POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

80685

Patent tymczasowy dodatkowy do patentu _____

Zgłoszono: 18.10.1973 (P. 165 933)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.11.1974

Opis patentowy opublikowano: 25.11.1975

Kl. 12q,25

MKP C07c 43/30
C07d 17/00

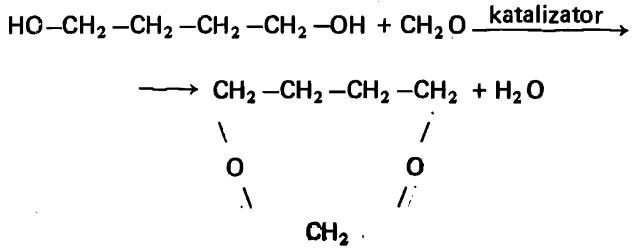
CZYTELNIA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jacek Cieślak, Jerzy Fejgin, Maria Tomaszewicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa, (Polska)

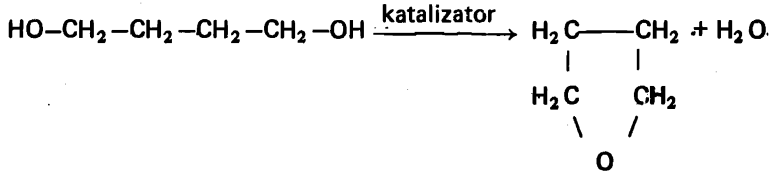
Sposób wytwarzania cyklicznego formalu butanodiolu-1,4

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cyklicznego formalu butanodiolu-1,4, będącego produktem reakcji butanodiolu-1,4 z formaldehydem:



$$HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH + CH_2O \xrightarrow{\text{katalizator}} \longrightarrow CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 + H_2O$$

Reakcja katalizowana jest przez katalizatory kwasowe o działaniu odwadniającym, takie jak kwas siarkowy, kwas p-toluenosulfonowy, kwas d-kamforo-β-sulfonowy. Kwasy te, obok katalizowania reakcji powstawania cyklicznego formalu butanodiolu-1,4, katalizują również reakcję wewnątrzcząsteczkowego odwadniania butanodiolu-1,4 na czterowodorofuran:



$$HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{\text{katalizator}} H_2C\!-\!CH_2 + H_2O$$

W układzie złożonym z butanodiolu-1,4, formaldehydu i kwasowego katalizatora odwadniającego przebiegają więc równocześnie dwie konkurencyjne reakcje: powstawanie cyklicznego formalu oraz odwodnienie butanodiolu-1,4. Podstawowym czynnikiem, warunkującym właściwe przeprowadzenie syntezy cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 jest dobranie takich warunków procesu, w których udział reakcji odwodnienia butanodiolu-1,4 na czterowodorofuran jest możliwie najmniejszy, udział zaś reakcji powstawania cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 – możliwie największy.

Produkt procesu stanowi trójskładnikową mieszaninę cyklicznego formalu butanodiolu-1,4, czterowodorofuranu i wody. Układy dwuskładnikowe czterowodorofuran –woda oraz czterowodorofuran – cykliczny formal butanodiolu-1,4 charakteryzują się nieograniczoną mieszalnością wzajemną. W układzie dwuskładnikowym cykliczny formal butanodiolu-1,4 – woda mieszalność wzajemna jest bardzo ograniczona. Ustalono mianowicie, że w temperaturze 20°C maksymalna rozpuszczalność cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 w wodzie wynosi 3,8% objętościowych, a maksymalna rozpuszczalność wody w cyklicznym formalu butanodiolu-1,4 wynosi 0,8% objętościowych. Ustalono również, że w trójskładnikowym układzie cykliczny formal butanodiolu-1,4 – czterowodorofuran-woda rozpuszczalność wody w temperaturze 20°C uzależniona jest od zawartości cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 w sposób przedstawiony w tablicy 1.

