanem.

Przykład II. Do reaktora emaliowanego pojemności 1 m³ ładuje się 630 kg 98%-owego wodnego roztworu 2-chloroetanu i 95 kg paraformal-

dehydu. Całość ogrzewa się przy mieszaniu z taką szybkością, aby po 1 godzinie temperatura w reaktorze wynosiła 100°C. Następnie podnosi się stopniowo temperaturę w reaktorze, odbierając jednocześnie destylat, stanowiący wodny około 40%-owy roztwór 2-chloroetanu. Po upływie około 5 godzin, kiedy ilość odebranego destylatu wynosi 120 kg, a temperatura w reaktorze osiąga 160°C, schładza się zawartość reaktora, którą następnie poddaje się destylacji próżniowej pod ciśnieniem nie wyższym od 100 mm Hg, otrzymując czysty β,β' -dwuchlorodwuetoksymetan w ilości 500 kg. Z destylatu odzyskuje się bezwodny 2-chloroetanol przez powtórzną destylację z 1,2-dwuchloroetanem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania β,β' -dwuchlorodwuetoksymetanu z 2-chloroetanu i paraformaldehydu, **znamienny tym**, że 2-chloroetanol kondensuje się z paraformaldehydem, przy stosunku molowym 2-chloroetanu do formaldehydu nie niższym od 2:1, w obecności lub bez katalizatora, podnosząc stopniowo temperaturę reakcji do 120°—180° w ciągu co najmniej 30 minut, przy jednoczesnym odprowadzaniu ze środowiska reakcji wody w postaci azeotropu z 2-chloroetanem, po czym produkt reakcji poddaje się destylacji próżniowej pod ciśnieniem nie wyższym od 100 mm Hg.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję kondensacji prowadzi się w obecności katalizatorów takich jak kwasy nieorganiczne, korzystnie w obecności kwasu solnego lub siarkowego lub organicznych sulfokwasów.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do reakcji stosuje się 2-chloroetanol odzyskany z destylatu otrzymanego podczas kondensacji, przez destylację z 1,2-dwuchloroetanem tworzącym z wodą azeotrop o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia azeotropu 2-chloroetanol — woda i nie mieszającym się z wodą.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w sposób ciągły lub periodyczny.