



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54803

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.VIII.1965 (P 111 699)

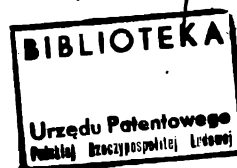
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.III.1968

Kl. 12 p, 2

MKP C 07 d

1. 27/68



UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jerzy Polaczek, mgr inż. Kazimierz Frączek, mgr inż. Teresa Tęcza, doc dr Zygmunt Lisicki

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania N-winylokarbazolu

1

Przedmiotem wynalazku jest bezciśnieniowy sposób wytwarzania N-winylokarbazolu o czystości powyżej 99% z karbazolu i tlenu etylenu poprzez N-(β -hydroksyetylo)-karbazol.

Dotychczas stosowane przemysłowe sposoby wytwarzania N-winylokarbazolu oparte są na metodzie W. Reppe'go (niemiecki opis patentowy nr 618120, opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2066160), polegającej na katalitycznym winylowaniu czystego karbazolu acetylenem pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze. Mimo wysokiej wydajności (około 80% wydajności teoretycznej) sposób ten wykazuje szereg niedogodności takich jak np. konieczność stosowania surowców o wysokiej czystości, bezwodnego środowiska reakcji, ciśnieniowej aparatury, oraz specjalnych środków ostrożności przy operacjach ze sprężonym acetylenem, mającym nawet po rozcieńczeniu azotem właściwości wybuchowe.

Stosowanie innych metod otrzymywania N-winylokarbazolu na skalę przemysłową ograniczone jest bądź to przez drogie lub niedostępne surowce, jak np. ester chloroetylowy kwasu toluenosulfonowego w metodzie G. R. Clemo i W. N. Perkinà (J. Chem. Soc. 125, 1804—1814, 1924), czy chlorek winylu w metodzie winylowania karbazolu chlorkiem winylu (niemiecki opis patentowy nr 646995, opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2153993), bądź też przez zbyt wielką ilość operacji i niską wydajność procesu, jak np.

2

w metodzie R. G. Floweres'a, H. F. Miller'a i L. O. Flowers'a (J. Am. Chem. Soc. 70, 3019—3020 (1948)).

Otrzymywanie N-winylokarbazolu przez dehydratację N-(β -hydroksyetylo)-karbazolu opisane jest przez H. Otsuki, I. Okano i T. Takeda [J. Soc. Chem. Ind. Japan 49, 169—170 (1946)]. W opracowanej przez nich metodzie karbazol, wydzielony w postaci czystej z oleju antracenowego, przeprowadza się na drodze stapiania z wodorotlenkiem potasu w temperaturze 230—240°C w karbazolan potasu, który po dokładnym rozdrobnieniu wprowadzany jest do reaktora zawierającego ksyleny.

Do reaktora tego doprowadza się w postaci cieczy lub par tlenek etylenu i przeprowadza karbazolan potasu w N-(β -hydroksyetylo)-karbazol, który wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej na drodze destylacji próżniowej, odbierając jako produkt frakcję wrzącą w temperaturze 225—235°C przy ciśnieniu 10 mm Hg. Frakcję tą poddaje się dalszemu oczyszczaniu przez krystalizację z mieszaniny toluenu i ligroiny otrzymując czysty N-(β -hydroksyetylo)-karbazol w postaci długich igieł o temperaturze topnienia 81°C. Tak otrzymany N-(β -hydroksyetylo)-karbazol ogrzewa się w obecności wodorotlenku potasu w temperaturze powyżej 200°C w ciągu kilku godzin, a następnie z otrzymanego stopu wydziela na drodze destylacji próżniowej N-winylokarbazol, wrzącą o temperaturze 210°C przy ciśnieniu 10 mm Hg.

Opisana powyżej metoda wymaga wydzielania karbazolu w postaci czystej z produktów smołowych, przeprowadzania całej ilości stosowanego karbazolu w karbazolan potasu i kłopotliwego jego rozdrabniania, wyodrębniania produktu pośredniego, jakim jest N-(β -hydroksyetylo)-karbazol w postaci czystej oraz pociągania za sobą duże straty N-winylokarbazolu polimeryzującego w czasie dehydratacji.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że przy zastosowaniu karbazolanów metali alkalicznych jako inicjatorów reakcji hydroksyetylowania można otrzymywać N-(β -hydroksyetylo)-karbazol bezpośrednio z karbazolu, lub nawet mieszanin, w których karbazol stanowi przynajmniej 40%, poddając je reakcji z tlenkiem etylenu. Stwierdzono również, że dehydratację N-(β -hydroksyetylo)-karbazolu można prowadzić bez wyodrębnienia N-(β -hydroksyetylo)-karbazolu w postaci czystej, po usunięciu jedynie na drodze destylacji z parą wodną zawartych w nim węglowodorów aromatycznych towarzyszących karbazolowi w produktach smołowych, a zawartych w użytym produkcie technicznym.

