

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

129181

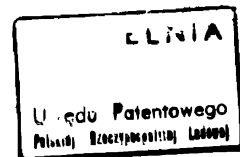
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 01 24 /P. 221 562/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 08 07

Opis patentowy opublikowano: 1985 08 30



Int. Cl.³ C07D 307/08
C07D 309/04
C07D 313/04

Twórcy wynalazku: Stanisław Ciborowski, Irena Szelejewska

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa /Polska/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA NASYCONYCH HETEROCYKLICZNYCH ZWIĄZKÓW TLENOWYCH, ZAWIERAJĄCYCH 4 - 6 ATOMÓW WĘGLA W CZĄSTECZCE

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nasyconych heterocyklicznych związków tlenowych, zawierających 4 - 6 atomów węgla w cząsteczce, przez ogrzewanie dioli z katalizatorem kwaśnym. Nasycone heterocykliczne związki tlenowe są ważnymi półproduktami w przemyśle chemicznym. Największe wśród nich znaczenie ma czterowodorofuran. Związek ten jest produkowany głównie z furfuralu lub przez redukcję bezwodnika kwasu maleinowego wodorem.

Znane są z literatury sposoby otrzymywania czterowodorofuranu drogą odwodnienia butanodiolu 1,4 lub sposób otrzymywania czterowodoropiranu drogą odwodnienia pentanodiolu 1,5, albo tlenku sześciometylenowego z heksanodiolu 1,6. Zazwyczaj sposoby prowadzenia takich reakcji polegają na ogrzewaniu dioli z rozpuszczonym w nim katalizatorem kwaśnym, jak kwas siarkowy czy kwasy sulfonowe. Z polskiego opisu patentowego nr 111 571 znany jest sposób otrzymywania czterowodorofuranu przez cyklizację butandiolu 1,4 w obecności żywicy kationowymiennej, zaliczanej do typu kwaśnych katalizatorów stałych. W publikacji tej podano również, że katalizator taki ulega szybko dezaktywacji i nie daje się zregenerować. Prowadzenie reakcji w reaktorze wypełnionym żywicą kationowymienną z użyciem mieszania mechanicznego powoduje tworzenie się licznych substancji smolistych, które w sposób trwały dezaktywują katalizator.

Ponadto wadą znanych sposobów jest to, że nie pozwalają one w sposób skuteczny doprowadzić reakcji do końca, co wymaga stosowania dodatkowych operacji rozdzielania poszczególnych związków zawartych w produkcie reakcji. W przypadku katalizatorów rozpuszczalnych w środowisku reakcji otrzymuje się pozostałość kwaśną, uciążliwą do niszczenia. W przypadku stosowania katalizatorów heterogennych w postaci zawiesiny ich zużycie jest stosunkowo duże, ewentualne zawracanie ich do procesu wiąże się z koniecznością budowy urządzeń do filtrowania, magazynowania i transportu zawiesiny. W przypadku stosowania katalizatora w

postaci granulek reakcja nie dobiega do końca. Jeżeli natomiast zastosować drastyczne warunki reakcji, można uzyskać wprawdzie wysoki stopień przereagowania diolu, jednak reakcję prowadzi się w warunkach niekorzystnych, w obecności dużych ilości smolistych ubocznych produktów, które dezaktywują katalizator.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że niedogodności znanych sposobów można uniknąć, przepuszczając ciekły diol pod ciśnieniem atmosferycznym przez złożo stałego katalizatora podzielone na 2 - 10 części, przy czym z każdej z tych części istnieje swobodny, nie hamowany żadnymi oporami, odpływ par produktów reakcji np. do skraplacza, bądź do kolumny rektyfikacyjnej, utrzymując temperaturę od 30 - 100°C, korzystnie od 50 - 70°C, wyższą od temperatury wrzenia tworzącego się produktu reakcji. Już przy zastosowaniu złoża katalizatora podzielonego na dwie części ze swobodnym odpływem par z pierwszej części proces można prowadzić w niższej temperaturze, uzyskuje się większą szybkość reakcji i większą selektywność procesu, niż w przypadku prowadzenia procesu według znanych sposobów. Najkorzystniej jest jednak zastosować reaktor zawierający od 3 do 6 części złoża katalizatora. Stosowanie złoża podzielonego na większą ilość części daje wprawdzie lepsze wyniki, jednak zwiększa nieco koszt reaktora.

