

CO7c 31/18

Opublikowano dnia 31 października 1957 r.

CO4c 31/18
BIBLIOTEKA

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40225

Kl. 12 o, 5/03

Politechnika Wrocławska *)
(Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych)

Wrocław, Polska

Sposób hydroksylowania butadienu

Patent trwa od dnia 27 lutego 1956 r.

Stosowane w technice metody otrzymywania erytrytu i butandiolu są na ogół kosztowne i nie dające wysokich wydajności. Należą do nich np. metody oparte na redukcji i odbudowie węglowodanów, redukcji estrów kwasu winowego.

Lepsze wyniki uzyskuje się przy hydrolizie dwuchlorohydrin butadienu otrzymywanych przez addycję kwasu podchlorawego w 1 lub 2 stopniach, ale i w tym przypadku wydajności nie przekraczają 50%.

Przedmiotem wynalazku jest sposób bezpośredniego hydroksylowania butadienu, prowadzący do erytrytu i butandiolu, przy czym stosunek ilościowy produktów może być zmieniany w szerokich granicach.

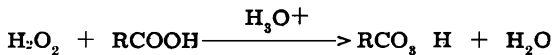
Hydroksylowanie prowadzi się za pomocą

nadkwasów alifatycznych lub mieszaniny wody utlenionej i kwasu organicznego, ewentualnie w obecności kwasów mineralnych jako katalizatorów.

W przeciwieństwie do zastrzeżonej patentem USA nr 2 555 927 metody hydroksylowania związków nienasyconych za pomocą wody utlenionej i estrów kwasu mrówkowego, metoda niniejsza nie wymaga użycia stosunkowo kosztownych mrówczanów i pozwala na ilościową regenerację rozpuszczalnika.

Hydroksylowanie elefin za pomocą wody utlenionej w obecności kwasów karboksylowych przebiega jako reakcja kilkustopniowa.

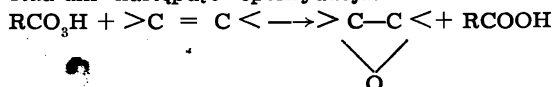
W pierwszym stadium powstaje nadkwas alifatyczny zgodnie z równaniem:



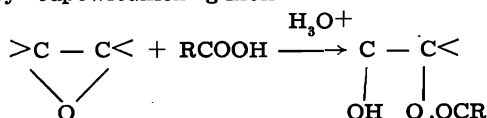
przy czym reakcja jest katalizowana obecnością

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są prof. inż. mgr Tadeusz Rabek oraz inż. mgr Andrzej Ziabicki.

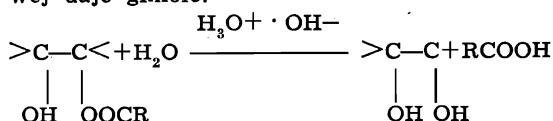
cią jonów hydroksoniowych, w następnym zaś stadium następuje epoksydacja:



W obecności wody i kwasów związki epoksydowe ulegają natychmiastowemu rozkładowi na estry odpowiednich glikoli



które poddane hydrolizie kwasnej lub zasadowej dają glikole:



Do hydroksylacji butadienu najkorzystniejsze jest stosowanie mieszaniny wody utlenionej i kwasu mrówkowego, lub octowego, lub uprzednio przygotowanego kwasu nadoctowego. Ze względu na niską stałą dysocjacji kwasu octowego, do mieszaniny wody utlenionej i CH_3COOH należy dodać 0,1–2,0% silnego kwasu jako katalizatora (H_2SO_4 , HCl).

Proces hydroksylowania prowadzi się w fazie ciekłej w temperaturze 0°–90° C, pod ciśnieniem zwiększonym (w autoklawie), lub atmosferycznym (w wieżach z wypełnieniem, zraszanych mieszaniną utleniającą, butadien w przeciwpądzie). Produktami hydroksylacji są erytryt, 2-buten-1,4-diol, oraz 1-buten-3,4-diol.

Zawartość erytrytu w produktach reakcji można regulować w szerokich granicach od około 10% (przy użyciu środka utleniającego i butadienu w stosunku 1:1) do około 90% i wyżej (przy użyciu środka utleniającego i butadienu w stosunku od 2:1 do 2,2:1).

Otrzymaną w wyniku reakcji mieszaninę estrów, dioli i erytrytu poddaje się hydrolizie przez ogrzewanie z wodą, oddestylowuje kwas i rozfrakcjonuje pod zmniejszonym ciśnieniem.

Wydajność utlenienia wynosi 70–80% wydajności teoretycznej.

Przykład I. 140 części wagowych wody utlenionej, 460 części wagowych kwasu octo-

wego, 6 części wagowych kwasu siarkowego oraz 54 części wagowych butadienu ogrzewa się w autoklawie w temperaturze 60°C przez 30 godzin. Po tym czasie oddestylowuje się 3/4 rozpuszczalnika, a do pozostałości dodaje równą objętość wody i ogrzewa do wrzenia przez 1 godzinę pod chłodnicą zwrotną. Następnie zobojętnia się kwas siarkowy przez dodanie 10 części wagowych bezwodnego octanu sodowego, oddestylowuje resztę rozpuszczalnika i rozfrakcjonuje pozostałość pod zmniejszonym ciśnieniem.

Otrzymuje się 24 części wagowych 2-buten-1,4 diolu, 39 części wagowych 1-buten-3,4 diolu oraz 10 części wagowych erytrytu.

Przykład II. 227 części wagowych wody utlenionej, 400 części wagowych kwasu mrówkowego 78%-ego oraz 54 części wagowych butadienu ogrzewa się w autoklawie w temperaturze 45°C przez 28 godzin, po czym oddestylowuje 80% rozpuszczalnika. Do pozostałości dodaje się 300 części wagowych wody, gotuje przez 1 godzinę pod chłodnicą zwrotną, oddestylowuje resztę rozpuszczalnika i rozfrakcjonuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 4 części wagowe 2-buten-1,4-diolu, 2,7 części wagowych 1-buten-3,4-diolu, oraz 88 części wagowych erytrytu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hydroksylowania butadienu znamienny tym, że butadien poddaje się działaniu nadkwasów alifatycznych lub mieszaniny wody utlenionej i kwasu alifatycznego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako kwasy alifatyczne stosuje się kwas mrówkowy i octowy.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że proces prowadzi się w temperaturze 0–90°C.
4. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że proces prowadzi się w fazie ciekłej pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym.

Politechnika Wrocławska
(Zakład Technologii Tworzyw
Sztucznych)