



Patent dodatkowy
do patentu 52 907

Zgłoszono: 29. II. 1964 (P 113 844)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 12. VI. 1967

Kl. 12 o, 21

MKP ~~07f~~
004c 69/54

UKD

Właściciel patentu: Lonza A. G. Gampel (Szwajcaria)

Sposób otrzymywania estrów kwasu akrylowego

1

Według patentu głównego Nr 52907 sposób otrzymywania estrów kwasu akrylowego polega na dekarboksylacji soli jednomiedziowej półestru 1,2-etyleno-dwukarboksylowego w obecności związków zawierających trzeciorzędowy azot w pierścieniu typu pirydyny, w zakresie temperatur 160—290°C.

Stwierdzono, że można również jako sole półestru kwasu 1,2-etyleno-dwukarboksylowego stosować sole miedzi jednowartościowej, które na 1 mol półestru zawierają jeden atom miedzi.

Jako związki wyjściowe do otrzymywania soli półestru kwasu 1,2-etylenodwukarboksylowego z miedzią można stosować na przykład półestry kwasu maleinowego o 1—4 atomach węgla w reszcie alkoholu alifatycznego, monoester kwasu maleinowego i pierwszorzędowych lub drugorzędowych alkoholi o 4—10 atomach węgla, jednocykloheksyloester kwasu maleinowego, jednobenzylester kwasu maleinowego lub odpowiednie półestry kwasu fumarowego. Dekarboksylacji poddaje się sole wytworzone ze związków miedzi i półestrów kwasu 1,2-etylenodwukarboksylowego przed reakcją dekarboksylacji lub podczas tej reakcji.

Jako związki miedzi jednowartościowej stosuje się na ogół tlenek miedzi jednowartościowej, zasadowy węglan miedziawy, siarczki miedziawy, acetylooctan miedziawy.

Jeżeli sól powstaje „in situ” podczas reakcji, należy tak regulować dopływ półestru do środ-

2

wiska reakcji, aby związek miedzi znajdował się w nadmiarze na przykład 0,1—10% w odniesieniu do półestru znajdującego się w środowisku reakcji.

5 Według wynalazku reakcję prowadzi się w obecności związków typu pirydyny z trzeciorzędowym azotem w pierścieniu w ilości korzystnie 10% molarowych w odniesieniu do półestru.

10 Reakcję można przyspieszyć dodając do środowiska reakcji związki posiadające w wodzie odczyn alkaliczny na przykład NaOH, CaCO₃.

Sposób według wynalazku prowadzi się w temperaturze 160—290°C. Poniżej dolnej granicy temperatur reakcja przebiega zbyt wolno, powyżej 15 górnej granicy następuje rozkład półestru kwasu 1,2-etylenodwukarboksylowego i tlenowych związków miedzi.

Sposobem według wynalazku reakcję prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika mieszającego się z zastosowanym związkiem zawierającym trzeciorzędowy atom azotu w pierścieniu 20 typu pirydyny. Jako rozpuszczalniki tego typu nadają się wysokowrzące estry, ketony, etery i trzeciorzędowe aminy, polisiloksan, oleje aromatyczne, mieszanina dwufenylu i tlenku dwufenylu, dwueter cztero- zwłaszcza sześć- etyleno- 25 glikolu.

Aby przeciwdziałać możliwemu w warunkach reakcji rozkładowi półestru na bezwodnik i alkohol, 30 celowe jest prowadzenie reakcji przy 4- 5-krot-

nym molowo nadmiarze alkoholu w stosunku do tworzącego się estru kwasu akrylowego.

Jeżeli pracuje się w obecności alkoholu lub estrów, celowe jest stosowanie takich, które odpowiadają związkom pólestrów, zwłaszcza tworzącemu się estrowi kwasu akrylowego. Można oczywiście przy zastosowaniu innych rozpuszczalników, niż alkohole lub estry, wprowadzać dodatkowo alkohole lub estry otrzymując mieszaniny rozpuszczalników. Korzystne jest stosowanie inhibitorów polimeryzacji nieciekłych lub ciekłych w warunkach reakcji, np. hydrochinon, pirokatechina, indulina, błękit metylenowy, eter hydrochinonu lub fenotiazyna pojedynczo lub w mieszanie.

Przebieg reakcji przykładowo przedstawiony jest na rysunku.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w następujących przykładach.