Następujące przykłady ilustrują istotę procesu, nie ograniczając jego stosowania.

P r z y k ł a d I. Do reaktora termostатовanego, składającego się z poziomej rury, posiadającej przegrody prostopadłe na osi zamocowane na przemian do górnej i dolnej części rury, łącznie 4 pary i sięgające na 80 % średnicy rury, przy czym przegrody górne posiadały otwory umożliwiające przepływ par, załadowano 100 ml katalizatora kationitu SD o granulkach wielkości 2 mm i wprowadzano do niego 100 g/godzinę butanodiolu 1,4 odbierając przelewem ciecz z ostatniej sekcji. Temperatura strefy reakcyjnej wynosiła 130°C.

Po wprowadzeniu 2 000 g substratu odsączono ciecz z katalizatora i katalizator przeemyto dwukrotnie, biorąc po 100 g wydestylowanego produktu reakcji, połączono porcje cieczy z przemycia katalizatora oraz ciecz z przelewu z ostatniej sekcji i stwierdzono, że zawierają one 3,5 g butanodiolu 1,4 oraz 20 g substancji smolistych. Uzyskane więc przereagowanie butanodiolu 1,4 wynosiło 99,8 %, zaś ilość utworzonych substancji smolistych wynosiła 1,0 % w stosunku do ilości butanodiolu 1,4, który przereagował. Prowadząc ten proces w tych samych warunkach w kolbie szklanej, do której załadowano taką samą ilość katalizatora i z tej samej ilości substratu uzyskano przereagowanie butanodiolu w 94 %, zaś ilość utworzonych substancji smolistych wynosiła 5 % w stosunku do ilości butanodiolu, który przereagował.

P r z y k ł a d II. Do termostатовanego reaktora, jak w przykładzie I załadowano 100 ml katalizatora, jak w przykładzie I, i wprowadzono do niego pentanodiol 1,5 z szybkością 100 g/godzinę odbierając przelewem ciecz z ostatniej sekcji, zaś znad warstw katalizatora następował odpływ par produktów reakcji, zawierających utworzony czterowodoropiran oraz wodę. Temperatura strefy reakcyjnej wynosiła 130°C.

Po wprowadzeniu 2 000 g pentanodiolu 1,5 odsączono ciecz znad katalizatora i katalizator przeemyto dwiema porcjami po 100 g destylatu produktu reakcji. W połączonych porcjach cieczy, pochodzących z przemycia katalizatora, z odsączenia katalizatora oraz z przelewu cieczy z ostatniej sekcji reaktora, stwierdzono obecność 30 g pentanodiolu 1,5 oraz 29,5 g substancji smolistych. Tak więc konwersja pentanodiolu 1,5 wynosiła 98,5 %, natomiast ilość utworzonych substancji smolistych wynosiła 1,5 % w stosunku do przereagowanego pentanodiolu 1,5.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania nasyconych heterocyklicznych związków tlenowych, zawierających 4 - 6 atomów węgla w cząsteczce, przez ogrzewanie dioli w obecności katalizatora kwaśnego, z n a m i e n n y t y m, że ciekły diol przepuszcza się pod ciśnieniem atmosferycznym kolejno przez 2 - 10 warstw stałego katalizatora, korzystnie 3 - 6, posiadających wolny odpływ dla powstających par produktu znad każdej warstwy, utrzymując temperaturę od 30 do 100°C, korzystnie od 50 - 70°C, wyższą od temperatury wrzenia tworzącego się produktu reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator, zawierający wolne grupy kwasowe.