W sposobie według wynalazku karbazol techniczny (o zawartości karbazolu czystego powyżej 40%) poddaje się w postaci roztworu lub zawiesiny w rozpuszczalniku organicznym działaniu tlenku etylenu, doprowadzanego w postaci roztworu, najkorzystniej w tym samym rozpuszczalniku, który został użyty do sporządzenia zawiesiny lub roztworu karbazolu, wobec karbazolanów metali alkalicznych w ilości 1–20% wagowych i miesza, utrzymując temperaturę najkorzystniej w granicach 25–50°C. W temperaturach niższych reakcja zachodzi bardzo wolno, w wyższych natomiast przebieg jej jest burzliwy i towarzyszy mu desorpcja tlenku etylenu z mieszaniny reakcyjnej.

Otrzymany roztwór alkoholowy N-(β -hydroksyetylo)-karbazolu poddaje się hydrolizie do N-(β -hydroksyetylo)-karbazolu przez działanie wodą. Sposób według wynalazku umożliwia prowadzenie procesu hydroksyalkilowania karbazolu w sposób ciągły, chociaż można również prowadzić proces periodycznie.

Otrzymany roztwór N-(β -hydroksyetylo)-karbazolu, po oddzieleniu od warstwy wodnej, poddawany jest działaniu pary wodnej o temperaturze korzystnie około 250°C w celu oddzielenia od N-(β -hydroksyetylo)-karbazolu rozpuszczalnika, nieprzereagowanego karbazolu związków, towarzyszących karbazolowi w technicznych produktach (fenantren, antracen) oraz innych połączeń lotnych z parą wodną.

Do wolnego od lotnych zanieczyszczeń N-(β -hydroksyetylo)-karbazolu dodaje się stężony roztwór czynnika dehydratacyjnego w ilości 1–10% wagowych i rozpuszcza w nim lub emulguje. Czynniki dehydratacyjne stanowią wodorotlenki metali alkalicznych lub kwaśne siarczany metali alkalicznych. Wytworzoną mieszaninę podaje się na kolumnę dehydratacyjną, pracującą pod zmniejszonym ciśnieniem (0,1–15 mm Hg) w temperaturze 180–300°C.

Tworzący się w reakcji dehydratacji N-winylo-

karbazol oraz wodę w postaci par odprowadza się z górnej części kolumny, natomiast nieprzereagowany N-(β -hydroksyetylo)-karbazol spływa wraz ze smolistymi zanieczyszczeniami w dół kolumny i może być poddawany regeneracji i zwracany do procesu. Wydzielającą się w reakcji wodą usuwa się z produktu reakcji na drodze wymrażania lub przez zastosowanie procesów sorpcyjnych.

Wydajność procesu wynosi 80–86%, wydajności teoretycznej. Otrzymany produkt po jednokrotnym przekrystalizowaniu z metanolu topi się w temperaturze 64°C i zawiera powyżej 99% monomeru, który można poddać polimeryzacji zarówno za pomocą katalizatorów o charakterze jonowym jak i o charakterze rodnikowym.

Sposób według wynalazku umożliwia wykorzystanie do syntezy N-winylokarbazolu produktów technicznych o zawartości karbazolu czystego już od 40% oraz karbazolanów pochodzących z oczyszczania antracenu przez stapianie z wodorotlenkami metali alkalicznych zamiast trudnego do otrzymania karbazolu oczyszczonego, eliminuje procesy ciśnieniowe oraz manipulacje za sprężonym acetylenem, a tym samym zwiększa bezpieczeństwo pracy, umożliwia prowadzenie wszystkich operacji i procesów jednostkowych w sposób ciągły bez wyodrębniania produktów pośrednich, zwłaszcza N-(β -hydroksyetylo)-karbazolu oraz powoduje zmniejszenie do minimum polimeryzacji termicznej N-winylokarbazolu poprzez ograniczenie czasu przebywania produktu w temperaturze podwyższonej podczas dehydratacji i destylacji, a tym samym zwiększenie jego wydajności.

Sposób według wynalazku wyjaśniają bliżej poniższe przykłady:

Przykład I. Do szklanego reaktora, zaopatrzonego w płaszcz wodny, termometr i mieszadło wprowadza się 300 ml dokładnie wysuszonego toluenu, 200 g 80% karbazolu, 10 g karbazolanu sodowo-potasowego i przy ciągłym mieszaniu dodaje porcjami w ciągu 30 minut 150 g 20% roztworu tlenku etylenu w toluenie. Po kilkunastu minutach następuje szybki wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej i wówczas włącza się obieg wody chłodzącej tak, aby temperatura wewnątrz reaktora nie przekroczyła 50°C.