Przykład I. Do czteroszyjnej kolby na 500 ml zaopatrzonej w głęboko zanurzony wkraplacz, termometr oraz przyłączoną z boku kolumnę wysokości 20 cm z wypełnieniem, która to kolumna połączona jest ze zwykłą aparaturą destylacyjną, wprowadza się 180 g chinoliny, 14,3 g Cu_2O (0,1 mola) i 1 g induliny jako inhibitora polimeryzacji. Ogrzewa się do temperatury 220°C podczas mieszania i z wkraplacza wprowadza do kąpieli roztwór 1 mola maleinianu metylu w 5 molach metanolu z prędkością 0,19 mola maleinianu na godzinę.

Przez kolumnę destyluje w stałym strumieniu CO_2 przy temperaturze 59°C , mieszanina estru metylowego kwasu akrylowego i metanolu. Po wprowadzeniu 0,57 mola maleinianu (5-krotna ilość w stosunku do CO_2) reakcję przerywa się. Reakcja wyliczona na podstawie ilości zaabsorbowanego CO_2 — 23,8 g, zachodzi w 95% wartości teoretycznej. Destylat zawiera 40,9 g estru metylowego kwasu akrylowego, co odpowiada 83,4% wydajności.

Przy podwyższeniu ilości Cu_2O szybkość dekarboksylacji jeszcze wzrasta, a wydajność akrylanu wynosi powyżej 95% wydajności teoretycznej. Przy obniżeniu ilości Cu_2O do 7,15 g (0,05 mola) i wprowadzeniu 7,5-krotnej ilości (0,375 mola) roztworu maleinianu metylu i przy takiej samej szybkości doprowadzania stwierdzono, że reakcja następuje w 87,5% wartości teoretycznej, zaś wydajność wydzielonego akrylanu wynosi powyżej 75% wydajności teoretycznej. Przy wszystkich próbach można było odzyskiwać wprowadzony Cu_2O w niezmienionej postaci.

Przykład II. Do aparatury opisanej w przykładzie I w takich samych warunkach reakcji wprowadza się roztwór 0,55 mola maleinianu etylu (5,5-krotna ilość w stosunku do Cu_2O) w 2,75 mola alkoholu etylowego. Przy 93,7% przemiany teoretycznej wyosobniono ester etylowy kwasu akrylowego z wydajnością 84,75%. Wprowadzony Cu_2O odzyskano w niezmienionej postaci.

Przykład III. Zastosowano aparaturę opisaną w przykładzie I z tą różnicą, że pojemność kolby wynosi 1 litr, zaś wysokość kolumny 35 cm. Wprowadzono 250 g chinoliny, 14,3 g Cu_2O (0,1 mola), 0,56 g KOH (0,01 mola) oraz 2 g induliny i 1 g pirokatechiny jako inhibitory polimeryzacji. Podczas mieszania ogrzewano do temperatury 223°C . Na początku i pod koniec reakcji dodawano po 35 g alkoholu n-butyłowego. Dekarboksylowano roztwór 1 mola maleinianu butylu w 4 molach butanolu, czyli 10-krotną ilość mola w stosunku do Cu_2O (0,1 mola). Szybkość doprowadzania wynosiła 0,45 mola maleinianu na godzinę. Podczas reakcji butanolowy roztwór akrylanu butylu odprowadzano pod niewielkim podciśnieniem. Destylat zawierał 119,5 g estru butylowego kwasu akrylowego, co odpowiada 93,5% wydajności teoretycznej. Nie stwierdzono obecności produktów utleniania (butanal) w destylacie, odzyskano więc Cu_2O w niezmienionej postaci.

Przykład IV. Podczas dekarboksylacji roztworu 0,228 mola maleinianu metylowego w 1,14 mola metanolu, stosując 14,3 g zawiesiny Cu_2O w 171,7 g dwumetyloformamidu i 8,3 g pirydyny w temperaturze 150°C reakcja zachodzi w ściśle 35% a wydajność wydzielonego akrylanu wynosi 34,7% zmniejszając szybkość reakcji można zwiększyć wydajność.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania estrów kwasu akrylowego na drodze dekarboksylacji soli pólestru kwasu 1,2-etylenodwukarboksylowego z miedzią w temperaturze $160\text{--}290^\circ\text{C}$ w obecności związków zawierających atom trzeciorzędowego azotu w pierścieniu typu pirydyny według patentu Nr 52 907 **znamienny tym**, że jako sól pólestru kwasu 1,2-etylenodwukarboksylowego stosuje się sól miedzi jednowartościowej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności obojętnego rozpuszczalnika mieszającego się ze stosowanymi w reakcji związkami zawierającymi atom trzeciorzędowego azotu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności alkoholowych komponentów pólestru.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności inhibitorów polimeryzacji nie lotnych w warunkach reakcji.
5. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności inhibitorów polimeryzacji lotnych w warunkach reakcji.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności związków posiadających w wodzie odczyn alkaliczny.

