

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

70772

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.06.1971 (P.149112)

Pierwszeństwo: 02.07.1970 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1976

MKP C07c 61/00
C07c 53/00

Int. Cl.² C07C 61/00
C07C 53/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Snam Progetti S.p. A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania kwasów karboksylowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasów karboksylowych. W szczególności wynalazek dotyczy sposobu uzyskiwania alifatycznych i cykloalifatycznych kwasów karboksylowych, stosując jako substancje wyjściowe związki organiczne zawierające w cząsteczce oprócz grupy karboksylowej również (ewentualnie przy obecności innych grup) grupę sulfonową.

Wiadomo, że kwasy alifatyczne i cykloalifatyczne posiadające jednocześnie sulfonową grupę funkcyjną odporne są na zwykłe oddziaływania chemiczne. Tak jest, na przykład w przypadku kwasów sulfoalkanokarboksylowych.

Nie jest znany sposób wytworzenia kwasów karboksylowych przez usunięcie grupy sulfonowej z wymienionych kwasów dwufunkcyjnych. Jedyna dostępna w literaturze sugestia dotyczy pirolizy soli sodowych aromatycznych lub alifatycznych kwasów sulfonowych. W tym sposobie otrzymuje się różne produkty reakcji, które nie mają praktycznego zastosowania, ponieważ w wyniku reakcji powstają produkty krakowania termicznego takie, jak olefiny, węglowodory nasycone i różne nienasycone, dwutlenek siarki, merkaptany, siarczki itp. Nieoczekiwanie stwierdzono, że można w prosty i ekonomiczny sposób usuwać sulfonową grupę funkcyjną z kwasów α -karboksylsulfonowych, otrzymując w ten sposób organiczne kwasy karboksylowe.

Sposób według niniejszego wynalazku polega na wytwarzaniu związków metali ze wspomnianymi kwasami sulfokarboksylowymi, a następnie poddaniu ich pirolizie, lub też na wytwarzaniu kwasów sulfokarboksylowych lub ich soli i następnie poddawaniu ich pirolizie.

Efekt prowadzenia sposobu według wynalazku jest zaskakujący, gdyż w omawianym sposobie postępowania należałoby oczekiwać powstawania bardzo różnorodnych produktów. Na przykład, w przypadku kwasów alkanokarboksylowych jest całkiem prawdopodobne powstawanie pierścieniowych związków karbonylowych lub powstawanie wielu różnorodnych produktów. Z drugiej strony nie wszystkie związki metali wykorzystane do wytworzenia soli wyjściowego związku są użyteczne w sensie niniejszego wynalazku i w każdym przypadku powinny być dobierane zależnie odżądanego produktu.

W korzystnej odmianie sposobu według wynalazku wodorotlenek metalu alkalicznego, a zwłaszcza wodorotlenek sodu, wykorzystuje się do wytworzenia soli kwasu sulfokarboksylowego. Zgodnie z inną odmianą stosuje się zasady w ilościach takich aby powstała sól zawierająca jeden jon metalu.

Gdy omawiane związki poddaje się pirolizie, to wówczas powstają kwasy karboksylowe nie zawierające grupy sulfonowej. Przez odpowiedni dobór zasady użytej do wytworzenia soli, dobór stosunku zasady do kwasu i dobór ogólnych warunków prowadzenia pirolizy, można korzystnie zmieniać selektywność reakcji w celu uzyskania w przeważającej ilości odpowiedniego kwasu. Reakcja ta w każdym przypadku przebiega z dobrą wydajnością.

W sposobie według wynalazku można otrzymać nasycone i różnorodnie nienasycone kwasy karboksylowe, a w przypadku użycia wyjściowych związków o budowie pierścieniowej możliwe jest uzyskanie kwasów aromatycznych. Wykorzystanie sposobu według wynalazku w połączeniu ze znanymi sposobami sulfonowania i karboksylowania pozwala otrzymać szczególnie ważne związki, stosując jako związki wyjściowe dowolne węglowodory. Na przykład, wychodząc z węglowodoru, otrzymuje się w wyniku sulfonowania i karboksylowania kwas sulfokarboksylowy a ten następnie sposobem według wynalazku przeprowadza się w kwas nienasycony. Jeśli przedstawiony przykład nie daje pełnej ilustracji przedmiotu wynalazku, to wskazuje on w jakim zakresie omawiana reakcja stanowi ogólnie sposób wytwarzania poszczególnych związków ponadto reakcja ta daje wiele korzyści w przypadkach, gdy inne metody wykazują wady.

