



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 818477

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 09.10.74 (21) 2065449/23-04

(23) Приоритет - (32) 11.10.73

(31) 114074/73 (33) Япония

(51) М. Кл.³

С 07 С 47/52
С 07 С 45/46

Опубликовано 30.03.81. Бюллетень № 12

(53) УДК 547.571.
.07(088.8)

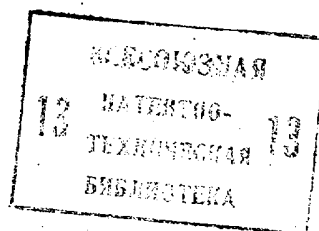
Дата опубликования описания 30.03.81

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Сусуму Фудзияма и Минору Такагава
(Япония)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
'Мицубиси Газ Кемикал Компани Инк'
(Япония)



(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ *n*-ТОЛУИЛОВОГО
АЛЬДЕГИДА

1

Изобретение относится к очистке *n*-толуилового альдегида, который применяется для синтеза большого числа органических соединений, например терефталевой кислоты, *p*-крезола и т.д.

Известен способ получения *n*-толуилового альдегида путем реакции толуола с окисью углерода в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса, например HF-BF_3 , HCl-AlCl_3 , и т.д. Получающийся *n*-толуиловый альдегид содержит до десяти и более процентов *o*-толуилового альдегида и малое количество *m*-толуилового альдегида. Например, *n*-толуиловый альдегид, полученный с помощью катализатора HF-BF_3 , содержит 3-5% *o*-толуилового альдегида, а *n*-толуиловый альдегид, полученный с помощью HCl-AlCl_3 , содержит 10-15% *o*-толуилового альдегида и очень малое количество *m*-толуилового альдегида [1].

Однако этот способ очистки *n*-толуилового альдегида, содержащего *o*-и *m*-толуиловый альдегид не позволяет получать *n*-толуиловый альдегид высокой чистоты, не содержащий других изомеров.

Цель изобретения - получение *n*-толуилового альдегида, не содержа-

2

щего примесей *o*-и *m*-изомеров, т.е. повышение чистоты *n*-изомера.

Поставленная цель достигается путем кристаллизации неочищенного *n*-толуилового альдегида, содержащего в качестве примесей *o*-и *m*-толуиловый альдегид, при температуре от -6 до -60°C, с последующим отделением кристаллов.

При этом кристаллизацию осуществляют в среде алифатического C_3 - C_8 или алициклического C_5 - C_7 углеводорода, взятого в количестве 1-15 моль на 1 моль смеси изомеров при температуре от -11 до -80°C.

Кроме того, промывают полученные кристаллы вышеуказанными углеводородами при температуре от -11 до -80°C.

На чертеже представлена диаграмма равновесия жидкая фаза - твердая фаза для *o*-толуилового и *n*-толуилового альдегида, где 1 - кривая зависимости между молярной долей и точкой замерзания *n*-толуилового альдегида; 2 - кривая зависимости между молярной долей и температурой замерзания *o*-толуилового альдегида; А - жидкая фаза; В - твердая фаза

10

15

20

25

30

n-толуилового альдегида; С - твердая фаза О-толуилового альдегида.

Температура, при которой n-толуилловый альдегид кристаллизуется из раствора изомеров, изменяется с изменением молярной доли n-толуилового альдегида в растворе и окончательно не определена, но необходимо охлаждать раствор ниже точки замерзания при данной молярной доле n-толуилового альдегида в растворе. Например, когда молярная доля n-толуилового альдегида в растворе составляет 0,62, раствор может быть охлажден ниже -30°C . Температура кристаллизации должна быть ниже точки замерзания при данной молярной доле n-толуилового альдегида в растворе, но обычно, чем ниже температура, тем выше выход n-толуилового альдегида при кристаллизации. Однако, когда раствор охлаждается ниже -60°C , кристаллизуется О-толуилловый альдегид в виде эвтектического кристалла, а чистота n-толуилового альдегида снижается. Поэтому применяются температуры кристаллизации от -6 до -60°C . Т.е. температура кристаллизации для кристаллов n-толуилового альдегида в предлагаемом способе определяется из диаграммы равновесия твердая фаза - жидкая фаза в пределах от -6 до -60°C , с учетом состава кристаллизующего раствора неочищенного n-толуилового альдегида и выхода кристаллов (состава конечного маточного раствора).