Tablica 1

Wzajemna rozpuszczalność w trójskładnikowym układzie cykliczny formal butanodiolu-1,4 – czterowodorofuran-woda w temperaturze 20°C

%objętościowy cyklicznego formalu butanodiolu-1,4	% objętościowy czterowodorofuranu	Maksymalny% objętościowy rozpuszczonej w układzie wody
6,3	36,0	57,7
9,3	37,2	53,5
21,3	49,8	28,9
34,8	52,2	13,0
45,4	45,4	9,2
55,8	37,2	7,0
66,3	28,5	5,2
76,9	19,2	3,9
88,2	9,8	2,0

Surowa mieszanina poreakcyjna, stanowiąca produkt katalizowanej przez kwasowe katalizatory odwadniające reakcji butanodiolu-1,4 z formaldehydem i oddestylowywana w toku procesu, jest ciekłym układem dwufazowym złożonym z nasyconego roztworu cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 i czterowodorofuranu w wodzie (warstwa dolna) oraz z nasyconego roztworu czterowodorofuranu i wody w cyklicznym formalu butanodiolu-1,4 (warstwa górna).

Surową oddestylowaną mieszaninę poreakcyjną poddaje się według znanych metod działaniu stężonego roztworu NaOH w celu usunięcia z niej resztek nieprzereagowanego formaldehydu w wyniku reakcji Cannizzaro, a następnie wyodrębnioną górną warstwę organiczną rektyfikuje się na sprawnej kolumnie rektyfikacyjnej, oddzielając czterowodorofuran i wodę oraz uzyskując ostatecznie czysty cykliczny formal butanodiolu-1,4 w postaci frakcji o temperaturze wrzenia 118–119°C/760 mm Hg.

Znane są metody wytwarzania cyklicznego formalu butanodiolu-1,4, według których jako źródło formaldehydu stosuje się trioksan (cykliczny trimer formaldehydu), polioksymetyleny (liniowe polimery formaldehydu lub trioksanu) albo paraform (oligomer formaldehydu o masie cząsteczkowej nie przekraczającej 3000). Substancje, będące źródeł formaldehydu, miesza się z butanodiolem-1,4 na ogół w stosunku równomolowym w obecności kwasowego katalizatora odwadniającego i ogrzewa. Kwasowy katalizator odwadniający jest równocześnie czynnikiem pwodującym (w przypadku trioksanu) lub przyśpieszającym (w przypadku polioksymetylenów i paraformu) rozkład na formaldehyd substancji stanowiącej źródło formaldehydu. Rozkład substancji stanowiącej źródło formaldehydu w obecności niewielkich ilości kwasowego katalizatora odwadniającego, stosowanych w znanych metodach wytwarzania cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 jest jednak procesem powolnym. Stwarza to niekorzystne warunki powstawania cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 ze względu na chwilowe niedobory formaldehydu w środowisku reakcji, a sprzyja nie pożądanemu powstawaniu czterowodorofuranu pod wpływem kwasowego katalizatora odwadniającego i podwyższonej temperatury z zawartego w chwilowym nadmiarze w środowisku reakcji butanodiolu-1,4. Tak np, przy stosowaniu trioksanu jako źródła formaldehydu ostateczna wydajność czterowodorofuranu przekracza często 50%, podczas gdy wydajność cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 z reguły nie osiąga 50%.

Stwierdzono, ze znacznie większą wydajność cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 i wydatne zahamowanie reakcji powstawania czterowodorofuranu uzyskuje się przy stosowaniu paraformu jako źródła formaldehydu wówczas, gdy wstępnie, w nieobecności kwasowego katalizatora odwadniającego, wytworzy się półformal butanodiolu-1,4 w reakcji addycji.

$$HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH + CH_2O \longrightarrow HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2OH$$

Reakcja addycji formaldehydu i butanodiolu-1,4 z wytworzeniem półformalu przebiega poprzez zmieszanie równomolowych lub zbliżonych do równomolowych ilości butanodiolu-1,4 i paraformu (w przeliczeniu na formaldehyd) i ogrzanie ich do temperatury 120°C. W tych warunkach w nieobecności kwasowego katalizatora odwadniającego, paraform ulega termicznemu rozkładowi na formaldehyd, który w.w. reakcji addycji tworzy półformal z butanodiolem-1,4. W środowisku reakcji zmniejsza się więc znacznie zawartość wolnego butanodiolu-1,4, który pod wpływem dodanego następnie kwasowego katalizatora odwadniającego mógłby ulec wewnątrzcząsteczkowemu odwodnieniu na czterowodorofuran.

