

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29409.

Kl. 12 o, 11.

E. I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware.

CO7C, 59/

Sposób wytwarzania kwasu glikolowego.

Zgłoszono 30 grudnia 1937 r.

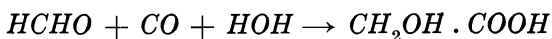
Udzielono 22 listopada 1940 r.

Pierwszeństwo: 31 grudnia 1936 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Kwas glikolowy o wzorze $CH_2OH \cdot COOH$ wytwarzano 1) przez traktowanie kwasu jedno - chlorooctowego wodorotlenkiem potasu, 2) przez utlenianie glikolu etylenowego na aldehyd glikolowy, a następnie przez utlenianie tego aldehydu na kwas glikolowy, oraz 3) przez wytwarzanie cyjanohydryny z aldehydu mrówkowego oraz zmydlenie tej cyjanohydryny. Ze względu na duży koszt materiałów wyjściowych kwas ten był bardzo drogi i wskutek tego wprowadzony został do handlu zaledwie na małą skalę pomimo znacznej jego wartości.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym kwas glikolowy wytwarza się w sposób bardzo ekonomiczny przez działanie aldehydem mrówkowym na tlenek węgla w

obecności wody. Aldehyd mrówkowy albo jakikolwiek z jego polimerów można rozpuścić w wodzie w obecności kwaśnego katalizatora i poddać ogrzewaniu pod ciśnieniem w atmosferze tlenu węgla, przy czym zachodzi następująca reakcja:



W nieobecności katalizatora reakcja rozpoczyna się bardzo powoli, lecz od chwili rozpoczęcia przebiega dość szybko, ponieważ kwas glikolowy oraz uboczne produkty reakcji takie jak kwas mrówkowy, przyspieszają tę reakcję. Najlepiej jest jednak zapoczątkować reakcję przez zastosowanie kwaśnego katalizatora, takiego jak kwas glikolowy albo mrówko-

wy, solny, siarkowy lub fosforowy. Można również stosować kwaśne sole kwasów nieorganicznych, takie jak kwaśne siarczany potasu oraz kwaśne fosforany potasu, a także fluorek boru, jak również sole i estry kwasów organicznych; na ogół skutecznymi katalizatorami przy tej reakcji są katalizatory nieorganiczne albo organiczne, które po rozpuszczeniu w wodzie wykazują wartość p_H mniejszą od 7. Katalizatory takie stosuje się najlepiej w ilościach 0,02 — 1 mola na 1 mol aldehydu mrówkowego, chociaż można stosować również większe ilości katalizatorów organicznych albo nieorganicznych. Zwiększając ilość wspomnianego katalizatora można przeprowadzać reakcję w niższych temperaturach i pod niższymi ciśnieniami. Ilość obecnej wody nie jest czynnikiem decydującym, lecz na ogół zaleca się stosować około 0,5 mola wody na 1 mol aldehydu, chociaż można stosować również ilość o wiele większą, gdyż większe ilości wody po prostu rozcieńczają produkt. W razie potrzeby oprócz wody na początku procesu mogą być obecne kwasy organiczne, takie jak kwas octowy, propionowy, glikolowy, oraz ich estry. Tlenek węgla powinien się znajdować w dostatecznym nadmiarze, aby pokryć ilość potrzebną do reakcji oraz zapobiec rozkładowi aldehydu mrówkowego na tlenek węgla i wodę. Można stosować ciśnienie zwykle, lecz najlepiej jest posługiwać się ciśnieniami 5 — 1 500 atm. Temperatura reakcji wynosi zwykle 50° — 350°C, a najlepiej 140° — 225°C.

Otrzymany produkt składa się z roztworu kwasu glikolowego z małą ilością kwasu mrówkowego, niezmienionego aldehydu mrówkowego, katalizatora i wody. Kwas glikolowy można oddzielić przez destylację, najlepiej pod ciśnieniem zmniejszonym, wynoszącym np. 80 — 100 mm słupa rtęci. Można go również otrzymać ze stężonego roztworu przez krysta-

lizację po oddzieleniu katalizatora i usunięciu nadmiaru wody pod ciśnieniem zmniejszonym.

Przykład I. W posrebrzonym autoklawie umieszcza się wodny roztwór, zawierający 1 mol aldehydu mrówkowego w postaci stałego trójoksymetyleny, 9 moli wody i 0,1 mola stężonego kwasu siarkowego. Ponad ciecz wprowadza się tlenek węgla i zwiększa jego ciśnienie do 900 atm. Autoklaw wraz z zawartością ogrzewa się mieszając bez przerwy mniej więcej do temperatury 130 — 200°C w ciągu godziny. Następnie ciśnienie w autoklawie wyrównywa się z atmosferycznym przez otwarcie zaworu i wyjmuje zawartość z autoklawu; zawiera ona 94% kwasu glikolowego w stosunku do użytego aldehydu mrówkowego.

Przykład II. W autoklawie wytrzymałym duże ciśnienie umieszcza się wodny roztwór zawierający 1 mol aldehydu mrówkowego, 1 mol wody, 2 mole kwasu octowego oraz 0,10 mola kwasu solnego, jako katalizatora. Ponad ciecz wprowadza się tlenek węgla i zwiększa ciśnienie do 800 — 900 atm. Autoklaw wraz z zawartością ogrzewa się w ciągu godziny do temperatury 160 — 170°C mieszając bez przerwy. Następnie ciśnienie w autoklawie wyrównywa się z atmosferycznym przez otwarcie zaworu i wyjmuje zawartość z autoklawu. Po analizie stwierdzono, iż otrzymano kwas glikolowy z wydajnością wynoszącą 98%.

Proces według wynalazku niniejszego można przeprowadzać w sposób ciągły i najlepiej jest wykonywać go w aparaturze odpornej na działanie kwasów. Można przyjąć, że reakcja zachodzi w fazie ciekłej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasu glikolowego, znamieny tym, że wprowadza

się w reakcję aldehyd mrówkowy albo jego polimer i tlenek węgla w obecności wody oraz katalizatora o odczynie kwaśnym, np. kwasu siarkowego, solnego, fosforowego, mrówkowego albo glikolowego, ich kwaśnych soli lub estrów albo trójfluorku boru, najkorzystniej pod ciśnieniami zawartymi pomiędzy ciśnieniem atmosferycznym a ciśnieniem 1 500 atm.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces przeprowadza się pod ciśnieniem co najmniej 5 atm i w tem-

peraturze 50 — 350°C, a najlepiej 140 — 225°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że stosuje się mieszaninę reakcyjną, zawierającą co najmniej 0,5 mola wody i 0,2 — 1 mola katalizatora na 1 mol aldehydu mrówkowego.

E. I. Du Pont
de Nemours and Co.
Zastępca: M. Skrzykowski,
rzecznik patentowy.