Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 729174

(61) Дополнительное к авт. свид-ву –

(22) Заявлено 06.09.76 (21) 2398170/23-04

с присоединением заявки № –

(23) Приоритет –

Опубликовано 25.04.80. Бюллетень № 15

Дата опубликования описания 28.04.80

(51) М. Кл.^{2} C 07 D 307/28

(53) УДК 547.722.3.07(088.8)

(72) Авторы изобретения В. С. Маркевич, Г. А. Степанова, Л. В. Шумакова, В. Е. Неваева, Т. А. Пучкина, Г. Ф. Стычинский и В. И. Гаранин

(71) Заявитель –

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 4,5-ДИГИДРОСИЛЬВАНА

1

Предлагается усовершенствованный способ получения 4,5-дигидросильвана (ДГС), который используется в производстве витамина B_1.

Известен способ получения 4,5-дигидросильвана дегидратацией γ-ацетопропилового спирта при 160-240°С в присутствии минеральной кислоты с последующим отделением паров 4,5-дигидросильвана и воды отгонкой, охлаждением и выделением целевого продукта из азеотропа [1].

Недостатком этого способа является использование кислоты, что приводит к образованию смолистых продуктов, количество которых достигает 30%.

Кроме того, использование минеральной кислоты приводит к коррозии аппаратуры и требует нейтрализации сточных вод.

Целью изобретения является упрощение процесса.

Эта цель достигается тем, что γ-ацетопропиловый спирт (АПС) подвергают

2

нагреванию при 190-203°С в токе инертного газа, скорость которого составляет 1-5 объемов в минуту на 1 объем γ-ацетопропилового спирта, при продолжительности контакта паров 4,5-дигидросильвана и воды 10-30 с.

Отличие предложенного способа от известного состоит в том, что процесс проводят в токе инертного газа, скорость которого составляет 1-5 объемов в минуту на 1 объем γ-ацетопропилового спирта при продолжительности контактов паров 4,5-дигидросильвана и воды 10-30 с.

Для уменьшения продолжительности контакта паров ДГС с поверхностью аппарата уделяют его из зоны нагрева с помощью тока инертного газа, например азота. Таким образом, для осуществления некаталической реакции должен соблюдаться принцип минимального времени пребывания паров ДГС в зоне дефлегмации, для чего необходимо использовать аппаратуру с минимальной поверхностью дефлегмации. В противном случае под воздейст-

вием повышенной температуры в зоне дефлегмации ДГС может прореагировать с водой, образующейся в результате дегидратации АПС, и превратиться в АПС. При этом система будет работать как обратный холодильник и значительная часть ДГС (за счет обратной реакции с водой) возвратится в куб в виде АПС, а перегнанная часть ДГС будет содержать значительные примеси АПС. Минимальное время пребывания паров ДГС и воды в зоне нагрева обеспечивается использованием обычной аппаратуры для дистилляции, в которой эффективность разделения паров сведена к минимуму, т.е. применяется аппарат однократного испарения. Образовавшийся ДГС легко удаляется из зоны реакции благодаря большому различию в температурах кипения АПС и ДГС. Оптимальная скорость разделения и выход дестиллята (около 90%) достигаются при соотношении поверхности дефлегмации и экрана испарения не более 2:1 соответственно. Увеличение зоны дефлегмации и, следовательно, увеличение продолжительности контакта паров ДГС и воды приводят к их взаимодействию с образованием АПС и прекращению выделения дистиллята. Так, увеличение соотношения поверхности дефлегмации и поверхности испарения до 5:1 при сохранении всех прочих условий синтеза приводит к падению скорости выделения ДГС в 2 раза (с 14,9 г/ч до 7,4 г/ч).

Азеотроп ДГС – вода кипит при 72°С.

В перегонный куб загружают АПС (не менее 1/2 объема) и далее по мере отгонки дистиллята добавляют АПС так, чтобы поддерживался постоянный уровень жидкости в кубе. Скорость азота поддерживают 2–4 объема газа на единицу объема кубовой жидкости в минуту.

Перегонный ДГС вместе с водой собирают в охлаждаемый сборник. После отделения водного слоя органический слой дополнительно подвергают азотропной перегонке для осушки и выделения чистого сухого ДГС.

Пример 1. В стеклянный 4-горлый куб для дистилляции под атмосферным давлением емкостью 90 мл, снабженный термометром, капилляром для подвода азота, капельной воронкой и стеклянным дефлегматором с объемом рабочей зоны 11 см^3, загружают 48 г АПС, содержащего 96,9% основного вещества и 3,0 % воды. Отношение поверхности дефлегмации к поверхности испарения 1,7:1. При доведении температуры в кубе до 190°С и подаче азота со скоростью 195 мл/мин начинается отгонка гетероазеотропа дигидросильван – вода со скоростью 15 мл/ч при температуре в парах 68–74°С. Одновременно производят подпитку реакционной массы свежим АПС со скоростью, равной скорости отбора гетероазеотропа. Продолжительность опыта 4 ч. Время контакта дигидросильвана и воды в паровой фазе 18 сек. В результате получают 59,5 г гетероазетропа состава: ДГС 75,6 вес.% вода 24,4 вес.%. Выход дигидросильвана, считая на прореагировавший АПС, 93,5 вес.%. Состав кубового остатка (47,5 г):АПС 96,5 вес.%, смола 2,7 вес.%, вода 0,8 вес.%. Степень осмоления, считая на загруженный АПС 1,2%. Потери составляют 1%. От азеотропа дигидросильван-вода отделяют водный слой, а органический подвергают осушке и последующему фракционированию. Выделенный 4,5-дигидросильван имеет : следующие показатели: т.кип. 79,3–80°С/ /746 мм,рт.ст. d_4^{20} 0,9018; n_D^{20} 1,4351.