Dodanie kwasowego katalizatora odwadniającego do mieszaniny reakcyjnej zawierającej półformal butanodiolu-1,4 może odbyć się zarówno w temperaturze wytwarzania półformalu, tj. w 120°C, jak i w szerokim zakresie temperatur poniżej tej temperatury, po uprzednim ochłodzeniu mieszaniny, lub powyżej tej temperatury, po uprzednim ogrzaniu mieszaniny. Po wprowadzeniu kwasowego katalizatora odwadniającego, katalizującego reakcję odwadniania półformalu butanodiolu-1,4, na cykliczny formal butanodiolu-1,4 wg

$$HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2OH \xrightarrow{\text{katalizator}}$$

$$\longrightarrow CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 + H_2O$$

$$\begin{array}{cccc} & \diagdown & & \diagup \\ & O & & O \\ & \diagdown & & \diagup \\ & & CH_2 & \end{array}$$

mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia, oddestylowując surowy produkt reakcji, który następnie wg znanych metod poddaje się oddziaływaniu stężonego roztworu NaOH i dalszej rektyfikacji.

Poniższe przykłady ilustrują sposób postępowania przy zastosowaniu niniejszego wynalazku:

Przykład I. Do 4-szyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 1,5 l umieszczonej w elektrycznej łaźni grzejnej i zaopatrzonej w termometr, mieszadło oraz izolowaną kolumienkę destylacyjną o sprawności 2 półek teoretycznych zakończoną nasadką destylacyjną z chłodnicą Liebiga wprowadza się 540 g butanodiolu-1,4 (6 moli) i 200 g paraformu (6 moli w przeliczeniu na formaldehyd). Zawiesinę paraformu w butanodiolu-1,4 ogrzewa się przy mieszaniu do temperatury 120°C. W tej temperaturze mieszanina reakcyjna staje się jednofazowa lekko opalizującą cieczą. W temperaturze 120°C do mieszaniny dodaje się 0,8 g kwasu p-toluenosulfonowego (0,11% wag.) i w dalszym ciągu ogrzewając ją w warunkach wrzenia oddestylowuje z niej 730 g surowego produktu złożonego z 2,warstw. Temperatura wrzenia surowego produktu wynosi 89–117°C.

Do oddestylowanego surowego produktu dodaje się przy mieszaniu 255 g 35% wodnego roztworu NaOH i po oddzieleniu dolnej warstwy wodnej poddaje się górną warstwę organiczną (590 g) rektyfikacji przy pomocy kolumny rektyfikacyjnej o sprawności 8 półek teoretycznych. Otrzymuje się 53 g przedgonu o temperaturze wrzenia 63–117°C i 520 g czystego cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 o temperaturze wrzenia 118–119°C (wydajność 85%).

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast 0,8 g kwasu p-toluenosulfonowego dodaje się 0,8 g (0,11% wag.) kwasu d-kamforo-β-sulfonowego. Wydajność czystego cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 wynosi 83%.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast 0,8 g kwasu p-toluenosulfonowego dodaje się 14,8 g kwasu siarkowego (2% wag.). Wydajność czystego cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 wynosi 82%.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą że 0,8 g kwasu p-toluenosulfonowego dodaje się nie w 120°C, lecz po uprzednim ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej zawierającej półformal butanodiolu-1,4 do 60°C. Wydajność czystego cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 wynosi 86%.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że 0,8 g kwasu p-toluenosulfonowego dodaje się nie w 120°C, lecz po uprzednim ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej zawierającej półformal butanodiolu-1,4 do 145°C. Wydajność czystego cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 wynosi 85%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cyklicznego formalu butanodiolu-1,4 z paraformu i butanodiolu-1,4, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie otrzymuje się półformal butanodiolu-1,4 przez ogrzewanie równomolowych lub zbliżonych do równomolowych ilości butanodiolu-1,4 i paraformu w temperaturze do 120°C, a następnie półformal butanodiolu-1,4 poddaje się odwadnianiu pod wpływem katalizatorów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się jako katalizatory w procesie odwadniania półformalu butanodiolu-1,4 kwasowe katalizatory odwadniające, a szczególnie kwas p-toluenosulfonowy, kwas d-kamforo-β-sulfonowy i kwas siarkowy.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się kwasowe katalizatory odwadniające w procesie odwadniania półformalu butanodiolu-1,4 w ilości 0,01—4% wagowych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wprowadzanie kwasowych katalizatorów odwadniających w procesie odwadniania półformalu butanodiolu-1,4 w temperaturze od 20°C do 150°C.

Prac. Poligraf. UP PRL. Zam. 3360/75 nakład 120+18
Cena 10 zł