В предлагаемом способе смесь изомеров толуилового альдегида охлаждается до желаемой температуры на основе концентрации (молярной доли) n-толуилового альдегида в смеси, чем вызывается кристаллизация n-толуилового альдегида. Смесь охлаждается до температуры ниже -30°C . В этом случае вязкость раствора увеличивается, быстрое образование кристаллов n-толуилового альдегида затрудняется, а эффективное отделение получающихся кристаллов n-толуилового альдегида от маточного раствора не всегда легко провести. Когда кристаллизация проводится при такой низкой температуре, увеличение вязкости раствора подавляется применением растворителя. С его помощью может эффективно проводиться образование кристаллов n-толуилового альдегида и отделение их от маточного раствора.

Охлаждение смеси изомеров толуилового альдегида в предлагаемом способе проводится с помощью внешнего охлаждения, т.е. охлаждения кристаллизатора снаружи, внутреннего охлаждения, т.е. прямого (непосредственного) охлаждения раствора, или одновременного наружного и внутрен-

него охлаждения. Охлаждающей средой для внутреннего охлаждения может быть, например твердая или жидкая углекислота, сжиженные этан, пропан, этилен, природный газ, и т.д. Когда в качестве охлаждающей среды применяется сжиженный углеводород, например, этан, пропан и т.д., то сама охлаждающая среда является растворителем, снижает вязкость раствора и облегчает образование кристаллов n-толуилового альдегида.

Все три изомера толуилового альдегида в предлагаемом способе окисляются кислородом с образованием соответствующих толуиловых кислот. Поэтому предпочтительнее осуществлять предлагаемый способ в сосуде под инертным газом, например азотом, и применять герметичный сосуд, защищенный от всякого контакта с атмосферой.

Пример 1. 25,9 г (0,216 моль) неочищенного n-толуилового альдегида состоящего из 97,5% n-толуилового альдегида и 2,25% О-толуилового альдегида, и 83,6 г (1,16 моль) пентана загружают в 200 мл круглодонную колбу и перемешивают. Затем колбу погружают в ванну из сухого льда и метанола. Сухой лед погружают в раствор колбы для внутреннего охлаждения. Реакционную смесь выдерживают при -47°C 30 мин для кристаллизации n-толуилового альдегида. Осевшие кристаллы n-толуилового альдегида отфильтровывают под азотом при охлаждении воронки твердой углекислотой. Собранные кристаллы расплавляют и затем пентан, приставший к кристаллам, отгоняют во вращающемся испарителе и получают 24,6 г целевого продукта с чистотой 99,7%. Выход 98,7%.

Пример 2. 23,5 г (0,196 моль) неочищенного n-толуилового альдегида, состоящего из 97,7% n-толуилового альдегида и 2,25% О-толуилового альдегида и 191,3 г (2,66 моль) пентана загружают в 300 мл круглодонную колбу, которую погружают в ванну из сухого льда и метанола, медленно охлаждают до -37°C при хорошем перемешивании под азотом и выдерживают при этой температуре 35 мин для кристаллизации n-толуилового альдегида. Осевшие кристаллы n-толуилового альдегида отфильтровывают под азотом при охлаждении воронки сухим льдом. Собранные кристаллы расплавляют, и затем пентан, приставший к кристаллам, отгоняют во вращающемся испарителе и получают 21,4 г n-толуилового альдегида с чистотой 99,9%. Выход 95,5%.

Пример 3. 25,9 г (0,26 моль) толуилового альдегида, состоящего из 60,5% n-толуилового альдегида,

20,5% О -толуилового альдегида и 19,0% М -толуилового альдегида (п-толуилового альдегида 15,7 г (0,131 моль) О -толуилового альдегида 5,3 г (0,44 моль) М -толуилового альдегида 4,9 г (0,041 моль)) загружают в пробирку и ее погружают в ванну из сухого льда и метанола под атмосферой азота и медленно охлаждают до -52°C при хорошем перемешивании и поддерживают при этой температуре 1,5 ч для кристаллизации п-толуилового альдегида. Осевшие кристаллы п-толуилового альдегида под атмосферой азота отфильтровывают и промывают 800 г (9,3 моль) гексана, предварительно охлажденного до -75°C . Собранные кристаллы расплавляют и затем гексан, приставший к кристаллам, отгоняют во вращающемся испарителе и получают 10,1 г кристаллов п-толуилового альдегида с чистотой 99,9%. Выход 99,4%.