Sposobem według wynalazku wytwarza się np. kwas metakrylowy z kwasu izomasłowego i kwas akrylowy z kwasu propionowego. Innym zastosowaniem sposobu według wynalazku jest wydzielanie różnych produktów, np. w przypadku poddawania kwasów karboksylowych działaniu środków sulfonujących. Ponadto sposób według wynalazku wykorzystuje się w cyklu produkcyjnym detergentów. Wiadomo, że np. przy wytwarzaniu kaprolaktamu występują wyżej wymienione warunki. Przy produkcji kaprolaktamu z kwasów organicznych, takich jak kwasy cykliczne, jako produkty reakcji otrzymuje się kwasy sulfokarboksylowe. Typowym przykładem jest kwas sulfocykloheksanokarboksylowy. Poddając ten kwas reakcji sposobem według wynalazku otrzymuje się mieszaninę kwasów cykloheksanokarboksylowego, cyklohekseno-1-karboksylowego i benzoowego, przy czym ich wzajemne stosunki molowe wskazują na możliwość uzyskania w takich przypadkach kwasów nasyconych i nienasyconych, a także w mniejszych ilościach mieszaninę kwasów aromatycznych. Sumaryczna wydajność tych kwasów wynosi 93–97%. Wyniki uzyskiwane sposobem według wynalazku są korzystne w aspekcie łatwości zwracania produktów reakcji do etapu uwodornienia.

Dlatego też sposób według wynalazku polega zasadniczo na wytworzeniu soli jednometalicznej, najkorzystniej jednosodowej soli omawianego kwasu α -sulfokarboksylowego i następnie poddaniu tej soli ogrzewaniu, jednocześnie zbierając kondensujące produkty, niekondensujące gazy i w końcu wydzielając żądane produkty.

Temperatura do jakiej ogrzewa się sól wynosi najkorzystniej 300–600°C. Do innych korzystnych warunków prowadzenia pirolizy należą normalne ciśnienie atmosferyczne i brak tlenu cząsteczkowego. Oczywiście jeśli dysponuje się przekształconym już w sól kwasem sulfokarboksylowym, lecz o postaci nieprzydatnej do wykorzystania zgodnie z wynalazkiem, to kwas ten można przekształcić w wymieniony powyżej typ związku, a następnie poddać pirolizie. Dając się pirolizować w sposób będący przedmiotem wynalazku kwasy stanowią związki o wzorze przedstawionym na rysunku 1, w którym R i R₁ oznaczają atom wodoru lub nasycony albo nienasycony rodnik alifatyczny zawierający 1–12 atomów węgla, lub też pierścieniowy rodnik węglowodorowy ewentualnie podstawiony, zawierający do 12 atomów węgla, lub podstawiony bądź nie podstawiony rodnik aromatyczny zawierający do 12 atomów węgla. Rodniki R i R₁ mogą również łącznie stanowić pierścień nasycony lub nienasycony. Pirolizie poddaje się zasadniczo związek w postaci ciała stałego rozpuszczony lub znajdujący się w zawiesinie. Poniżej podane przykłady ilustrują przedmiot wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Sposób według wynalazku polega na ogrzewaniu w stanie stałym soli kwasów sulfokarboksylowych do temperatury wynoszącej 300–600°C, zbieraniu kondensujących produktów i niekondensujących gazów oraz wykrywaniu i ilościowym oznaczaniu końcowych produktów reakcji. W niżej przytoczonych przykładach wskazano drugi etap procesu, dotyczący pirolizy.

Przykład I. Sól dwusodową kwasu sulfocykloheksanokarboksylowego poddano pirolizie. W tablicy 1 przytoczono średnie wyniki z dwóch testów. Z przedstawionych danych nie wnikając w mechanizm reakcji wynika, że pomijając różnice w nadmiarze sodu, produkty reakcji są różne. Przeważają w tym przypadku procesy odwodornienia i procesy utleniania-redukcji, zaś jedynymi użytecznymi produktami reakcji, otrzymywanymi zresztą z małą wydajnością, są cykloheksen i tiofenol. Identyfikację i ilościowe oznaczanie produktów reakcji wykonywano metodą chromatograficzną. Nie wszystkie produkty zidentyfikowano, poświęcając głównie uwagę związkom występującym w większych ilościach. Przedstawione wyniki uważać należy za orientacyjne.

