



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 14.II.1963 (P 100 752)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 31.VII.1965

Kl. 12 o, 19/01

MKP

UKD

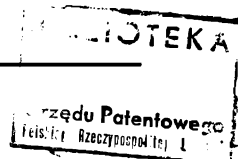
604d

1106

Twórca wynalazku: mgr inż. Marian Słoń

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania tlenku butadienu (3,4-epoksy-1-butenu)
przez utlenianie butadienu kwasem nadoctowym



1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania z większą niż dotychczas znaną wydajnością chemicznie czystego tlenku butadienu (3,4-epoksy-1-butenu) przez utlenianie butadienu kwasem nadoctowym.

Tlenek butadienu można otrzymywać z chlorohydryny butadienu przez odciążenie chlorowodoru. Jednak otrzymanie chlorohydryny przez chlorowanie butadienu jest bardzo uciążliwe ze względu na wielokierunkowość tej reakcji i małą jej wydajność.

Z tego względu jedyną metodą stosowaną tylko w skali laboratoryjnej jest otrzymywanie tlenku butadienu przez utlenianie butadienu nadkwasami organicznymi jak np. kwasem nadbenzoesowym, nadmrówkowym oraz nadoctowym, z którym butadien reaguje w myśl schematu 1 przedstawionego na rysunku.

Metodą tą nie uzyskiwano dotychczas większej wydajności niż 56%, a to ze względu na zachodzące w czasie syntezy dotychczas bliżej nie zbadane reakcje uboczne, prowadzące do rozkładu powstającego tlenku butadienu.

Według A. H. Pudowika i B. F. Iwanowa (Żurnal Obszecznej Chimii 26, 2771, 1956) reakcję utleniania butadienu kwasem nadoctowym prowadzi się w środowisku bezwodnego eteru i stężonego 90%-owego kwasu octowego, w temperaturze pokojowej przez okres około 2 tygodni, przy czym wydajność wynosi 55% teorii. Froctick (Journ. Am.

2

Chem. Soc. 81, 3350, 1959), który prowadził tę reakcję w środowisku octanu etylu w temperaturze 30°C, uzyskał wydajność 56%.

Niezależnie od trudności występujących w procesie utleniania butadienu nadkwasem organicznym, dodatkowe obniżenie wydajności występuje przy wyodrębnianiu i oczyszczaniu powstałego w czasie syntezy tlenku butadienu. Przyczyną tego jest łatwość reagowania i rozrywania się pierścienia epoksydowego w obecności kwasów, wody i wielu związków o charakterze kwaśnym bądź zasadowym. Reakcja tlenku butadienu z wodą lub kwasem octowym z wytworzeniem glikoli jest przedstawiona na schemacie II i III. Szybkość tych reakcji wzrasta ze wzrostem temperatury i w temperaturach 50° — 60°C jest już bardzo duża; straty tlenku butadienu osiągają 50%.

Straty w wydajności tlenku butadienu są szczególnie duże przy jego rektyfikacji w obecności octanu etylu, który w czasie destylacji tworzy azeotropy z tlenkiem butadienu.

Próby zastosowania destylacji ekstrakcyjnej z takim rozpuszczalnikiem jak etylobenzen i dwuchloroetylen również nie dały dobrych rezultatów. Dodatkową trudność stanowi uzyskanie chemicznie czystego tlenku butadienu w przypadku stosowania roztworów butadienu w łatwoprzegrzewalnych rozpuszczalnikach.

Oddzielenie kwasu octowego z mieszaniny po reakcyjnej przez wymywanie wodą lub zalkalizo-

waną solanką również nie daje dobrych wyników na skutek dużych strat tlenu butadienu spowodowanych jego znaczną rozpuszczalnością w wodzie. Straty te po jednorazowym wymyciu solanką wynoszą 13 — 15%. Obecnie okazało się, że o ile reakcję utleniania butadienu kwasem nad-

octowym prowadzi się według wynalazku w środowisku rozpuszczalnika wrzącego w temperaturze od około 120 do 130°C, korzystnie w obecności octanu butylu, w temperaturze 25—30°C oraz w nieobecności występującego w kwasie nadoctowym wolnego kwasu siarkowego, który przeprowadza się w siarczan sodu przez dodanie stechiometrycznej ilości bezwodnego octanu sodu, a następnie po zakończeniu reakcji utleniania zobojętni się kwas octowy węglanem sodowym lub magnezowym i oddestyluje pod zmniejszonym ciśnieniem 60—80 mm Hg surowy tlenek butadienu, który następnie oczyszcza się przez destylację pod normalnym ciśnieniem na wysokosprawnej kolumnie, wówczas otrzymuje się chemicznie czysty tlenek butadienu z wydajnością powyżej 70%.