Пример 4. 439 г (3,66 моль) неочищенного п-толуилового альдегида, состоящего из 97,75% п-толуилового альдегида и 2,25% О-толуилового альдегида и 877 г (10,20 моль) гексана загружают в круглодонную колбу (2 л) и погружают ее в ванну из сухого льда и метанола и медленно охлаждают до -25°C при хорошем перемешивании под азотом, для кристаллизации п-толуилового альдегида, и поддерживают при этой температуре 40 мин. Осевшие кристаллы отфильтровывают и промывают 700 г (8,14 моль) гексана, предварительно охлажденного до -30°C под атмосферой азота. Собранные кристаллы расплавляют и затем гексан, приставший к кристаллам, отгоняют во вращающемся испарителе и получают 214 г п-толуилового альдегида с чистотой более 99,9%. Выход 53,4%.

Пример 5. 32,1 г (0,268 моль) толуилового альдегида, состоящего из 73,2% п-толуилового альдегида и 26,8% О-толуилового альдегида 23,3 г (0,196 моль), О-толуилового альдегида 8,6 г (0,072 моль) и 28,4 г (0,283 моль) н-гептана загружают в круглодонную колбу, которую погружают в ванну из сухого льда и метанола, медленно охлаждают до -49°C при хорошем перемешивании под атмосферой азота и поддерживают при этой температуре 50 мин для кристаллизации п-толуилового альдегида. Кристаллы отфильтровывают и промывают 660 г (6,59 моль) гептана, предварительно охлажденного до -75°C под азотом. Собранные кристаллы расплавляют и затем приставший к ним гептан отгоняют во вращающемся испарителе и получают 15,1 г п-толуилового альдегида с чистотой более 99,9%. Выход 82,8%.

Пример 6. 38,7 г неочищенного п-толуилового альдегида (состоящего из 97,75% п-толуилового альдегида и 2,25% О-толуилового альдегида) загружают в круглодонную колбу, колбу погружают в ванну из сухого льда и метанола, медленно охлаждают до -33°C , периодически впрыскивая в колбу сжиженный пропан для внутреннего охлаждения и поддерживают при этой температуре 30 мин. Молярное отношение сжиженного пропана к неочищенному п-толуилому альдегиду, поддерживаемое при -33°C , около 5:1 и объемное около 1:1. Осевшие кристаллы п-толуилового альдегида отфильтровывают и промывают 500 мл сжиженного пропана. Выделяют 35,2 г (0,293 моль) кристаллов п-толуилового альдегида с чистотой 99,8%. Выход 96,0%.

Пример 7. 40,3 г (0,336 моль) толуилового альдегида, состоящего из 82,0% п-толуилового альдегида и 18,0% О-толуилового альдегида (п-толуилового альдегида 33,0 г - 0,275 моль) О-толуилового альдегида 7,3 г - 0,061 моль) и 182 г (2,11 моль) н-гексана загружают в круглодонную колбу, которую погружают в ванну из сухого льда и метанола, медленно охлаждают до -73°C при хорошем перемешивании под атмосферой азота и выдерживают при этой температуре 1,5 ч для кристаллизации п-толуилового альдегида. Осевшие кристаллы отфильтровывают под атмосферой азота при охлаждении воронки сухим льдом. Собранные кристаллы расплавляют, а приставший к ним н-гексан отгоняют во вращающемся испарителе и получают 29,6 г п-толуилового альдегида с чистотой 99,5%. Выход 89,0%.

Пример 8. 32,0 г (0,267 моль) неочищенного п-толуилового альдегида, содержащего 87% п-толуилового альдегида, загружают в круглодонную колбу, которую погружают в ванну из сухого льда и метанола и медленно охлаждают до -40°C при хорошем перемешивании и выдерживают при этой температуре 30 мин для кристаллизации п-толуилового альдегида. Осевшие кристаллы промывают 50 г 97,2%-ного п-толуилового альдегида под атмосферой азота и получают 24,4 г кристаллов п-толуилового альдегида с чистотой 99,6%.