Пример 2. Опыт проводят в проточной системе на приборе, описанном в примере 1. Реакционную массу отбирают с низа куба, охлаждают в холодильнике (хладагент – вода) и собирают в приемнике. Скорость подпитки сырьем равняется сумме скоростей отбора гетероазеотропа и кубового продукта. Вывод системы на стационарный режим осуществляют в течение 3–3,5 ч.

В куб загружают 89 г технического АПС, содержащего 65,9 г (74,1%) основного вещества, 1,8 г (2,0%) воды и 21,3 г (23,9%) смолообразных примесей. Подают сырье равномерно со скоростью 5 моль/ч. Продолжительность контакта паров ДТС и воды 12 с соотношение поверхности дефлегмации и поверхности испарения 1,57. Продолжительность опыта составляет 15 ч. При температуре куба 195°С и температуре паров 75°С, скорости азота 80 мл/мин отбирают азеотроп ДГС–вода в количестве 70,6 г.

Кроме того, в процессе синтеза сливают 29,2 кубового продукта, содержащего 14,3 г (49,3 вес.%) АПС, 1,0 г (3,2 вес.%) воды и 13,9 г (47,5 вес.%) примесей, а в кубе остается 64,2 г продукта того же состава (т.е. 31,7 г АПС, 30,5 г смолы и 2,0 г воды). В случае

необходимости кубовый продукт используют в рецикле. После разделения азеотропа в сушки выделяют 53,6 г ДГС, n_{d}^{20} 1,4350. Чистота продукта подтверждается ИК-спектрами.

Выход дигидросильвана, считая на конвертированный АПС, составляет 89,5%, степень осмоления сырья 2,2%.

Пример 3. Опыт проводят на приборе, описанном в примере 2, в непрерывном режиме.

54 г технического АПС, содержащего 13 г (24%) АПС, 34,2 г (63,2%) γ-бутиролактона, 2,0 г (3,8%) ацетопрорилацетата, 0,3 г (0,6%) воды и 4,5 (8,4%) смолы, загружают в куб.

Подпитку сырьем того же состава осуществляют равномерно со скоростью 10,8 мл/ч. Продолжительность опыта 11,5 ч. Скорость подачи азота 155 мл/ч, объем зоны дефлагмации 24,5 см^3, температура куба 190°С, температура в парах 70°С. Продолжительность контакта паров ДГС и воды 18 с, отношение поверхностей дефлагмации и испарения 2:1.

В течение опыта собирают 36 г гетероазеотропа, 142 г кубового продукта (в том числе остатка в кубе 53 г) состава: АПС 3,8 вес.%, бутиролактон и ацетопропилацетат 83,2 вес.% , вода 1,7 вес.% и смола. Осмоление сырья составляет 2,6%.

После обработки гетероазеотропа получают 27,2 г 4,5-дигидросильвана d_{4}^{20} 0,9023; n_{d}^{20} 1,4352. Чистота продукта подтверждается ИК-спектрами.

Выход ДГС, считая на вступивший в реакцию ДГС, 86,5%.

Технология предлагаемого способа значительно проще технологии известного способа. ДГС получают в одном аппарате как по периодической, так и по непрерывной схеме, кубовый остаток можно использовать для повторных загрузок (т.е. осуществлять рецикл) с целью наиболее полного извлечения дигидросильвана без какой-либо дополнительной обработки. Операции по нейтрализации кислых примесей в отличие от известного способа отсутствуют, что исключает коррозию технологического оборудования и обезвреживание отходов производства. Предлагаемый метод дает возможность уменьшить число стадий процесса, сократить затраты на оборудование.

Формула изобретения

Способ получения 4,5-дигидросильвана дегидратацией γ-ацетопропилового спирта при 190-203°С с последующими отделением паров 4,5-дигидросильвана и воды, отгонкой, охлаждением и выделением целевого продукта из азеотропа, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, последний проводят в токе инертного газа, скорость которого составляет 1-5 объемов в мин на 1 объем γ-ацетопропилового спирта, при продолжительности контакта паров 4,5-дигидросильвана и вода 10-30 с.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 405856, кл. С 07 С 49/17, 1973 (прототип).

Составитель И. Дьяченко
Редактор О. Кузнецова Техред А. Щепанская Корректор М. Пожо
Заказ 1905/22 Тираж 495 Подписное
ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4