Następnie do reaktora wprowadza się 54 g wody i miesza przez dalsze 10 minut. Po zatrzymaniu mieszadła i usunięciu warstwy wodnej, warstwę toluenową poddaje się destylacji z przegrzaną do temperatury 250°C parą wodną i destyluje do chwili aż z chłodnicy złączną kapie klarowne krople wody. W czasie destylacji temperatura w kolbie nie powinna przekraczać 300°C. Po oddzieleniu warstwy toluenowej i jej redestylacji otrzymujemy 270 ml zregenerowanego toluenu oraz około 45 g oleju zawierającego głównie antracen, fenantren i karbazol.

Pozostałość po destylacji z parą wodną (190–200 g) stanowiącą ciemnobrunatny olej, podgrzewa się do temperatury 80°C i kroplami wprowadza do zawierającej 30 g drobno sproszkowanego wodorotlenku potasu i ogrzanej do temperatury 250°C kolby zestawu do destylacji próżniowej pracującego pod próżnią 5 mm Hg.

Z zestawu tego górą, przez nasadkę dystrylacyjną odbiera się N-winylokarbazol i wodę, którą usuwa się za pomocą silikażelu, przed pompą próżniową. Otrzymuje się 166 g produktu, który topi się w temperaturze 62–63°C i zawiera 90–98% czystego manomeru. Po krystalizacji z metanolu produkt topi się w temperaturze 64°C i zawiera 99,0–99,5% czystego manomeru. Wydajność procesu 82% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 2500 g 60% karbazolu, oraz 500 g dokładnie sproszkowanego karbazolanu potasu wprowadza się porcjami do zaopatrzonego w mieszadło i termometr przepływowego szklanego reaktora, do którego doprowadzany jest od góry toluen, a od dołu toluenowy roztwór tlenu etylenu. Temperatura wewnątrz reaktora utrzymywana jest w granicach 35–45°C.

Z górnej części reaktora przez rurę przelewową odprowadza się toluenowy roztwór potasowego alkoholenu N-(β-hydroksyetylo)-karbazolu do umieszczonego kaskadowo mieszalnika, w którym w sposób półciągły prowadzi się hydrolizę alkoholenu do N-(β-hydroksyetylo)-karbazolu. Szybkości dozowania i odbioru reguluje się tak, aby otrzymać 30% roztwór N-(β-hydroksyetylo)-karbazolu przy stosunku wagowym, podawanego w jednostce czasu karbazolu do tlenu etylenu jak 50:11. 30% toluenowy roztwór N-(β-hydroksyetylo)-karbazolu podaje się na działającą w sposób ciągły kolumnę do destylacji (sekcja górna 2 półki, sekcja dolna 5 półek), do której doprowadza się od dołu przegrzaną do temperatury 250°C parę wodną.

Górą przez chłodnicę odbiera się toluen zamieszczony nieprzereagowanym karbazolem

i towarzyszącymi mu w technicznych produktach węglowodorami aromatycznymi, dołem przez zamknięcie syfonowe, ciekły N-(β-hydroksyetylo)-karbazol. Otrzymany N-(β-hydroksyetylo)-karbazol miesza się z nasyconym alkoholowym roztworem ługu, zawierającym 200 g wodorotlenku potasu i po odparowaniu alkoholu wprowadza do wypełnionej miedzianymi zwiwkami kolumny dehydratacyjnej, pracującej w temperaturze 250°C i pod ciśnieniem 5 mm Hg. Górą z kolumny odbiera się N-winylokarbazol i wodę, dołem do kolby nieprzereagowany N-(β-hydroksyetylo)-karbazol i katalizator dehydratacji. Otrzymuje się 1600–1800 g N-winylokarbazolu, który po przekrystalizowaniu z metanolu topi się w temperaturze 64°C i zawiera 99,0% czystego manomeru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania N-winylokarbazolu poprzez N-(β-hydroksyetylo)-karbazol jako produkt pośredni **znamienny tym**, że karbazol hydroksyalkuluje się bezpośrednio roztworem tlenu etylenu w obecności karbazolanów metali alkalicznych w ilości 1–20%, powstały alkohol N-(β-hydroksyetylo)-karbazolu poddaje się hydrolizie, a otrzymany N-(β-hydroksyetylo)-karbazol bezpośrednio poddaje się dehydratacji.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że dehydratację N-(β-hydroksyetylo)-karbazolu prowadzi się pod ciśnieniem 0,1–15 mm słupa Hg w obecności wodorotlenków metali alkalicznych w temperaturze 180–300°C.