Пример 9. 93,0 г (0,775 моль) неочищенного п-толуилового альдегида, содержащего 87,0% п-толуилового альдегида, загружают в круглодонную колбу, которую погружают в ванну из сухого льда и метилового спирта и медленно охлаждают при перемешивании до -43°C под атмосферой азота и выдерживают при этой температуре 30 мин для кристаллизации

n-толуилового альдегида. Осевшие кристаллы n-толуилового альдегида отфильтровывают под атмосферой азота, и получают 64,0 г кристаллов n-толуилового альдегида, имеющего чистоту 99,3%. Выход 90,1%.

Пример 10. 49,3 г (0,41 моль) толуилового альдегида, содержащего 84,6% n-толуилового и 15,4% o-толуилового альдегида помещают в колбу, которую погружают в ванну из сухого льда и метанола, медленно охлаждают до -52°C при достаточном перемешивании в атмосфере азота и выдерживают при этой температуре 40 мин до кристаллизации n-толуилового альдегида. Выпавшие кристаллы n-толуилового альдегида отфильтровывают и собирают в атмосфере азота с промывкой кристаллов 150 г (2,14 моль) циклопентана, предварительно охлажденного примерно до -60°C . Получают 34,5 г n-толуилового альдегида, имеющего чистоту 99,8%. Выход 91,7%.

Пример 11. 25 г толуилальдегидной смеси, содержащей 98,5% n-толуилового и 1,5% o-толуилового альдегида, помещают в сосуд из нержавеющей стали, который устанавливают в ванну из сухого льда и метанола и охлаждают до -8°C , затем выдерживают при этой температуре 40 мин при хорошем перемешивании для осаждения кристаллов. Кристаллы отделяют от маточного раствора центрифугой, получают 10 г кристаллов n-толуилового альдегида. Чистота полученных кристаллов n-толуилового альдегида 99,7%.

Пример 12. 32 г толуилальдегидной смеси, состоящей из 98,5% n-толуилового и 1,5% o-толуилового альдегида, и 23 г гексана загружают в сосуд из нержавеющей стали, который помещают в ванну сухой лед - метанол, охлаждают и выдерживают при -13°C 1 ч с хорошим перемешиванием для осаждения кристаллов. Затем полученные кристаллы отфильтровывают, промывают 25 г гексана, который предварительно охлаждают до -20°C . Гексан, оставшийся на отфильтрованных кристаллах, выпаривают и получают 15 г n-толуилового альдегида. Чистота n-толуилового альдегида 99,9%.

Пример 13. 25 г толуилальдегидной смеси, состоящей из 97% n-толуилового альдегида и 3% o-толуилового альдегида, загружают в сосуд из нержавеющей стали, который помещают в ванну сухой лед - метанол, охлаждают и выдерживают при -15°C 40 мин при хорошем перемешивании для осаждения кристаллов. Затем кристаллы отделяют от маточного раствора центрифугой, получают 20 г кристаллов n-толуилового аль-

дегида. Чистота полученных кристаллов n-толуилового альдегида 99,7%.

Пример 14. 28 г толуилальдегидной смеси, состоящей из 62% n-толуилового альдегида и 38% o-толуилового альдегида, и 23 г гексана загружают в сосуд из нержавеющей стали, который помещают в ванну сухой лед - метанол, охлаждают и выдерживают при -58°C 1 ч при хорошем перемешивании для осаждения кристаллов. Затем полученные кристаллы отфильтровывают и промывают 30 г гексана, который предварительно охлаждают -70°C , затем гексан упаривают и получают 12 г n-толуилового альдегида. Чистота n-толуилового альдегида 99,8%.

Пример 15. В сосуд из нержавеющей стали, из которого воздух вытеснен азотом, вводят 48,6 г (0,405 моль) толуилового альдегида, состоящего из 84,6% n-толуилового и 15,4% o-толуилового альдегида. Затем этот сосуд помещают в баню наполненную смесью лед - метанол. В сосуд вводят 117 г (2,02 моль) сжиженного бутана и медленно охлаждают до -52°C при интенсивном перемешивании. Указанную температуру поддерживают 30 мин с целью осаждения кристаллов n-толуилового альдегида. Осажденные кристаллы n-толуилового альдегида отфильтровывают и промывают 150 г (2,5 моль) бутана, предварительно охлажденного до -70°C в атмосфере азота. Далее кристаллы n-толуилового альдегида плавят при комнатной температуре при пониженном давлении и получают 34,4 г n-толуилового альдегида. Чистота получаемого n-толуилового альдегида 99,7%.