B) Piroliza jednosodowej soli kwasu sulfocykloheksanokarboksylowego. Piroliza jednosodowej soli dała zaskakujące wyniki pod względem selektywności reakcji i jednorodności uzyskanych produktów. Sól jednosodową poddano analizie, która wykazała brak wody krystalizacyjnej. Badania widmowe w podczerwieni wykazały, że grupy sulfonowe wytworzyły sól, zaś grupy karboksylowe zostały całkowicie wolne. Taki stan rzeczy wynika z różnic w wartościach pK obu tych grup kwasowych. Różniczkowa analiza termiczna wykazała endoter-

miczne przejście z maksimum przy temperaturze 338°C, zaś odpowiednia wartość ΔH wyniosła 94 kcal/kg.

Związek poddano pirolizie w atmosferze obojętnej w temperaturze od 330 do 350°C. Ciekłe i gazowe produkty reakcji zebrano i poddano analizie ilościowej. Gaz składał się zasadniczo z dwutlenku siarki ze śladami tlenu i dwutlenku węgla. Ciekłe produkty pirolizy składały się z trzech kwasów: cykloheksanokarboksylowego, cyklohekseno-1-karboksylowego i benzoowego w przybliżonych stosunkach molowych jak 7,5:1,5:0,3.

W tablicy 2 przedstawiono bilans materiałowy i charakterystykę produktów reakcji odniesione do 1 kg surowca. Wyniki te są rzeczywiście interesujące z uwagi na możliwość zwracania produktów reakcji do etapu uwodornienia w cyklu produkcyjnym. Produkty reakcji oznaczano metodami spektrofotometrii, chromatografii gazowej i mikroanalizy. Badania spektrofotometryczne w podczerwieni i widmo magnetycznego rezonansu jądrowego surowej mieszaniny poreakcyjnej wykazały, że głównym produktem reakcji jest kwas cykloheksanokarboksylowy. Analiza chromatograficzna wykazała obecność trzech pików, których intensywność odpowiadała podanemu wyżej stosunkowi molowemu; spektrometria potwierdziła obecność kwasu cyklohekseno-1-karboksylowego i kwasu benzoowego, przez porównanie z tymi dwoma widmami widm czystych związków.

Identyfikację kwasu cyklohekseno-1-karboksylowego przeprowadzono przez porównanie w spektrometrze masowym z produktem uzyskanym w wyniku syntezy opisanej w literaturze (Chem. Ber., 93, 545 (1960)). Oznaczenia ilościowe produktów reakcji wykonano metodami analizy klasycznej i chromatograficznej. Acydymetryczne oznaczenie mieszaniny reakcyjnej dało zgodność z kwasowością odpowiadającą sumarycznej wydajności reakcji wynoszącej 90–95%. Analizie metodą chromatografii gazowej poddano zarówno mieszaninę wolnych kwasów, jak i ich estrów metylowych, otrzymanych w wyniku estryfikacji za pomocą dwuazometanu (wypełnienie kolumny EAS 20% długość kolumny 2,40 m, temperatura 155°C, przepływ 3,6 l/godz.), temperatura odparownika 280°C). Dwutlenek siarki rozpuszczony w mieszaninie reakcyjnej oznaczono metodą jodometryczną. Stałą pozostałość stanowił zasadniczo siarczan sodu.

Gazowe produkty reakcji oznaczano metodą chromatograficzną stosując kolumnę z 30% fosforanu trójkretylu (długość 4 m, temperatura 25°C, przepływ 2,7 l/godz.). Zawartość dwutlenku siarki w gazach potwierdzono ponadto metodą jodometryczną.

C) Piroliza soli jednosodowej wychodząc z soli dwusodowej. Sól jednosodową kwasu 1-sulfocykloheksanokarboksylowego otrzymano w wyniku zakwaszenia soli dwusodowej kwasem chlorowodorowym, kontrolując metodą spektrometrii w podczerwieni zanikanie pasma grup COO^- przy odparowywaniu do sucha części roztworu. Końcowe widmo produktu nie różniło się od widma produktu syntezy bezpośredniej. Poddając otrzymany związek pirolizie uzyskano takie same wyniki, jak przedstawione w tablicy 2.

Przykład II. Piroliza soli sodowej kwasu 2-sulfopropanokarboksylowego-2. 1,96 g soli sodowej kwasu 2-sulfopropanokarboksylowego-2 ogrzewano w piecu w atmosferze obojętnej do temperatury 350°C. Otrzymano 0,87 g żółto zabarwionej cieczy, którą był kwas izomasłowy zawierający 20% kwasu metakrylowego. Stałą pozostałość (0,79 g) stanowił siarczan sodu, zaś gazy składały się z SO_2 ze śladami CO i CO_2 . Molowa wydajność kwasów organicznych wynosiła 95%.