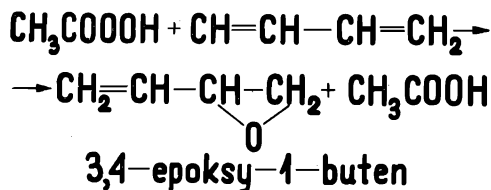
Przykład. Do 1780 g roztworu butadienu w octanie butylu, zawierającego 356 g butadienu wkrapla się powoli przy mieszaniu i chłodzeniu 1255 g około 37%-owego roztworu kwasu nadoctowego w kwasie octowym, wolnego od nadtlenu, zawierającego 461 g 100%-owego kwasu nadoctowego oraz 18 g bezwodnego octanu sodowego tak, aby temperatura reakcji nie przekroczyła 35°C. Ulatniające się z reaktora pary, zawierające głównie butadien chwyta się w wymrażalnikach chłodzonych stałym dwutlenkiem węgla. Po wkropleniu kwasu nadoctowego, co trwa około 4 godzin, zawartość reaktora miesza się jeszcze 2 godziny, po czym zatrzymuje się mieszało i roztwór pozostawia się do dnia następnego. Koniec reakcji określa brak zabarwienia roztworu przy zadaniu jodkiem potasu. Roztwór po reakcji zawiera około 13,7% tlenu butadienu oznaczonego za pomocą roztworu HCl w pirydynie. Odpowiada to zawartości 415 g tlenu butadienu, co stanowi 98,8% wydajności teoretycznej.

W wymrażalniku zbiera się około 30 g butadienu. Do roztworu poreakcyjnego dodaje się następnie 1120 g węglanu sodowego wyliczonego na podstawie oznaczenia liczby kwasowej. Ilość ta potrzebna jest do całkowitego związania kwasu octowego. Następnie odpędza się pod ciśnieniem około 60 mm Hg dwie frakcje, pierwszą wrzącą poniżej 50°C i drugą wrzącą w granicach temperatury 50 — 70°C. Frakcję drugą destyluje się na kolumnie o sprawności co najmniej półek teoretycz-

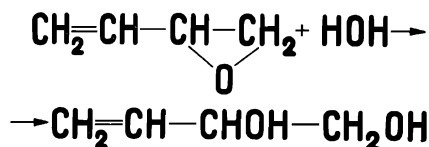
nych. W temperaturze 67,8°C destyluje czysty tlenek butadienu (3,4-epoksy-1-buten) w ilości około 315 g, co stanowi około 75% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

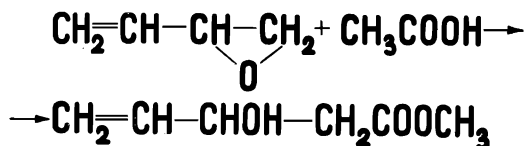
Sposób otrzymywania tlenu butadienu/3,4-epoksy-butenu/ przez utlenianie butadienu kwasem nadoctowym, **znamienny tym**, że reakcję utleniania butadienu prowadzi się kwasem nadoctowym, uwolnionym od kwasu siarkowego w środowisku rozpuszczalnika wrzącego w temperaturze od około 120° do 130°C, w temperaturze 25—30°C, a następnie po zakończeniu reakcji utleniania kwas octowy zobojętnia się węglanem sodowym lub magnezowym i oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem 60—80 mm Hg surowy tlenek butadienu, który następnie oczyszcza się przez destylację pod normalnym ciśnieniem.



Schemat I



Schemat II



Schemat III

Dokonano jednej poprawki