Пример 16. Получают 12,2 г n-толуилового альдегида так же, как в примере 14, но в качестве растворителя и промывающего агента используют n-октан. Чистота получаемого n-толуилового альдегида 99,8%.

Пример 17. Получают 12 г n-толуилового альдегида так же, как в примере 14, но в качестве растворителя и промывающего агента используют метилциклопентан. Чистота получаемого n-толуилового альдегида 99,6%.

Пример 18. Получают 12,2 г n-толуилового альдегида так же, как в примере 14, но в качестве растворителя и промывающего агента используют метилциклогексан. Чистота получаемого n-толуилового альдегида 99,8%.

Пример 19. 12,1 г n-толуилового альдегида получают так же, как в примере 14, но в качестве моющего агента вместо гексана, охлажденного до -70°C , используют гексан, охлажденный до -78°C . Чисто-

та получаемого *n*-толуилового альдегида 99,7%.

Пример 20. 9,3 г *n*-толуилового альдегида получают по аналогии с примером 11, но кристаллы промывают 21 г пентана, охлажденного до -13°C , после отделения образовавшихся кристаллов от маточного раствора. Чистота полученного *n*-толуилового альдегида 99,9%.

Формула изобретения

1. Способ очистки *n*-толуилового альдегида от *m*-и/или *o*-толуилового альдегида, отличающийся тем, что, с целью повышения чистоты целевого продукта, исходную смесь изомеров толуилового альдегида кристаллизуют при температуре от -6 до

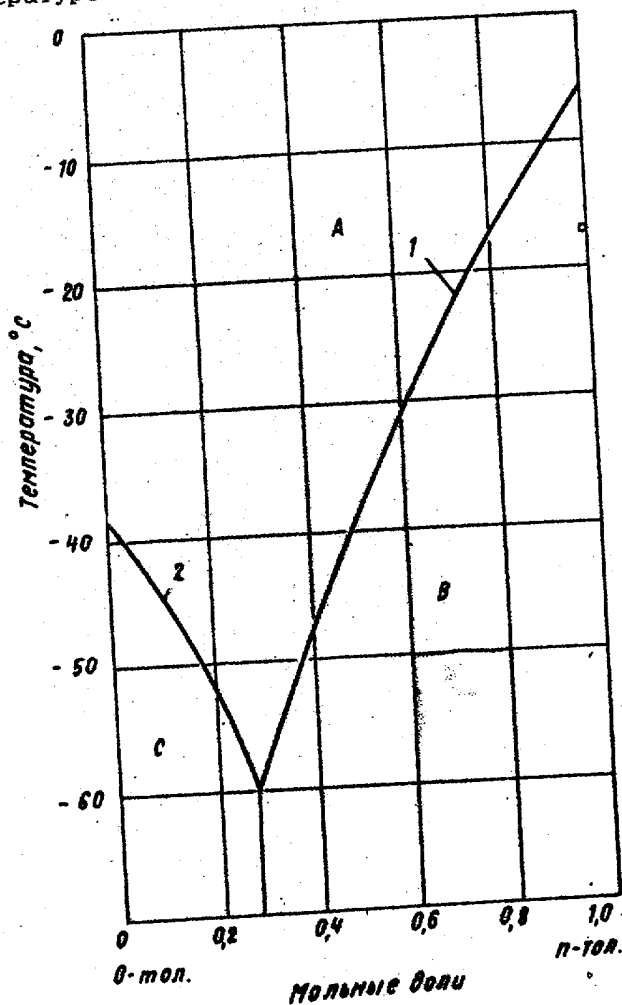
-60°C , с последующим отделением кристаллов.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс ведут в среде алифатического углеводорода $\text{C}_3 - \text{C}_9$ или алициклического углеводорода $\text{C}_5 - \text{C}_7$, взятого в количестве 1-15 моль на 1 моль смеси изомеров при температуре от -11 до -80°C .

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что целевой продукт после кристаллизации промывают алифатическим углеводородом $\text{C}_3 - \text{C}_9$ или алициклическим углеводородом $\text{C}_5 - \text{C}_7$ при температуре от -11 до -80°C .

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Японии № 28760, кл. 16 C 51, опублик. 1964.



Редактор С. Шевченко

Составитель О. Оксинайд
Техред Е. Гавриленко

Корректор Н. Швыдкая

Заказ 1490/82

Тираж 443

Подписное

ВНИИПИ 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