Tablica 1 przedstawia zestawienie danych dotyczących pirolizy soli dwusodowej kwasu-1-sulfocykloheksanokarboksylowego w temperaturze 580°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Dane odnoszą się do 1 kg soli dwusodowej.

Tablica 1

Test stechiometryczny z NaOH

Gazy niekondensujące	137,8 g
produkty kondensujące	320,0 g
stała pozostałość	542,2 g

razem 1000,0

Gazy	
dwutlenek węgla	89,3 g
tlenek węgla	2,0 g
metan	brak
siarkowodor	43,6 g
wodór	0,4 g
tlen	2,5 g

razem 137,8 g

Produkty kondensujące	
Cykloheksan	1,0 g
Cykloheksen	93,6 g
benzen	24,4 g
toluen	7,3 g
woda	85,2 g
tiofenol	78,6 g
cykloheksanon	brak
związki niezidentyfikowane	29,9 g

razem 320,0 g

Stała pozostałość	
węglan sodu	371,1
siarczyn sodu	20,9 g
siarczan sodu	32,7 g
siarczek sodu	63,8 g
węgiel	53,7 g

razem 542,2 g

Tablica 2, przedstawia zestawienie danych dotyczących pirolizy soli jednosodowej kwasu 1-sulfocykloheksano-karboksylogowego w temperaturze 350°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Dane odnoszą się do 1 kg surowca.

Tablica 2

Produkty ogólne	
niekondensujące gazy	97 g
oddestylowana ciecz	554 g
stała pozostałość	349 g

razem 1000 g

Niekondensujące gazy	
dwutlenek siarki ★)	91 g
dwutlenek węgla	1 g
tlenek węgla	ślady
straty	5 g

razem 97 g

Stała pozostałość	
siarczan sodu ★)	309 g
C _x H _y	19 g
produkty niezidentyfikowane	21 g

razem 349 g

Oddestylowana ciecz	
Charakterystyka ogólna:	
kwasowość całkowita	7,67 mval/g
kwasowość organiczna	7,26 mval/g
zawartość węgla	66,36%
zawartość wodoru	9,00%

Skład:

benzen	5 g
cykloheksen	6 g
cykloheksanen	7 g
woda	3 g
dwutlenek siarki ★)	7 g
kwas cykloheksanokarboksylowy	416 g
kwas cykloheksenokarboksylowy	81 g
kwas benzoesowy	16 g
produkty niezidentyfikowane	13 g

razem 554 g

Ogólna charakterystyka procesu

Początkowa liczba moli soli jednosodowej	4,347
Liczba moli kwasu cykloheksanokarboksylowego	3,250
Liczba moli kwasu cykloheksenokarboksylowego	0,642
Liczba moli kwasu benzoesowego	0,131
Summaryczna liczba moli oddestylowanych kwasów	4,023
wydajność molowa	92,5%

(★ Bilans siarki wynosi około 90%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasów karboksylowych z kwasów sulfokarboksylowych, znamienny tym, że kwasy sulfokarboksylowe poddaje się reakcji z zasadowym związkiem metalu a następnie uzyskane produkty poddaje się pirolizie i wydziela z mieszaniny reakcyjnej kwasy karboksylowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się kwas sulfokarboksylowy o wzorze przedstawionym na rysunku w którym R i R₁ oznaczają atomy wodoru, lub nasycone bądź nienasycone rodniki węglowodorowe alifatyczne zawierające 1–12 atomów węgla, lub proste bądź podstawione pierścieniowe rodniki węglowodorowe zawierające do 12 atomów węgla, lub podstawione bądź niepodstawione aromatyczne rodniki węglowodorowe zawierające do 12 atomów węgla, lub też oba rodniki R i R₁ mogą stanowić pierścień nasycony lub nienasycony.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako zasadowy związek służący do wytworzenia soli kwasu sulfokarboksylowego stosuje się wodorotlenek metalu alkalicznego.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako zasadowy związek stosuje się wodorotlenek sodu.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że wodorotlenek sodu stosuje się w ilości odpowiadającej do wytworzenia soli jednosodowej.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że związkiem poddawany pirolizie jest jednometaliczna sól wybranego kwasu.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że pirolizę prowadzi się w temperaturze powyżej 300°C.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako wyjściowy kwas sulfokarboksylowy stosuje się kwas sulfopropanokarboksylowy.

9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako wyjściowy kwas sulfokarboksylowy stosuje się kwas sulfocykloheksanokarboksylowy.

70 772

